

Zum Schluß wurde noch die Keto-ester-säure, $C_{25}H_{34}O_8$, vom Schmp. um 270° , die aus Laevopimarsäure-Maleinsäure-anhydrid durch Methylierung und Ozonisation entsteht, in Eisessig mit Chromsäure (1:1 g) oxydiert. Beim Erhitzen ging mit dem Eisessig Aceton über, das mit Dinitrophenylhydrazin in Eisessig orangefelbe Kryställchen vom Schmp. 127° gab.

3.317 mg Hydrazon: 0.682 ccm N_2 (22° , 750 mm).

$C_9H_{10}O_4N_4$. Ber. N 23.53. Gef. N 23.00.

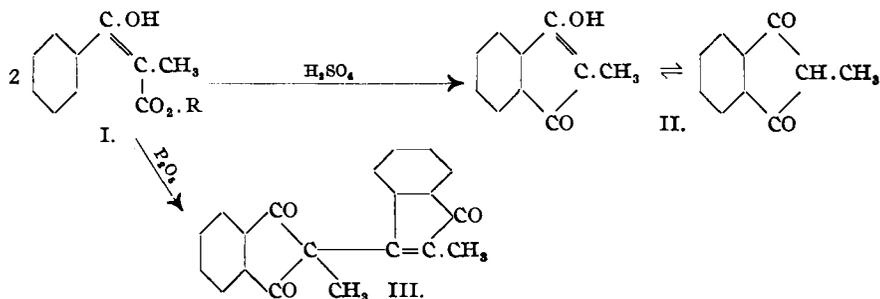
Die Versuche wurden im Chem. Laborat. der Universität Leipzig und im Institut für Pflanzenchemie und Holzforschung in Tharandt ausgeführt. Zu einigen Ergänzungen bot sich für Hrn. Dr. W. Sandermann Gelegenheit im Laborat. d. Hrn. Dr. O. Arrhenius in Grödinge bei Stockholm.

177. Georg Wojack: Über Indenderivate aus aromatischen Ketocarbonsäure-estern.

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

(Eingegangen am 14. April 1938.)

Benzoyl-methyl-essigester (I) erleidet unter der Einwirkung von konz. Schwefelsäure sowie Phosphorpentoxyd Ringschluß und liefert aus der Enolforn bei geeigneter Anwendung des einen oder anderen Kondensationsmittels 2-Methyl-indan-dion-(1.3) (II) oder 2.2'-Dimethyl-isobindon (III)::



Diese und analoge Kondensationen wurden vor kurzem¹⁾ eingehend beschrieben und gaben Veranlassung, an einer Reihe aromatischer Ketocarbonsäure-ester die unterschiedliche Einwirkung von konz. Schwefelsäure, Phosphoroxchlorid und Phosphorpentoxyd zu untersuchen.

Zu den Versuchen wurden folgende Ester herangezogen:

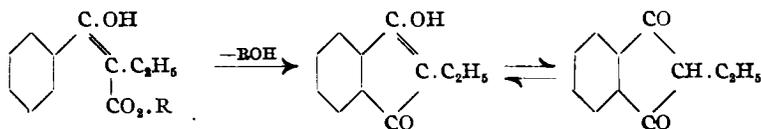
- | | |
|--|---|
| 1) Benzoyl-äthyl-essigester | 10) α -Naphthoyl- <i>n</i> -propyl-essigester |
| 2) Benzoyl- <i>n</i> -propyl-essigester | 11) α -Naphthoyl-benzyl-essigester |
| 3) Benzoyl- <i>n</i> -butyl-essigester | 12) β -Naphthoyl-essigester |
| 4) Benzoyl- <i>p</i> -nitrobenzyl-essigester | 13) β -Naphthoyl-methyl-essigester |
| 5) Benzoyl-anisyl-essigester | 14) β -Naphthoyl-äthyl-essigester |
| 6) Benzoyl- α -menaphthyl-essigester | 15) β -Naphthoyl- <i>n</i> -propyl-essigester |
| 7) α -Naphthoyl-essigester | 16) β -Naphthoyl-benzyl-essigester |
| 8) α -Naphthoyl-methyl-essigester | 17) β -Naphthoyl- <i>p</i> -nitrobenzyl-essigester |
| 9) α -Naphthoyl-äthyl-essigester | 18) β -Naphthoyl- <i>p</i> -phenylbenzyl-essigester |

¹⁾ B. 70, 1837 [1937].

