

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

70. Jahrg. Nr. 9. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 1837–2033 — 8. September.

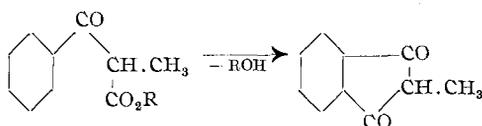
318. H. Simonis und G. Wojack: Synthesen in der Indenreihe.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 10. Juli 1937.)

Bei unseren Studien über die Bildung von alkylierten Chromonen aus Phenolen und β -Ketonsäure-estern unter Verwendung von Phosphorpentoxyd als Kondensationsmittel ergab der Benzoyl-methyl-essigester in keinem Falle die erwarteten 3-Methyl-flavone. Nicht nur die analytische Zusammensetzung, sondern auch die intensiv gelbe Farbe des Reaktionsproduktes ließen einen anderen Verlauf erkennen, und es zeigte sich bald, daß die gelbe kristallisierte Substanz unabhängig von der Wahl der Phenolkomponente stets in gleicher Form entstand, und zwar ohne Mitwirkung des Phenols aus dem Benzoyl-methyl-essigester allein.

Ein einfacher Ringschluß zum Methyl-indandion lag nicht vor, denn letzteres hat nach Wislicenus¹⁾ andere Eigenschaften.



Dieser Ringschluß gelang aber bei dem Benzoyl-methyl-essigester durch Verwendung von konz. Schwefelsäure an Stelle des Phosphorpentoxyds — ein Befund, der wiederum die abweichende Wirkung der beiden Kondensationsmittel erkennen läßt²⁾.

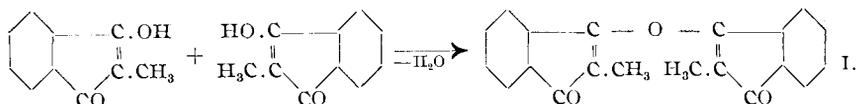
Wie wir zeigen konnten, gestaltete sich die Einwirkung des Phosphor-pentoxyds auf den Ester komplizierter und interessanter.

Wenn der Ester mit einem geringen Zusatz von Alkohol bei etwa -10° mit Phosphorpentoxyd verrührt und dann langsam auf $140-150^{\circ}$ erhitzt wird, kann nach Vorbehandlung durch Destillation im Hochvakuum oder einfache Krystallisation ein gelber Körper vom Schmp. 198° isoliert werden, dem nach der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Formel $C_{20}H_{14}O_3$ zukommt. Diese entspricht einer Kondensation von 2 Mol. des Esters unter Austritt von 2 Mol. Alkohol und 1 Mol. Wasser oder auch einer Kondensation

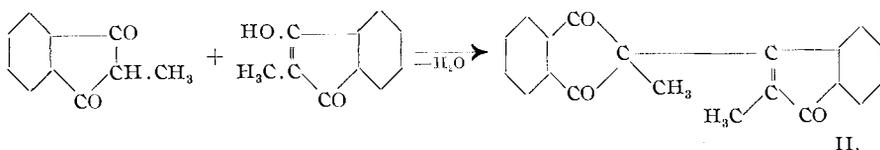
¹⁾ A. **252**, 83 [1889].

²⁾ Simonis u. Petscheck, B. **46**, 2014 [1913].

von 2 Mol. Methyl-indandion unter Austritt von 1 Mol. Wasser. Letztere Auffassung fand eine Stütze darin, daß die Verbindung aus dem Methyl-indandion durch Erwärmen mit Phosphorpentoxyd oder Kochen mit Phosphoroxychlorid erhalten werden konnte. Bei der Aufklärung der Konstitution dieses Anhydro-bis-methylindandions ließen sich zwei Bildungsmöglichkeiten voraussehen: entweder Bildung einer symmetrischen Diketo-Verbindung mit Ätherstruktur, entstanden aus 2 Mol. der Enolform des Methyl-indandions:

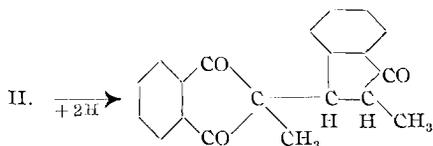


oder eines asymmetrischen Triketons aus der Enolform des Methyl-indandions mit seiner Ketoform:



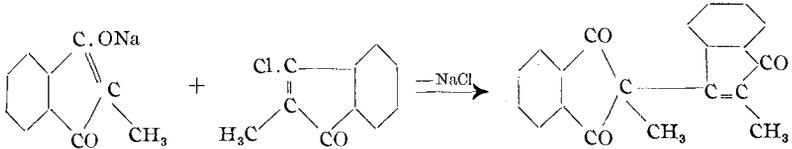
In der Formel I weist die Verbindung 2 Carbonylgruppen und 2 Doppelbindungen auf, in der Formel II 3 Carbonyle und eine Doppelbindung. Indes wurden höchstens nur 2 Bromatome addiert, und es gelang nur eine Carbonylgruppe mittels *p*-Nitro- und *p*-Bromphenylhydrazins nachzuweisen. Mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin entstanden amorphe Körper, deren wechselnder Stickstoffgehalt wohl auf ein Dioxim und Osazon hindeutete, deren Eigenschaften aber für eine Spaltung des Anhydro-bis-methylindandion-Baues sprachen. Befriedigender verlief die Kondensation des Körpers mit *p*-Toluidin; sie führte zu einem Tri-*p*-toluid. Die typische Ätherspaltung mit Jodwasserstoff versagte vollkommen und ergab eine glatte Addition von 2 Wasserstoffatomen. Auch Phosphorpentachlorid lagerte 2 Chloratome an, die mittels Jodwasserstoffs durch Wasserstoff ersetzbar waren. Alle diese Befunde sprachen für das Triketon II und ganz besonders die Tatsache, daß die genannten Additionsprodukte farblos sind. Der Körper I besteht aus zwei ätherartig verknüpften Indonkernen und dürfte durch Aufnahme von nur 2 Halogen- oder auch Wasserstoffatomen seine Farbe nicht einbüßen. Als Vertreter des 2.3-substituierten Indontypus müßte er gelb, orangerot oder rot sein.

