

benachbarten Hydroxylgruppen sterisch an der Methylierung oder auch schon an der Salzbildung mit NaOH gehindert sind.

Dagegen würde eine Änderung der β -1.4-Verknüpfung in eine α -Bindung sich sofort röntgenographisch bemerkbar machen, da sich damit die Lage eines ganzen Ringes in der Kette wesentlich ändern würde: die Ketten würden dann auch nicht mehr annähernd ihre flache gestreckte Gestalt beibehalten, was mit den Äquatorreflexen nicht vereinbar ist.

Über die Endgruppen der Cellulose vermag die Röntgen-Analyse nichts auszusagen. Wir haben früher die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß die endständigen „Aldehyd“-Gruppen durch innere Anhydridbildung maskiert sind. Wir wollen heute darauf hinweisen, daß die entgegenlaufende Anordnung der Ketten mit der Annahme verträglich ist, daß die Ketten nicht offen sind, sondern je 2 Ketten einen großen Ring bilden, indem sie an den Enden der Krystallite miteinander glucosidisch verbunden sind.

Wenn auch die Verwertung röntgenographischer Daten zur Konstitutionsermittlung ihre Grenzen hat, so kann sie doch bei richtiger Handhabung auch für sie zu wesentlichen Ergebnissen führen. Es sei nur an die Aufstellung der heute gültigen Chitinformel¹⁹⁾, an den Ersatz der von chemischer Seite präsentierten *trans*-Formel des Kautschuks²⁰⁾ durch die *cis*-Formel und an die Geschichte der Aufklärung des Cholesterinskeletts erinnert.

56. Gustav Wanag: Direkte Umwandlung des Bis-indandions in Dioxynaphthacenchinon.

[Aus d. Synthet. Laborat. d. Universität Lettlands in Riga.]

(Eingegangen am 9. Januar 1937.)

Bis-indandion (III) stellt man gewöhnlich dar durch Einwirkung von Natriummethylat auf Äthin-diphthalid (I) nach S. Gabriel und E. Leupold¹⁾. Daneben entsteht in beträchtlichen Mengen auch „Iso-äthindiphthalid“ oder Dioxynaphthacenchinon (II). Gabriel und Leupold glauben, daß Dioxynaphthacenchinon aus Äthin-diphthalid entsteht; sie geben auch ein entsprechendes Reaktions-Schema (A). Dieser Ansicht stimmt H. Raudnitz zu²⁾. Nach Th. Posner und R. Hofmeister³⁾ kann Dioxynaphthacenchinon auch aus primär gebildetem Bis-indandion nach Schema B entstehen. Gegen diese Auffassung spricht aber die Tatsache, daß die direkte Umwandlung des fertigen Bis-indandions in Dioxynaphthacenchinon bisher nicht gelungen ist. Nun bemerkt vor kurzem Dufraisse in einer Arbeit, daß er diese Umwandlung verwirklicht hat⁴⁾.

¹⁹⁾ B. 61, 1963 [1928].