Schon vor 50 Jahren hatte sich W. Roser²⁾ im Laufe seiner Forschung über Bildungsweisen von Indenderivaten mit Benzoylessigester beschäftigt und beobachtet, daß dieser Ester bei Behandlung mit konz. Schwefelsäure eine an Acetessigester erinnernde Spaltung in Acetophenon und Benzoesäure erlitt und daher für eine Indandionsynthese nicht in Betracht kam. Dies trifft jedoch nicht für die Benzoyl-alkyl-essigester und überraschenderweise auch nicht für die Naphthoyl-essigester und die entspr. Alkylderivate zu. Die oben aufgezählten Ester sind mit Ausnahme der Benzoyl-benzyl-essigester-Derivate 5 und 6 mittels konz. Schwefelsäure, oder in einigen Fällen erfolgreicher mittels Phosphoroxychlorids zu Indenderivaten kondensierbar. Erwartungsgemäß gelang die Gewinnung der entsprechenden Isobindone³⁾ in keinem Falle.

Wird Benzoyl-äthyl-essigester mit konz. Schwefelsäure nur einige Min. auf 100° erhitzt, so beobachtet man eine intensive violettrote Halochromie, jene Farberscheinung, die auch für 2-Methyl-indandion und viele Indone charakteristisch ist. Gießt man die violette Lösung nun auf Eis und äthert aus, so läßt sich aus dem Äther mittels Sodalösung oder Natronlauge das blutrote Salz des 2-Äthyl-indandions und durch Ansäuern das 2-Äthyl-indandion gewinnen.

Der zur Kondensation gelangte Anteil des Benzoyl-äthyl-essigesters ist als α -Äthyl- β -oxy-*cis*-zimtsäure-ester aufzufassen und spaltet als solcher Alkohol ab:



Das 2-Äthyl-indandion*) ist farblos, schmilzt unzersetzt und löst sich leicht in Alkali mit roter und in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. Im reinsten Zustand ist der Körper geruchlos, jedoch nur von kurzer Lebensdauer. Schon nach wenigen Tagen macht sich ein starker Geruch nach Propionsäure bemerkbar, und das Krystallpulver beginnt zu kleben.

In der gleichen Weise gelang die Darstellung des *n*-Propyl- und *n*-Butyl-indandions aus den mittels *n*-Propyl- und *n*-Butyl-bromids und Natrium-benzoyl-essigesters erhaltenen Verbindungen. Bemerkenswert erscheint, daß die Beständigkeit der 2-Alkyl-indandione bei Vergrößerung des Alkyls abnimmt und die Schmelzpunkte in dieser homologen Reihe mit steigender Molekülgröße sinken:

Indandion.....	2-Methyl-	2-Äthyl-	2- <i>n</i> -Propyl-	2- <i>n</i> -Butyl-
Schmp.	85°	55.5°	50.5°	33°

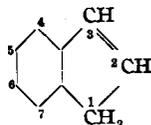
Vom Methyl-indandion⁴⁾ unterscheiden sich die dargestellten Verbindungen durch ihr Verhalten gegen Phosphorpentoxyd und Phosphoroxy-

¹⁾ A. 247, 133 [1888].

²⁾ B. 70, 1840 [1937].

⁴⁾ A. 252, 83 [1889]; B. 70, 1842 [1937].