Anders liegen die Verhältnisse bei dem Triketon II, das ein Isobindonderivat darstellt. Der Isobindontypus hat nur einen Indonring und II wird daher seine Farbe verlieren, wenn z. B. durch Anlagerung von 2 Wasserstoffatomen die Doppelbindung verschwindet:

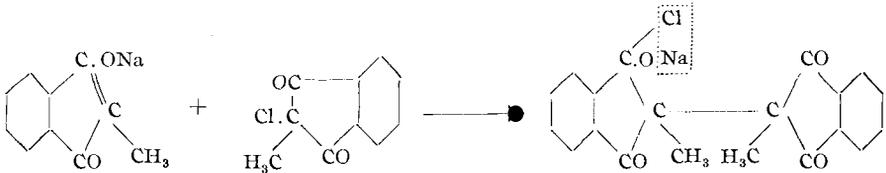


und aus dem 3-[Methyl-indandionyl]-2-methyl-indon das 3-[Methyl-indandionyl]-2-methyl-indanon gebildet wird.

Da aus den z. Tl. negativen Befunden heraus anfangs keine Entscheidung getroffen werden konnte, sollte eine Synthese zur weiteren Klärung der Struktur beitragen. Besonders aussichtsreich schien der Aufbau des asymmetrischen Dimethyl-isobindons II aus 2-Methyl-indandion-natrium und 2-Methyl-3-chlor-indon,



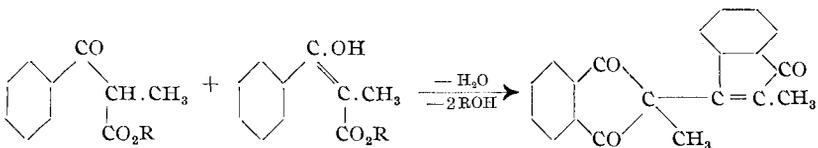
zumal die Untersuchungen von Wislicenus³⁾ und anderen Forschern gezeigt haben, daß Methyl-indandion-natrium in alkoholischer Lösung mit Halogenalkylen unter Bildung von *C*-substituierten Derivaten reagiert. Auch 2-Chlor-2-methyl-indandion reagiert so mit Methyl-indandion-natrium.



Das erhaltene farblose Produkt vom Schmp. 204⁰ war Dimethyl-bis-diketohydrinden, das von Gabriel und Leupold⁴⁾ bereits auf anderem Wege dargestellt worden ist. Es bestand also keine Veranlassung, für 2-Methyl-3-chlor-indon eine abweichende Reaktionsweise anzunehmen.

Zwecks Herstellung des 2-Methyl-3-chlor-indons wurde Benzoyl-methyl-essigester mittels Phosphorpentachlorids nach Perkin⁵⁾ in α -Methyl- β -chlorzimtsäure übergeführt. Der Ringschluß zum Chlormethylindon erfolgte glatt mittels 96-proz. Schwefelsäure. Die zweite Komponente wurde aus 2-Methyl-indandion und Natriumalkoholat hergestellt. Sie vereinigte sich mit Chlormethylindon nach kurzem Kochen in absol. Alkohol zu einem Kondensat, das mit dem oben erhaltenen 2,2'-Dimethyl-isobindon (II) identisch war.

Die Einwirkung von Phosphorperoxyd auf Benzoyl-methyl-essigester führt also in folgender Weise zu 2,2'-Dimethyl-isobindon (2-[2-Methyl-indonyl]-2-methyl-indandion-(1.3)):



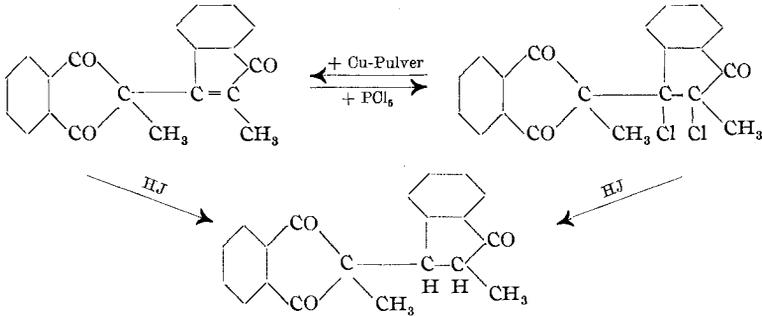
Charakteristisch für das Dimethyl-isobindon wie auch für dessen Homologe ist die tiefblaue Farbreaktion, die Spuren davon in alkohol. Lösung auf Zusatz von Alkali, Alkoholat oder Ammoniak (konz.) geben.

³⁾ A. **252**, 86 [1889].

⁴⁾ B. **31**, 1163 [1898].

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **49**, 157 [1886].