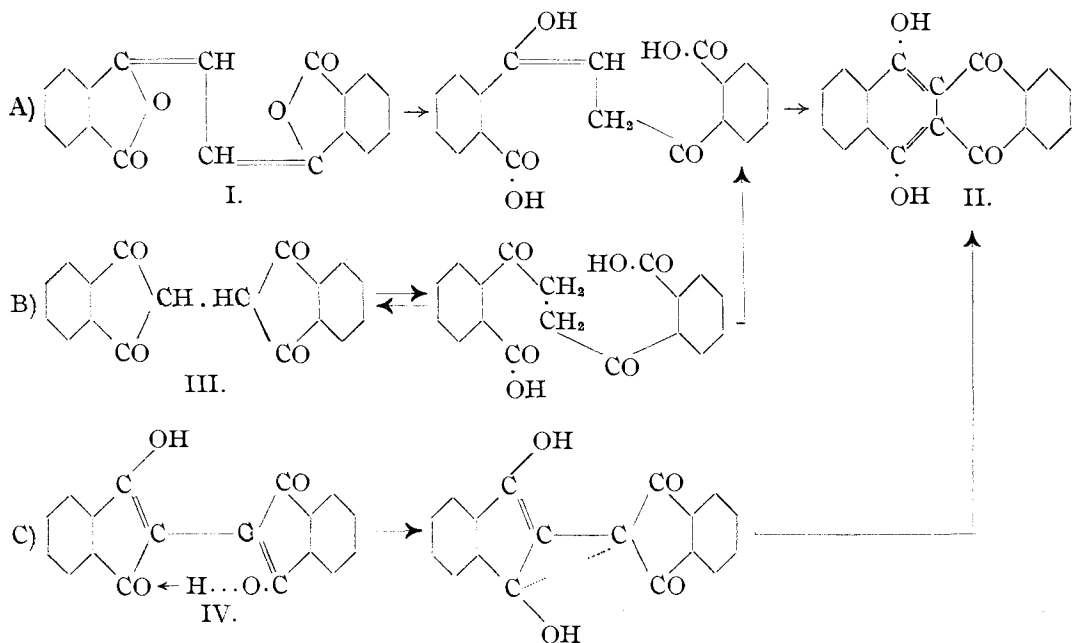
²⁰⁾ B. 61, 1939 [1928].

¹⁾ B. 31, 1272 [1898].

²⁾ B. 62, 509 [1929].

³⁾ Th. Posner u. R. Hofmeister, B. 59, 1829 [1926].

⁴⁾ Ch. Dufraisse, Bull. Soc. chim. France [5] 3, 1847 [1936]; die Fußn. ** lautet: „On a réalisé tout au moins le passage du bisdicétohydrindène à l'isoéthindiphthalyle d'abord indirectement (Gabriel et Leupold), puis directement (Ch. Dufraisse et R. Priou: expériences inédites).“



In meinen Arbeiten über Indandion und Bindon⁵⁾ habe ich schon vor längerer Zeit auch die Bis-indandion(Diphthaloyl-äthan)-Gruppe in den Kreis der Untersuchungen einbezogen. Unter anderem ist das von mir dargestellte Bis-bindonylen als das erste Derivat des noch unbekanntes Diphthaloyl-äthylens betrachtet worden⁶⁾. Da meine Arbeit über Bis-indandion noch nicht beendet ist, will ich, im Hinblick auf die Bemerkung von Dufraise, nur einige meiner Beobachtungen über die direkte Umwandlung von Bis-indandion in Dioxy-naphthacenchinon kurz mitteilen.

Bis-indandion löst sich leicht und vollständig in verdünnter Natronlauge, Natriumcarbonat und Ammoniak. Die beiden ersten Lösungen sind beständig und verändern sich auch in der Hitze nicht; dagegen tritt beim Kochen der ammoniakalischen Lösung Hydrolyse unter Abscheidung von Bis-indandion ein, das sich nunmehr in Ammoniak nur teilweise löst; der unlösliche Rückstand erwies sich als Dioxy-naphthacenchinon. Die Entstehung des letzteren könnte man entsprechend dem Posnerschen Schema B erklären³⁾, und zwar durch Anlagerung von Wasser an Bis-indandion unter Sprengung des Fünfferrings und Wiederabspaltung des angelagerten Wassers unter Bildung des Sechseringes. Doch glaube ich, daß man die Isomerisation auch anders erklären kann. Natriumhydroxyd, als starke Base, bildet das Natriumsalz der Enol-Form des Bis-indandions (IV), welche auch in der Hitze beständig ist; das Natrium ist also fest am Sauerstoff gebunden. Ammoniak dagegen, als schwache Base, lockert wohl das aktive Wasserstoffatom an seinem Platz am Kohlenstoff, bindet es aber

⁵⁾ W. M. Fischer u. G. Wanag, A. **489**, 97 [1931]; G. Wanag, A. **494**, 107 [1932]; B. **68**, 408 [1935]; **69**, 189, 1066 [1936]; G. Wanag u. U. Walbe, B. **69**, 1054 [1936] u. a.