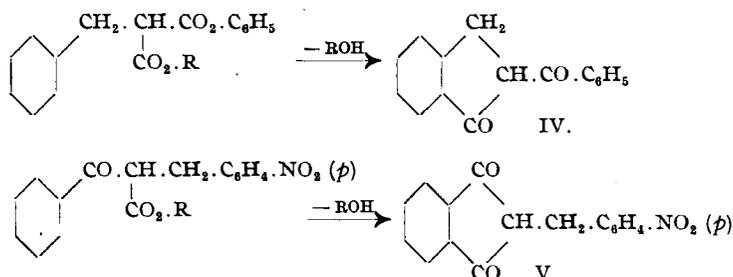
*) Bezifferung nach Beilstein, Bd. V, 515, Anm. 1) II.



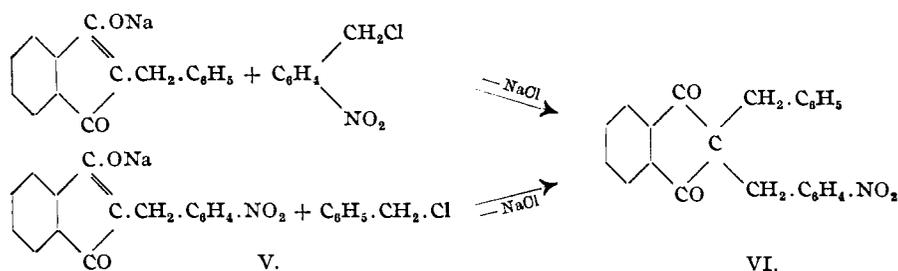
chlorid. Es war nicht möglich, diese unbeständigen Alkyl-indandione unter der Einwirkung der genannten Kondensationsmittel in die Anhydro-bisalkylindandione, d. h. Dialkyl-isobindone, umzuwandeln.

Über den Reaktionsmechanismus bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Benzoyl-benzyl-essigester ist bereits⁵⁾ berichtet worden. In Fortsetzung dieser Versuche war es nun von Interesse, den Einfluß einer Nitro-, Methoxy- und Benzogruppe am Benzyl dieses Esters festzustellen.

Während der Benzoyl-benzyl-essigester unter Alkoholabspaltung in 2-Benzoyl-indanon (IV) übergeht, liefert der Benzoyl-[*p*-nitro-benzyl]-essigester mit etwa 70% Ausbeute das 2-[*p*-Nitro-benzyl]-indandion (V):



Als Vertreter des 2-Benzyl-indandion-Typus gibt der Nitrokörper V nicht die für den 2-Aroyl-indanon-Typus charakteristische Enolreaktion in Methanol mittels Eisenchloridlösung⁶⁾. Der Strukturbeweis für V konnte in eindeutiger Weise auf dem Wege über das 2-Benzyl-indandion⁷⁾ erbracht werden. Letzteres wurde als Natriumsalz in alkoholischer Lösung mit *p*-Nitro-benzylchlorid zu 2-Benzyl-2-[*p*-nitro-benzyl]-indandion (VI) umgesetzt. Lag nun das 2-[*p*-Nitro-benzyl]-indandion vor, so mußte aus dessen Natriumsalz und Benzylchlorid die gleiche Verbindung VI entstehen:



In der Tat trat in beiden Fällen ein farbloser Körper vom Schmp. 141° auf, der im Gemisch ohne Depression schmolz.

Es mußte auffallend erscheinen, daß so gleichartig zusammengesetzte und nur durch die Nitrogruppe sich unterscheidende Ester so ungleiches Verhalten gegen Schwefelsäure zeigten, und es war nicht vor auszusehen, in welcher Weise der Benzoyl-anisyl-essigester und der Benzoyl- α -menaph-

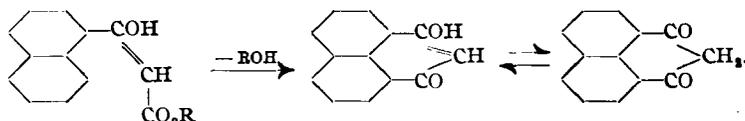
⁵⁾ B. 70, 1846 [1937].