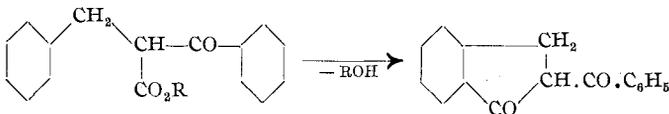
Während konz. Salpetersäure allein gleichzeitig oxydierend und nitrierend wirkt, wird durch Zusatz von Eisessig in der Hauptsache ein Dinitroderivat $C_{20}H_{12}O_3(NO_2)_2$ gebildet, das mit Schwefelsäure eine purpurrote Farbreaktion gibt. Die Oxydation mit Permanganat läßt die *as*-Stellung der Nitrogruppen erkennen. Spuren von Dimethyl-isobindon färben konz. Schwefelsäure violett. Jodwasserstoff in Eisessig hydriert zum farblosen Dimethyl-hydro-isobindon unter Auflösung der Doppelbindung im Indonkern. Die Anlagerung von Brom an diese Doppelbindung erfolgt nur in der Wärme und führt zu einem farblosen Dibromid, das nach einiger Zeit das angelagerte Brom wieder abgibt und das gelbe Dimethyl-isobindon regeneriert. *p*-Nitro- und *p*-Bromphenylhydrazin liefern in alkohol. Lösung die entsprechenden Monohydrazone, die sich wahrscheinlich wegen ihrer Schwerlöslichkeit mit überschüssigem Reagens nicht weiter umzusetzen vermögen. *p*-Toluidin kondensiert sich mit Dimethyl-isobindon in Alkohol (Zinkchlorid!) zu einem kirschröten kristallisierten Tritoluid, das sich in alkohol. Lauge grün färbt. Phosphor-pentachlorid ersetzt nicht, wie erwartet, Carbonylsauerstoff durch Chlor, sondern gibt Anlaß zur Bildung des farblosen Chlor-Additionsproduktes.



Letzteres spaltet mit Kupferpulver in alkohol. Lösung wieder Chlor ab und regeneriert den gelben Ausgangskörper. Mit Jodwasserstoff entsteht aus dem Dichlorid das Dimethyl-hydro-isobindon, der gleiche Körper, der auch direkt aus II mittels Jodwasserstoffsäure erhalten werden kann.

Versuche, auch aus anderen Benzoyl-alkyl-essigestern die entsprechenden Dialkyl-isobindone herzustellen, führten nur zu Teilerfolgen. Die Äthyl- und Isopropylhomologen gaben keine auswertbaren Produkte. Die Alkylgruppen der Benzoyl-alkyl-essigester sind (mit Ausnahme des Methyls) gegen Phosphor-pentoxyd unbeständig; sie spalten sich wahrscheinlich in Form des Olefins ab, um dann unter der Einwirkung des aggressiven Mittels hochmolekulare Kondensate des Indandions zu geben, wie dies der nichtalkylierte Benzoylessigester ebenfalls tut.

Aufschlußreich verliefen die Untersuchungen mit Benzoyl-benzyl-essigester. Dieser Ester liefert sowohl mit Phosphor-pentoxyd wie auch mit konz. Schwefelsäure das gleiche Reaktionsprodukt: Benzoyl-indanon⁶⁾.



⁶⁾ A. 347, 120 [1906].

Das Ausbleiben der Isobindonkondensation dürfte auf das Fehlen oder den sehr geringen Prozentsatz an Enolform zurückzuführen sein.

Schließlich war es von Interesse, auch im Benzolkern substituierte Benzoyl-alkyl-essigester zu den Untersuchungen heranzuziehen. Es zeigte sich hierbei, daß *o*-Toluy-, *p*-Toluy- und *m*-Xyloyl-methyl-essigester mit konz. Schwefelsäure glatten Ringschluß zu den Alkyl-indandionen und mit Phosphorpentoxyd die Isobindonkondensationen gaben. Die Stellungen der Kernalkylgruppen sind dabei eindeutig, im Gegensatz zu den Kondensaten mit *m*-Toluy-methyl-essigester, über die später berichtet werden wird.

Beschreibung der Versuche.

Kondensation von Benzoyl-methyl-essigsäure-äthylester zu 2-Methyl-indandion.

5 g Benzoyl-methyl-essigester⁷⁾ wurden in 50 g 96-proz. Schwefelsäure gelöst und unter Umrühren langsam auf 100° erhitzt. Sobald hierbei schwaches Schäumen eingetreten und der violette Farbton in ein schmutziges Amethyst übergegangen war, wurde die Masse schnell abgekühlt, auf Eis gegossen, schwach alkalisch gemacht und schließlich zur Entfernung der nchtsauren Bestandteile einmal ausgeäthert.

Nunmehr wurde die blutrote alkalische Lösung mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Als Äther-Rest blieb das 2-Methyl-indandion, das bald erstarrte. Der aus Alkohol umkrystallisierte Körper war farblos. Schmp. 85°. Ausb. 2.5 g. Im Gemisch mit nach Wislicenus⁸⁾ hergestelltem 2-Methyl-indandion zeigte er keine Schmelzpunktsdepression.

Kondensation von Benzoyl-methyl-essigsäure-äthylester zu 2,2'-Dimethyl-isobindon.

10 g Benzoyl-methyl-essigester und 2 ccm absol. Alkohol wurden auf —10° gekühlt und unter Rühren mit einem Thermometer mit 10 g Phosphorpentoxyd vermischt. In Abständen von 5 Min. wurden weitere 3 Anteile von je 10 g P₂O₅ unter gutem Durchkneten eingetragen. Als bei Zugabe des letzten Anteils keine Wärmetönung mehr zu beobachten war, wurde im Ölbade innerhalb 1 Stde. auf 150° erhitzt. Die braunschwarze zähe Masse wurde nun aus dem Kolben entfernt und mit viel Eis verrührt. Wegen der schlechten Filtrierbarkeit der Suspension wurde mit Kochsalz gesättigt und auf dem Wasserbade erwärmt. Schon bald setzten sich braune Flocken ab, die abgenutscht, mit Wasser gewaschen, scharf getrocknet und dann aus einem Säbelkolben destilliert wurden.