⁶⁾ G. Wanag, A. **494**, 110 [1932].

nicht stabil an Sauerstoff; das Wasserstoff-Atom oscilliert sozusagen zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff. Unter solchen Bedingungen kann es auch von der Carbonylgruppe des anderen Fünfferringes angezogen werden, was eine Umlagerung zur Folge haben muß (Schema C).

Ist diese Annahme richtig, so müßte man auch in anderen schwach basischen Mitteln eine Umwandlung beobachten. In der Tat wandelte sich beim Kochen von Bis-indandion mit Natriumacetat-Lösung ein beträchtlicher Teil des Bis-indandions in Dioxy-naphthacenchinon um. Ein Beweis dafür, daß diese Umwandlung auch ohne Wasser-Anlagerung stattfinden kann, ist die Beobachtung, daß Bis-indandion auch in Pyridin-Lösung zu kleinem Teil in Dioxy-naphthacenchinon übergeht. Eine Wasser-Anlagerung in Pyridin ist aber nie beobachtet worden⁷⁾. In der Hitze allein ohne Einwirkung eines basischen Mittels findet keine Umwandlung statt, wie z. B. bei mehrstündigem Kochen von Bis-indandion in Nitrobenzol.

Beschreibung der Versuche.

(Gemeinsam mit Arnold Lode.)

Umwandlung in Ammoniak.

2 g Bis-indandion übergießt man mit 150 ccm Wasser und fügt 50 ccm 2-n. Ammoniak zu. Die filtrierte Lösung kocht man unter Rückfluß 6 bis 8 Stdn. Dann saugt man ab, schüttelt den Rückstand mit kaltem verd. Ammoniak und filtriert. Auf dem Filter bleibt eine rotbraune Substanz (0.45 g = 22.5% d. Th.) zurück, welche sich nicht in Ammoniak löst. In alkohol. Natriumhydroxyd löst sie sich mit violetter Farbe, in Eisessig etwas mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe; nach Zugabe von Borsäure tritt starke Fluorescenz auf; bei raschem Erhitzen gibt sie gelbgrüne Dämpfe und ein rotes Sublimat. Diese Eigenschaften sind für Dioxy-naphthacenchinon charakteristisch. Nach Umkrystallisieren aus Äthylbenzoat, Schmp. 349⁰ (Kupferblock). Nach Gabriel und Leupold¹⁾ dargestelltes Dioxy-naphthacenchinon schmolz bei 350⁰; seine Farbe war rein rot.

5.318 mg Sbst.: 14.636 mg CO₂, 1.656 mg H₂O.

C₁₈H₁₀O₄ (290.08). Ber. C 74.46, H 3.48. Gef. C 75.06, H 3.49.

Nimmt man in dem Versuch konz. Ammoniak statt verdünntes und fügt während des Kochens immer etwas konz. Ammoniak zu, so daß das Bis-indandion so gut wie vollständig in Lösung bleibt, so sind die Ausbeuten an Dioxy-naphthacenchinon viel geringer.

Umwandlung in Natriumacetat.

1 g Bis-indandion (völlig löslich in kaltem verd. Ammoniak) übergießt man mit 100 ccm 10-proz. Natriumacetat-Lösung und kocht unter Rückfluß 6—8 Stdn., wobei das Bis-indandion sich zum Teil in Natriumacetat löst. Dann saugt man ab und schüttelt den Rückstand mit kaltem verd. Ammoniak. Auf dem Filter bleiben 0.2 g (20% d. Th.) Dioxy-naphthacenchinon, das die oben beschriebenen Eigenschaften zeigt. Nach Umkrystallisieren aus Nitrobenzol: Schmp. 351⁰.