⁶⁾ A. 347, 120 [1906].

⁷⁾ Darstellung aus Phthalester und Hydrozimtester analog Methyl-indandion, A. 252, 81 [1889].

thyl-essigester kondensierbar sein würden. Trotz größter Reinheit der Ausgangsprodukte⁸⁾ gelang jedoch die gewünschte Reaktion mit diesen Vertretern der Benzoyl-benzyl-essigester-Gruppe nicht; es trat teils Spaltung und teils Sulfurierung und Verharzung ein.

Erfolgreicher und interessanter gestalteten sich die Untersuchungen in der Naphthalinreihe. Der α -Naphthoyl-essigester unterliegt bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure im Gegensatz zum Benzoyl-essigester in keiner Weise der Säure- und Ketonspaltung, sondern liefert mit mehr als 80% Ausbeute das braungelbe „Perinaphthindandion“:



Als Primärprodukt tritt hierbei zunächst schwefelsäurehaltiges Perinaphthindandion auf, ein Gemisch gelber Körper von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen aus Eisessig und Ameisensäure. Man erhält dieses Gemisch als gelbe voluminöse Fällung durch Verrühren einer vorher auf etwa 80° erwärmten konz.-schwefelsauren Lösung des α -Naphthoyl-essigesters mit Eis. Durch fraktionierte Krystallisation aus Eisessig lassen sich gelbe Blättchen und gelbe verfilzte Nadelchen isolieren, die man für Perinaphthindandionyl-schwefelsäure oder Perinaphthindandionyl-sulfat halten könnte; die Eigenschaften und Analysenergebnisse sprechen jedoch dagegen. Nach den bisherigen Befunden kann diesen recht beständigen Verbindungen weder die Ester- noch die einfache Oxoniumsalzstruktur zuerkannt werden, und es bleibt noch zu klären, ob nicht noch Wasser und Essigsäure an ihrem Aufbau beteiligt sind. Beide Körper sind in Wasser, Äther, Benzol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff praktisch unlöslich, löslich dagegen in Alkohol, Ameisensäure und Eisessig. Aus ihren kalten Lösungen fällt alkoholische und essigsäure Benzidin- sowie Bariumchloridlösung Benzidin- und Bariumsulfat. Bariumcarbonat entfernt aus heißen alkoholischen Lösungen die Schwefelsäure, und nunmehr krystallisiert aus den filtrierten Lösungen rotbraunes Perinaphthindandion. In Sodalösung, Alkalilauge und Ammoniak sind beide Verbindungen mit gelber Farbe leicht löslich und liefern aus diesen Lösungen durch Ansäuern mit Salzsäure gleichfalls Perinaphthindandion. Letzteres ist bereits von Errera⁹⁾ auf anderem Wege aus Naphthalsäureanhydrid und Malonester mittels Zinkchlorids dargestellt und in seinen sonstigen Eigenschaften erforscht worden. Die Identität wurde durch die Analyse und durch den Mischschmelzpunkt kontrolliert.

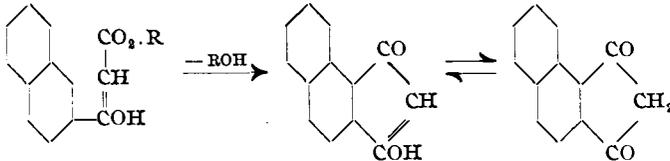
Sonderbarerweise wird die Löslichkeit des Perinaphthindandions in Wasser, Alkohol und Essigsäure durch die Anwesenheit von Mineralsäure, besonders Schwefelsäure, stark erhöht. Diese Beobachtung erweckte die Hoffnung, daß ein Reaktionsprodukt mit konz. Schwefelsäure leicht zu fassen sei. Aus einer kalten und auch vorher auf etwa 80° erhitzten Lösung von Perinaphthindandion in 96-proz. Schwefelsäure fiel jedoch bei Verrühren mit Eis unverändertes Ausgangsprodukt, und es hat den Anschein, als sei die Ge-

⁸⁾ Benzoyl-anisyl-essigester: Sdp.₁₂ 242°. Benzoyl- α -menaphthyl-essigester: Schmp. 89.5°.