Bei 3 mm destillierte zwischen 230 und 250° 2,2'-Dimethyl-isobindon als gelbes Öl über, das krystallinisch erstarrte und aus Aceton gelbe Nadelchen vom Schmp. 198° lieferte. Ausb. 4 g.

0.1512, 0.1436 g Sbst.: 0.4390, 0.4170 g CO₂, 0.0606, 0.0621 g H₂O. — 0.1335 g Sbst. in 15.252 g Chloroform: Δ = 0.115° (ebullioskop.).

C ₂₀ H ₁₄ O ₃ .	Ber. C 79,4,	H 4.63,	Mol.-Gew. 302.
	Gef. „ 79,3, 79,2	„ 4.45, 4.84,	„ 289.

2,2'-Dimethyl-isobindon ist in Aceton, Alkohol, Benzol, Toluol, Chloroform, Essigsäure, Ligroin und Schwefelkohlenstoff nur mäßig, in Äther schwer

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **49**, 156 [1886].

⁸⁾ A. **252**, 81 [1889].

und in Wasser nicht löslich. Schon Spuren des Dimethyl-isobindons färben alkohol. Kalilauge oder Alkoholatlösung intensiv blau. In konz. Schwefelsäure lösen sich die gelben Krystalle mit violetter Farbe; Wasser fällt daraus wieder unverändertes Dimethyl-isobindon.

2.2'-Dimethyl-isobindon aus 2-Methyl-indandion.

1) In ein Gemisch von 4 g 2-Methyl-indandion vom Schmp. 85° und 1 ccm Alkohol wurden bei -10° unter gutem Rühren nach und nach 15 g Phosphorperoxyd eingetragen. Unter Erwärmung bildete sich ein brauner Teig, der nach Abklingen der Wärmetönung im Ölbad innerhalb 1 Stde. auf 140° erhitzt wurde. Als nach 20 Min. Schwarzfärbung einsetzte, wurde kalt in 200 g Eis gegeben, die trübe kolloide Flüssigkeit mit Kochsalz gesättigt und auf dem Dampfbad erwärmt. Wie bei der Kondensation von Benzoyl-methyl-essigester mittels Phosphorperoxyds setzten sich auch hier bald dunkle Flocken ab, die abgenutscht, mit kaltem Wasser gewaschen und in siedendem Aceton gelöst wurden.

Meist schied die Acetonlösung über Nacht gelbe Prismen von 2.2'-Dimethyl-isobindon aus. Trat dies nicht ein, so wurde das Lösungsmittel abgedampft und der bei 150° längere Zeit getrocknete Rückstand destilliert. Das bei 1 mm oberhalb von 220° Übergehende war fast reines 2.2'-Dimethyl-isobindon. Schmp. 198° (aus Alkohol). Ausb. 1.2 g.

2) 20 g 2-Methyl-indandion vom Schmp. 85° wurden mit 60 g Phosphoroxychlorid am Rückflußkühler im Ölbad 45 Min. gekocht. Die anfangs klare Lösung trübte sich bald und setzte ein braunes Harz ab, das unter vermindertem Druck vom überschüss. Phosphoroxychlorid befreit und dann mit heißem Eisessig aufgenommen wurde. Beim Erkalten schied sich stark verunreinigtes Dimethyl-isobindon ab. Der braune Bodensatz wurde nun zur Entfernung von Chlorwasserstoff erneut in Eisessig gelöst und daraus mit Wasser wieder ausgefällt. Die bei 150° getrocknete amorphe Fällung lieferte durch Destillation bei 1 mm reinstes Dimethyl-isobindon vom Schmp. 198° . Ausb. 4.5 g.

2.2'-Dimethyl-isobindon aus 2-Methyl-3-chlor-indon und 2-Methyl-indandion-natrium.

A) 2-Methyl-3-chlor-indon: 4 g β -Chlor- α -methyl-zimtsäure wurden mit 50 g 96-proz. Schwefelsäure unter Rühren auf $45-50^{\circ}$ erwärmt. Nach wenigen Min. (bei beginnendem Schäumen) wurde abgekühlt und auf Eis gegossen. Die vorher intensiv blaue Lösung entfärbte sich und schied 2-Methyl-3-chlor-indon ab, das aus Alkohol in orangefarbenen Prismen krystallisierte. Schmp. 61° . Ausb. 2.5 g.

0.1627 g Sbst.: 0.1302 g AgCl.

$C_{10}H_7OCl$. Ber. Cl 19.9. Gef. Cl 19.8.

2-Methyl-3-chlor-indon ist in alkohol. Kalilauge mit roter und in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich.

B) Methyl-indandion-natrium: 1.6 g 2-Methyl-indandion wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0.23 g Natrium in 20 ccm Alkohol versetzt.

C) Dimethyl-isobindon: Diese Mischung (B) wurde nun mit 1.8 g 2-Methyl-3-chlor-indon (A) im Schwefelsäurebad am Rückflußkühler 3 Stdn.

gekocht. Die dunkelrote Farbe hellte sich langsam auf, und schließlich hatte sich ein gelber Krystallbrei von Dimethyl-isobindon und Natriumchlorid abgeschieden. Das mittels Alkohols vom Natriumchlorid befreite Dimethyl-isobindon war schon sehr rein (Schmp. 198° und Mischprobe mit dem aus Benzoyl-methyl-essigester dargestellten Produkt). Ausb. 2.5 g.

2,2'-Dimethyl-isobindon-mono-*p*-nitrophenylhydrazon: 0.5 g 2,2'-Dimethyl-isobindon, 1 g *p*-Nitrophenylhydrazin und 50 ccm Alkohol wurden 4 Stdn. im Sieden erhalten. Das Hydrazon setzte sich in orangeroten Krystallkrusten ab. Diese wurden zur Entfernung des überschüss. Hydrazins mit Methanol ausgekocht und so ein orangerotes Krystallpulver erhalten, das aus viel Toluol in orangeroten mikroskopischen Würfeln herauskam, die in den meisten Mitteln schwer löslich waren. Schmp. 269°. Ausb. 0.4 g.