4.960 mg Sbst.: 13.600 mg CO₂, 1.580 mg H₂O.

C₁₈H₁₀O₄ (290.08). Ber. C 74.46, H 3.48. Gef. C 74.78, H 3.56.

⁷⁾ vergl. z. B. M. Jonescu, B. 60, 1229 [1927].

Aus dem Natriumacetat-Filtrat scheidet sich nach Zugabe von verd. Schwefelsäure Bis-indandion aus, in welchem auch Spuren von Dioxy-naphthacenchinon nachweisbar sind.

Umwandlung in Pyridin.

2 g scharf getrocknetes Bis-indandion (durch Auflösen in kaltem verd. Ammoniak und Ausfällen mit Schwefelsäure von Spuren des Dioxy-naphthacenchinons befreit) übergießt man mit 100 ccm Pyridin und kocht 6–8 Stdn., wobei völlige Lösung nicht eintritt. Nach Erkalten und Absaugen wird mit kaltem verd. Ammoniak wie vorher behandelt. Es bleibt etwa 0.1 g rotbrauner Rückstand, der die Eigenschaften des Dioxy-naphthacenchinons zeigt und nach Umkrystallisieren aus Äthylbenzoat bei 349° schmilzt.

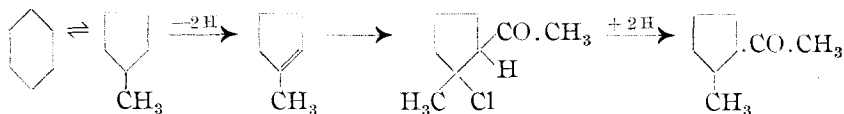
57. Costin D. Nenitzescu, Ecaterina Ciorănescu und Ion P. Cantuniari: Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, XVI. Mitteil.: Über die Struktur des aus Methyl-cyclohexan und Acetylchlorid gewonnenen Ketons.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule, Bukarest.]

(Eingegangen am 7. Januar 1937.)

Bei der Kondensation gesättigter Kohlenwasserstoffe mit Säurechloriden in Gegenwart von Aluminiumchlorid findet in den meisten bis jetzt untersuchten Fällen eine Isomerisierung der Kohlenstoffkette statt. So leiten sich z. B. die aus Cyclohexan¹⁾ gewonnenen Ketone vom Methyl-cyclopentan, das Keton aus *n*-Pentan vom Iso-pentan²⁾, das Keton aus *n*-Hexan vom 2-Methyl-pentan³⁾ und das Keton aus *n*-Butan³⁾ vom Isobutan ab. Nur das Cyclopentan und das Methyl-cyclopentan⁴⁾ erleiden bei der Kondensation mit Säurechloriden keine Isomerisierung und ergeben Ketone, welche die ursprüngliche Kohlenstoffkette enthalten.

Die Reaktion ist als eine Folge mehrerer Teilumsetzungen erkannt worden⁵⁾: Zuerst findet die Isomerisierung des Kohlenwasserstoffs bis zu einem Gleichgewicht statt. Der isomere Kohlenwasserstoff mit verzweigter Kette reagiert dann allein weiter, während der ursprüngliche Kohlenwasserstoff praktisch keine Kondensation eingeht, obwohl er in größerer Konzentration vorhanden ist:



¹⁾ C. D. Nenitzescu u. C. Ionescu, A. **491**, 189 [1931].

²⁾ C. D. Nenitzescu u. Chicos, B. **68**, 1584 [1935].

³⁾ H. Hopff, C. D. Nenitzescu u. D. Isăcescu, B. **69**, 2244 [1936].

⁴⁾ C. D. Nenitzescu u. Cantuniari, B. **65**, 807 [1932].

⁵⁾ C. D. Nenitzescu u. Cantuniari, A. **510**, 269 [1934].