⁹⁾ Gazz. chim. Ital. 41 I, 191 [1911].

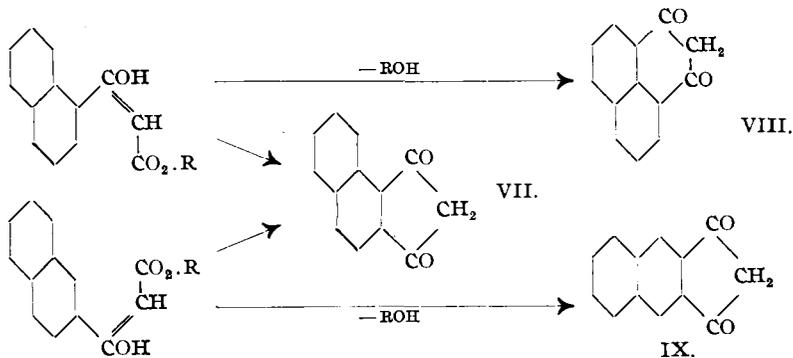
winnung des schwefelsäurehaltigen Perinaphthindandions an die Kondensation des α -Naphthoyl-essigesters geknüpft.

Der Prozeß der Alkoholabspaltung mittels Schwefelsäure führte bei dem β -Naphthoyl-essigester zum 4.5-Benzo-indan-dion-(1.3):



Auch dieses Indenderivat ist schon bekannt; es ist von Noto¹⁰⁾ aus Naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)-ester, Essigester und Natrium erstmalig synthetisiert worden.

Bei den hier beschriebenen Kondensationen am Naphthalinring bietet die Theorie verschiedene Möglichkeiten des Ringschlusses. Der α -Naphthoyl-essigester läßt Alkoholabspaltung in β - und *peri*-Stellung (VII u. VIII) und der isomere β -Naphthoyl-essigester in α - und β -Stellung (VII u. IX) zu:



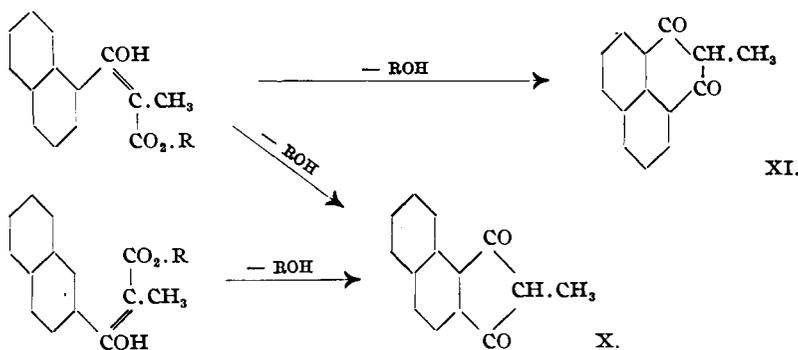
An den weiterhin zur Untersuchung gelangten alkylierten Naphthoyl-essigestern hat sich nun gezeigt, daß die α -Ester mittels Schwefelsäure im Sinne der Bildung der Isomeren VII und VIII kondensieren. Die Trennung der beiden Isomeren läßt sich fast quantitativ durchführen und ist dem günstigen Umstand zu verdanken, daß das *peri*-Naphthalkyl-indandion im Gegensatz zu dem „Naphth-alkyl-indandion“ an Schwefelsäure gebunden auftritt und sich in dieser salzartigen Form durch unterschiedliche Löslichkeit auszeichnet. Die Entscheidung in der Konstitution konnte in allen Fällen durch die Synthese eindeutig getroffen werden, und zwar durch die Kondensation des entsprechenden isomeren β -Naphthoyl-alkyl-essigesters, der den Fünfring nur in α -Stellung schloß und ohne störende Nebenprodukte im Sinne der Bildung von VII das gleiche Naphth-alkyl-indandion lieferte, das auch aus dem α -Ester erhalten worden war.