0.1775 g Sbst.: 15.2 ccm N (24°, 757.8 mm).

$C_{26}H_{19}O_4N_3$. Ber. N 9.60. Gef. N 9.65.

Spuren von Alkali färben eine alkohol. Lösung des Hydrazons blau.

2,2'-Dimethyl-isobindon-mono-*p*-bromphenylhydrazon: Analog der Darstellung des Nitrophenylhydrazons wurde aus 1 Mol. Dimethyl-isobindon und 4 Mol. *p*-Bromphenylhydrazin auch nur ein Mono-*p*-bromphenylhydrazon erhalten. Es krystallisierte aus Alkohol in goldgelben Prismen vom Schmp. 222° (Zers.).

8.92 mg Sbst.: 3.530 mg AgBr.

$C_{26}H_{19}O_2N_2Br$. Ber. Br 16.99. Gef. Br 16.80.

Das *p*-Bromphenylhydrazon ist in Alkohol nur mäßig löslich, leichter löslich in Benzol und Dioxan. Spuren Alkali färben seine alkohol. Lösung kirschrot.

2,2'-Dimethyl-isobindon-tri-*p*-toluid: Es wurden 2 g *p*-Toluidin, 1 g 2,2'-Dimethyl-isobindon und 5 g pulverisiertes, wasserfreies Zinkchlorid in 15 ccm Alkohol 5 Stdn. gelinde gekocht. Hierauf wurde in schwach salzsaures Eiswasser gegossen, das ausgeschiedene dunkelrote Gerinnsel abgenutscht, mit verd. Salzsäure gewaschen, in Alkohol gelöst und eingeeengt. Es fielen in der Kälte dunkelrote Prismen, die zur Entfernung von Zinksalz wiederholt aus alkohol. Lösung durch schwach saures Wasser ausgefällt wurden. Aus absol. Alkohol kirschrote Prismen, die bei 175° sinterten und sich zwischen 240 und 250° zersetzten. Ausb. etwa 0.2 g.

0.0685, 0.1347 g Sbst.: 4.2, 8.5 ccm N (20°, 762.9 mm).

$C_{20}H_{14}(N.C_6H_5)_3$. Ber. N 7.38. Gef. N 7.07, 7.30.

Das Toluid ist in Alkohol, Aceton und Chloroform leicht und in kaltem Ligroin nicht löslich. Konz. Schwefelsäure nimmt mit grünlichgelber und alkohol. Lauge mit grüner Farbe auf.

2,2'-Dimethyl-isobindon-dichlorid.

2 g 2,2'-Dimethyl-isobindon wurden mit 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 15 g Phosphorpentachlorid 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dann wurde bei vermindertem Druck trockne Luft durchgeleitet und durch Erhitzen des Ölbad auf 160° Lösungsmittel und überschüss. Pentachlorid vertrieben. Der braune Rückstand lieferte, aus Methanol mit Hilfe von Tierkohle umgelöst, das Dichlorid in farblosen 6-seitigen Täfelchen, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 182° schmolzen. Ausb. 0.8 g.

5.147 mg Sbst.: 12.120 mg CO₂, 1.72 mg H₂O. — 8.921 mg Sbst.: 6.820 mg AgCl.

$C_{26}H_{14}O_3Cl_2$. Ber. C 64.50, H 3.77, Cl 18.80.

Gef. „ 64.30, „ 3.70, „ 18.86.

2,2'-Dimethyl-isobindon-dichlorid ist in Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform und Eisessig leicht, in Äther und Petroläther schwer löslich. Mit Alkoholatlösung liefert es in der Kälte nach kurzer Zeit (bei Erwärmen

sofort) eine violette Farbreaktion. Warme konz. Schwefelsäure nimmt den Körper mit gelber Farbe auf.

Dreistdg. Kochen einer alkohol. Lösung des Dichlorids mit Kupferpulver führte wieder quantitativ zum ungesättigten Dimethyl-isobindon zurück.

Durch Behandlung des Dichlorids mit Jodwasserstoffsäure (*d* 1.7) gelangt man zum Hydro-dimethyl-isobindon. Die beiden Chloratome sind auf diesem Wege durch Wasserstoff ersetzbar, und es entsteht so der gleiche farblose Körper vom Schmp. 154⁰, der auch aus Dimethyl-isobindon mittels Jodwasserstoffsäure erhalten werden kann (s. dort).

2.2'-Dimethyl-isobindon-dibromid.

1 g Dimethyl-isobindon wurde mit 4 g Brom und 100 g Schwefelkohlenstoff im Quarzkölbchen im Sonnenlicht 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Hierauf wurde der Schwefelkohlenstoff verjagt und der orangerote Rückstand in Methanol mit Tierkohle gereinigt. Beim langsamen Abkühlen kam das Dibromid in farblosen prismatischen Säulchen heraus. Schmp. 85⁰. Ausb. 0.3 g.

0.1324 g Sbst.: 0.1075 g AgBr.

$C_{20}H_{14}O_3Br_2$. Ber. Br 34.6. Gef. Br 34.5.

Das Dimethyl-isobindon-dibromid ist in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform leicht, in Ligroin schwerer löslich. Mit konz. Schwefelsäure liefert es eine prächtige grüne Fluorescenz. Alkohol. Kalilauge löst je nach Konzentration mit orangeroter bis kirschroter Farbe.

Hydro-2.2'-dimethyl-isobindon.