In der Praxis ergibt sich für den α -Naphthoyl-methyl-essigester folgendes Bild: Der Ester kondensiert in konz.-schwefelsaurer Lösung bei

¹⁰⁾ Gazz. chim. Ital. 45 II, 127, 427 [1915].

etwa 100° zu einem Isomerengemisch, das bei Verdünnung der Lösung mit Wasser in fester Form ausfällt. Aus einer alkoholischen Lösung dieses Rohproduktes krystallisiert bei 0° das 4.5-Benzo-2-methyl-indan-dion-(1.3). Ausb. 40—45%. In der Mutterlauge bleibt das schwefelsäurehaltige 2-Methyl-*peri*-naphthindan-dion-(1.3)**), das nun mit Natronlauge schwach erwärmt und dann durch Ansäuern mit Salzsäure gefällt wird. Ausb. 35—40%.

Der analoge Prozeß verläuft bei dem isomeren β -Naphthoyl-methyl-essigester nur in einer Richtung; mit etwa 70% Ausbeute entsteht hierbei ebenfalls das 4.5-Benzo-2-methyl-indan-dion-(1.3), das sich mit dem oben genannten in jeder Hinsicht identisch erweist. Das nachfolgende Schema führt den Reaktionsmechanismus und die Struktur der genannten Körper nochmals vor Augen:



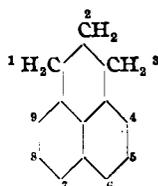
Der Ersatz der Methylgruppe durch die Äthyl- und *n*-Propylgruppe begünstigt die Kondensation des α -Esters in *peri*-Stellung. Während der α -Naphthoyl-methyl-essigester etwa zu gleichen Teilen X und XI bildet, geht die Ausbeute an 2-Alkyl-naphthindandion bei dem α -Naphthoyl-äthyl-essigester zugunsten der isomeren *peri*-Verbindung stark zurück und ist bereits bei dem α -Naphthoyl-*n*-propyl-essigester praktisch unmerklich. Man geht daher zur Darstellung der Alkyl-naphthindandione zweckmäßig nur von den β -Estern aus.

In der beschriebenen Weise wurden folgende Körper synthetisiert:

2-Methyl- <i>peri</i> -naphthindandion	Schmp. 176—177° unt. Zers.
2-Äthyl- <i>peri</i> -naphthindandion	Schmp. 186° unt. Zers.
2- <i>n</i> -Propyl- <i>peri</i> -naphthindandion	Schmp. —
2-Methyl-4.5-benzo-indandion	Schmp. 110°
2-Äthyl-4.5-benzo-indandion	Schmp. 116°
2- <i>n</i> -Propyl-4.5-benzo-indandion	Schmp. 69°

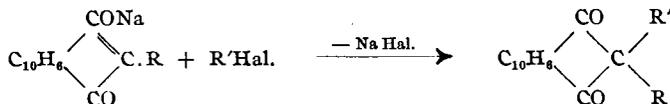
Sämtliche Alkyl-*peri*-naphthindandione schmelzen unter Zersetzung, sind gelb und besitzen nur geringes Krystallisationsvermögen. In Alkali und auch in Schwefelsäure lösen sie sich leicht mit orangeroter Farbe. Das 2-Methyl-*peri*-naphthindandion vermag aus Ameisensäure in prächtigen

***) Bezifferung nach Beilstein, I. Erg.-Werk, Bd. VII/VIII, 391.



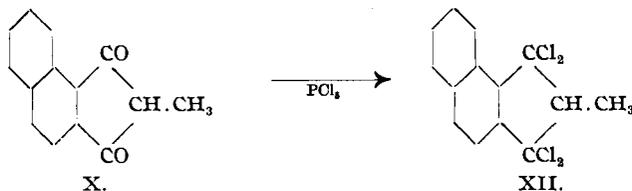
orangeroten Nadeln mit einem Mol. der Säure zu kristallisieren, ebenso die Äthylverbindung.