2 g Dimethyl-isobindon wurden mit 30 ccm Eisessig, 4 g Jodwasserstoffsäure (*d* 1.7) und einer Messerspitze roten Phosphors zum Sieden erhitzt. Als eine Probe mit alkohol. Kalilauge keine Blaufärbung mehr zeigte, wurde in Wasser gegossen, welchem etwas Natriumbisulfit hinzugesetzt worden war. Neben rotem Phosphor lag jetzt in wäßriger Suspension ein amorpher weißer Körper vor, den man mit Alkohol in der Wärme herauslöste. In der Kälte fielen farblose, jodfreie, 4-seitige, schiefwinklige Prismen vom Schmp. 154⁰. Ausb. 0.8 g.

5.085 mg Sbst.: 14.7 mg CO₂, 2.40 mg H₂O.

$C_{20}H_{16}O_3$. Ber. C 78.9, H 5.26. Gef. C 78.9, H 5.20.

Das Produkt ist um 2 Wasserstoffatome reicher als der Ausgangsstoff und ist das 3-[2-Methyl-indandionyl]-2-methyl-indanon. Der gleiche Körper kann auch aus dem 2.2'-Dimethyl-isobindon-dichlorid mittels Jodwasserstoffsäure dargestellt werden, wodurch der Körper als Hydro-dimethyl-isobindon gekennzeichnet ist.

Das Hydro-dimethyl-isobindon ist in Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform und Äther leicht löslich.

Nitrierung.

Eine Lösung von 0.5 g Dimethyl-isobindon in 10 ccm Eisessig wurde mit 5 ccm rauchender Salpetersäure unter Vermeidung der Bildung nitroser Gase gelinde gekocht, dann in kaltes Wasser gegossen und die ausgefallene käsige Masse in Alkohol gelöst. Über Nacht hatte die alkohol. Lösung Nadel-

Büschel abgeschieden, die aus Methanol in atlasglänzenden, schwach gelblichen, 4-seitigen Prismen kamen. Schmp. 167° (Zers.). Ausb. 0.2 g.

1.949 mg Sbst.: 0.122 ccm N (26°, 758.6 mm).

$C_{20}H_{12}O_3(NO_2)_2$. Ber. N 7.1. Gef. N 7.0.

Die Analyse deutet auf ein Dinitro-dimethyl-isobindon hin. Der Nitrokörper ist in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform leicht löslich. In warmer konz. Schwefelsäure löst er sich mit prachtvoll roter und in kalter alkohol. Kalilauge mit kirschroter Farbe.

2.4-Dimethyl-indandion-(1.3).

Dieses Indandion wurde analog der Darstellung von 2-Methyl-indandion aus Benzoyl-methyl-essigester (s. eingangs) mittels konz. Schwefelsäure aus *o*-Toluy-methyl-essigester⁹⁾ erhalten. Ausb. 2 g aus 5 g Ester. Es ist in Alkohol leicht löslich und krystallisiert daraus in farblosen Blättchen vom Schmp. 110°.

0.1426 g Sbst.: 0.3950 g CO₂, 0.0718 g H₂O.

$C_{11}H_{10}O_2$. Ber. C 75.8, H 5.7. Gef. C 75.6, H 5.6.

Das 2.4-Dimethyl-indandion ist in konz. Schwefelsäure mit violetter und in Natronlauge mit roter Farbe löslich. Das mit Natronlauge oder mit Natriumakoholat darstellbare Enolsalz krystallisiert aus wenig Alkohol in prächtigen roten Blättchen.

2.6-Dimethyl-indandion-(1.3).

Darstellungsweise wie oben. Aus 5 g *p*-Toluy-methyl-essigester⁹⁾ wurden 2.2 g 2.6-Dimethyl-indandion erhalten. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther. Aus Alkohol farblose harte Krystalle vom Schmp. 112°. Konz. Schwefelsäure löst mit violetter Farbe. Mit alkohol. Alkoholat-Lösung Bildung des roten Enolsalzes, das aus wenig Wasser oder Alkohol prächtig krystallisiert.

Kondensation von *m*-Toluy-methyl-essigester mittels Schwefelsäure: Reinsten *m*-Toluy-methyl-essigester vom Sdp. 134°/3 mm und vom Schmp. 38° wurde in der eingangs beschriebenen Weise mit konz. Schwefelsäure behandelt und lieferte weder das 2.4-Dimethyl-indandion noch das 2.6-Dimethyl-indandion, sondern eine weiße krystallisierte Substanz vom Schmp. 87°. Später wird berichtet werden, ob hier ein Isomergemisch oder ein einheitlicher Körper vorliegt.

2.4.6-Trimethyl-indandion-(1.3).

Dieses Trimethyl-indandion wurde aus *m*-Xyloyl-methyl-essigester⁹⁾ (2.4-Dimethylbenzoyl-methyl-essigester) mittels konz. Schwefelsäure in einer Ausbeute von 75 % erhalten. Es krystallisierte aus Methanol in farblosen, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 104°; leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol. Eine ätherisch-alkohol. Lösung schied nach Schütteln mit einigen Tropfen Natronlauge prächtig dunkelrot schillernde Blättchen des Enolsalzes aus. Spuren des Trimethyl-indandions färbten konz. Schwefelsäure intensiv violett.

⁹⁾ Dissertat. Wojack, Techn. Hochschule Berlin, 1932.

2-Benzoyl-indanon.

Dieses bereits von Thiele¹⁰⁾ beschriebene Indanon entstand unerwartet aus Benzoyl-benzyl-essigester durch Behandlung mittels Schwefelsäure und auch mittels Phosphorpenoxyds. Benzyl-indandion war im Reaktionsprodukt nicht nachzuweisen.

1) 5 g Benzoyl-benzyl-essigester lieferten (in der erwähnten Weise mit konz. Schwefelsäure behandelt) 1 g Benzoyl-indanon vom Schmp. 98°.

0.024 mg Sbst.: 14.93 mg CO₂, 2.27 mg H₂O.

C₁₆H₁₂O₂. Ber. C 81.3, H 5.08. Gef. C 81.05, H 5.06.

Mit Eisenchlorid in Aceton gibt die Substanz eine grüne Farbreaktion.

2) Analog der Darstellungsweise von Dimethyl-isobindon mittels Phosphorpenoxyds lieferten 5 g Benzoyl-benzyl-essigester 0.5 g 2-Benzoyl-indanon vom Schmp. 98°.

2.2'.4.4'-Tetramethyl-isobindon.

1) Die Herstellung dieses Isobindons geschah in Analogie zur Synthese des 2.2'-Dimethyl-isobindons unter Verwendung von *o*-Toluyl-methyl-essigester. Aus 5 g Ester wurden 1.2 g des Tetramethyl-isobindons vom Schmp. 129° als glänzende gelbe Blättchen erhalten.

0.1243 g Sbst.: 0.3640 g CO₂, 0.0582 g H₂O.

C₂₂H₁₈O₃. Ber. C 80.1, H 5.46. Gef. C 79.9, H 5.20.

Das Tetramethyl-isobindon ist in Alkohol, Benzol, Chloroform, Äther und Eisessig gut, in Petroläther schwerer und in Wasser nicht löslich. Mit *p*-Nitrophenylhydrazin entstand in absol.-alkohol. Lösung ein in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln schwerlösliches *p*-Nitrophenylhydrazon, das aus viel Alkohol in goldgelben, zu kleinen Büscheln vereinigten seidigen Nadeln vom Schmp. 218° kristallisierte.

Wie das Dimethyl-isobindon, so zeigte auch das Tetramethyl-isobindon und sein *p*-Nitrophenylhydrazon mit alkohol. Kalilauge oder Alkoholat-Lösung eine prächtige Blaufärbung.

2) *o*-Toluyl-methyl-essigester läßt sich wie Benzoyl-methyl-essigester mittels Phosphorpenachlorids in Phosphoroxychlorid- oder Tetrachlorkohlentstofflösung in die entsprechende α -Methyl- β -chlor-zimtsäure überführen. Aus 45 g *o*-Toluyl-methyl-essigester wurden 22 g *o*-Methyl- α -methyl- β -chlor-zimtsäure vom Schmp. 103° gewonnen. Die farblose Säure löste sich in warmer konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. Beim Verdünnen der abgekühlten Lösung mit Eiswasser flockte das 2.4-Dimethyl-3-chlor-indon aus. Aus Alkohol fielen orangefarbene Nadeln vom Schmp. 107°. Ausb. 10 g aus 22 g Säure.

0.1438 g Sbst.: 0.1053 g AgCl.

C₁₁H₉OCl. Ber. Cl 18.2. Gef. Cl 18.1.

2 g des so gewonnenen 2.4-Dimethyl-3-chlor-indons wurden mit einer aus 1.9 g 2.4-Dimethyl-indandion und 0.24 g Natrium in 50 ccm Alkohol bereiteten Dimethyl-indandion-natrium-Lösung 2 Std. gekocht. In fast theoret. Ausbeute bildete sich das schon oben beschriebene 2.2'.4.4'-Tetramethyl-isobindon vom Schmp. 129°.

¹⁰⁾ A. 347, 120 [1906].

2.2'.6.6'-Tetramethyl-isobindon.

Auch *p*-Toluyyl-methyl-essigester ließ sich in gleicher Weise wie Benzoyl-methyl-essigester in das entsprechende Isobindon überführen. 5 g *p*-Toluyyl-methyl-essigester lieferten mit 25 g Phosphorpentoxyd bei 140° kondensiert 1.5 g 2'.6'.2.6-Tetramethyl-isobindon vom Schmp. 193°. Aus Aceton krystallisierte diese Verbindung in gelben, 4-seitigen Prismen, die in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform nur mäßig und in Wasser nicht löslich waren.

0.1152 g Sbst.: 0.3380 g CO₂, 0.0571 g H₂O.

C₂₂H₁₈O₃. Ber. C 80.10, H 5.46. Gef. C 79.90, H 5.50.

Dieses Tetramethyl-isobindon färbt ebenfalls alkohol. Lauge oder Alkoholat-Lösung blau und gibt in alkohol. Lösung mit *p*-Nitrophenylhydrazin im Mol.-Verh. 1:4 ein bei 251° schmelzendes *p*-Nitrophenylhydrazon, das aus Alkohol in gelben, schiefwinkligen Prismen krystallisiert und ebenfalls alkohol. Lauge blau färbt.

2) 58 g *p*-Toluyyl-methyl-essigester wurden mit 130 g Phosphor-pentachlorid in 250 g Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel zur Reaktion gebracht. Es blieben 25 g *p*-Methyl-β-chlor-α-methyl-zimtsäure vom Schmp. 108°. Außerdem fielen 19 g *p*-Methyl-β-chlor-α-methyl-zimtsäure-äthylester an.

Die aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisierende Säure ließ sich mittels konz. Schwefelsäure glatt zu 2.6-Dimethyl-3-chlor-indon kondensieren. Ausb. 2 g aus 3 g Säure. Schmp. 80°.

0.1227 g Sbst.: 0.0900 g AgCl.

C₁₁H₉OCl. Ber. Cl 18.2. Gef. Cl 18.1.

Der Körper krystallisiert aus Alkohol in orangeroten Prismen; in konz. Schwefelsäure ist er mit blauer Halochromie löslich.

Zur Darstellung des 2.6.2'.6'-Tetramethyl-isobindons wurden 2 g 2.6-Dimethyl-3-chlor-indon in alkohol. Lösung mit 2 g 2.6-Dimethyl-indandion umgesetzt. Nach 3-stdg. Sieden reichliche Abscheidung von Natriumchlorid. Ausb. 3 g 2.6.2'.6'-Tetramethyl-isobindon vom Schmp. 163°.

Zum Beweise der Allgemeingültigkeit der hier unterbreiteten Isobindonsynthese wurden auch *m*-Xyloyl-methyl-essigester (2.4-Dimethylbenzoyl-methyl-essigester), Anisoyl-methyl-essigester und Benzoyl-chlor-essigester zur Untersuchung herangezogen. Reinsten *m*-Xyloyl-methyl-essigester, wie er zur Darstellung des 2.4.6-Trimethyl-indandions erfolgreich verwendet worden war, ließ sich mittels Phosphorpentoxyds nur zu einer undeutlich-krystallinen, gelben Masse kondensieren. Das Produkt blieb bernsteinähnlich amorph, hatte aber sonst alle Eigenschaften der Isobindone. Mit Spuren Alkali färbte sich die alkohol. Lösung des gelben Harzes blau und mit *p*-Nitrophenylhydrazin in alkohol. Lösung entstand das Nitrophenylhydrazon des 2.4.6.2'.4'.6'-Hexamethyl-isobindons, das aus viel Alkohol in goldgelben, seidigen Nadelchen vom Schmp. 232° krystallisierte.

Ähnlich verhielt sich der Anisoyl-methylessigester. Das Kondensationsprodukt war ein gelbes, sprödes Harz, das die für Isobindone charakteristische Blaufärbung mit Alkali zeigte, aber aus den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln nicht krystallisierte. Wohl aber gelang auch hier die Darstellung eines Nitrophenylhydrazons aus dem Harz in alkohol. Lösung. Das 2.2'-Dimethyl-

6.6'-dimethoxy-isobindon-*p*-nitrophenylhydrazon stellte ein mikrokrystallines, rostrotes Pulver vom Schmp. 230—235° (Sintern) dar.

Die Kondensation von Benzoyl-chlor-essigester mittels Phosphorpentoxyds führte mit geringer Ausbeute zum

2.2'-Dichlor-isobindon.

Dieses Indon krystallisierte aus Aceton in gelben Blättchen vom Schmp. 224°. Ausb. 0.05 g aus 5 g Ester.

0.0670 g Subst.: 0.0559 g AgCl.

$C_{18}H_8O_3Cl_2$. Ber. Cl 20.7. Gef. Cl 20.6.

Alkohol. Lösungen des Körpers wurden durch Spuren Alkali oder Alkoholat prächtig blau gefärbt. Mit konz. Schwefelsäure wurde amethystfarbene bis violette Halochromie beobachtet.

319. Géza Zemplén, Zoltán Csürös und Stefan Angyal: Über benzylierte Derivate des Lävoglucosans und der Glucose.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Universität Budapest.]

(Eingegangen am 5. Juli 1937.)

Benzylierte Verbindungen der Zucker wurden zuerst von M. Gomberg und C. C. Buchler¹⁾ dargestellt. Auf Grund ihrer Eigenschaften sind diese Substanzen jedoch schlecht definierte Gemische. Einheitliche Benzyl-derivate (Diaceton-3-benzyl-glucose, 3-Benzyl-glucose, 1.2-Monoaceton-5.6-diacetyl-3-benzyl-glucose) beschrieben K. Freudenberg und Mitarbeiter²⁾.

Für synthetische Zwecke schien uns die Anwendung wohldefinierter Benzylverbindungen geboten, da die Benzylgruppen gegen Alkalien und Säuren meist widerstandsfähig, durch Reduktion aber in vielen Fällen leicht entfernbar sind³⁾. Deshalb nahmen wir ausgedehnte Untersuchungen über die Benzylierung verschiedener Zucker und Zucker-Derivate vor und stellten bisher Pentabenzyl-glucose, Tribenzyl-lävoglucosan und Pentabenzyl-salicin in Form einheitlicher Verbindungen dar⁴⁾.

In vorliegender Arbeit beschäftigten wir uns zunächst mit den Benzyl-derivaten des Lävoglucosans. Am leichtesten zugänglich ist die Tribenzyl-Verbindung I, die sich aus Lävoglucosan, noch besser aus Triacetyl-lävoglucosan mit Benzylchlorid und Kaliumhydroxydpulver in beliebigen Mengen gewinnen läßt. Seine Überführung in ein Tribenzyl-glucose-Derivat bot zunächst Schwierigkeiten. Sie gelang später durch Auflösen des Tribenzyl-lävoglucosans in Essigsäureanhydrid und Zugabe ganz geringer Mengen konz. Schwefelsäure, wobei schon nach 3 Min. Sprengung der Sauerstoffbrücke des Tribenzyl-lävoglucosans eintritt und 1.6-Diacetyl-2.3.4-tribenzyl-glucose (II) entsteht, und zwar als Gemisch der α - und β -Verbindungen im Verhältnis 77:23. Deshalb ist die α -Verbindung aus dem verbleibenden Öl nur

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 1904 [1922].

²⁾ B. **56**, 2119 [1923]; **61**, 1741 [1928].

³⁾ E. Merck, Dtsch. Reichs-Pat. 407487 [1923], 417926 [1924]; K. Freudenberg, W. Dürr u. H. v. Hochstetter, B. **61**, 1741 [1928].

⁴⁾ Die Beschreibung dieser Verbindungen erfolgt zusammen mit anderen neuen Benzylverbindungen später.