Sämtliche Alkyl-naphthindandione schmelzen ohne Zersetzung, sind farblos und gut kristallisiert; sie geben nicht die für 2-Alkyl-indandione typische violette Halochromie mittels kalter konz. Schwefelsäure. Charakteristisch für diese Körperklasse ist die violette Farbe der Enolsalze, die sich mit Alkalien leicht bilden und sich mit Halogenalkyl leicht zu den entsprechenden farblosen *C*-Alkyl-Körpern umsetzen:



So lieferte das 2-Methyl-naphthindandion-natrium mittels Jodmethyls das 2,2-Dimethyl-naphthindandion vom Schmp. 121° und das 2-Äthyl-naphthindandion-natrium mittels Jodäthyls das 2,2-Diäthyl-naphthindandion¹¹⁾ vom Schmp. 97°.

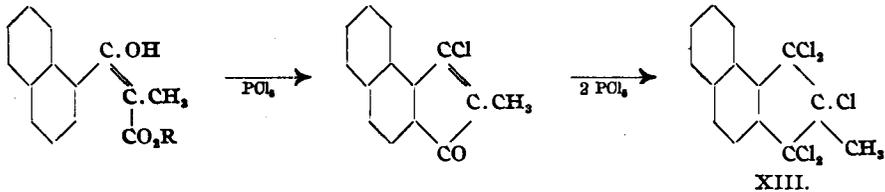
Bei Reaktionen der enolischen OH-Gruppe der 2-Alkyl-naphthindandione ist die Kenntnis der Lage der Doppelbindung nicht ohne Bedeutung. Zur Klärung dieses Problems sollte der Versuch beitragen, die Enolform des Methyl-naphthindandions mittels Phosphorpentachlorids als Chlor-methyl-naphthindon zu fixieren. Die beiden möglichen isomeren Chlor-methyl-naphthindone sollten zum Vergleich aus dem α - und β -Naphthoyl-methyl-essigester analog der Synthese des 3-Chlor-2-methyl-indons¹²⁾ aus Benzoyl-methyl-essigester dargestellt werden. Das Versuchsergebnis war unerwartet. Abweichend von der Reaktionsweise der 2-Alkyl- und 2-Aryl-indandione entstand aus X und Phosphorpentachlorid im Mol.-Verhältnis 1 : 1 kein einheitliches Produkt und im Verhältnis 1 : 10 das Diketenchlorid des Ausgangskörpers, das 1.1.3.3-Tetrachlor-2-methyl-4.5-benzo-indan (XII):



In Verbindung mit diesem Ergebnis sei auf ein weiteres Derivat des 2-Methyl-naphthindans hingewiesen. Gelegentlich des Studiums der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α -Naphthoyl-methyl-essigester in Verfolg der Bildungsmöglichkeiten oben genannter Chlor-methyl-naphthindone konnte das 1.1.2.3.3-Pentachlor-2-methyl-4.5-benzo-indan (XIII) gewonnen werden, das seine Entstehung folgender Reaktionsweise verdankt:

¹¹⁾ Die von Freund u. Fleischer, A. **373**, 317 [1910], beschriebene Verbindung vom Schmp. 79—81° dürfte kein reines Produkt gewesen sein.

¹²⁾ B. **70**, 1839 [1937].



Die angegebene Struktur XIII ist durch die Verseifbarkeit des Reaktionsproduktes zu 2-Methyl-2-chlor-naphthindandion bewiesen. Letzteres ließ sich mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig zu dem bekannten 2-Methyl-naphthindandion reduzieren und auch daraus mittels Sulfurylchlorids darstellen.

Die im vorstehenden behandelte Synthese von 2-Alkyl-naphthindandion aus α - und β -Naphthoyl-alkyl-essigestern gelingt auch mit Phosphoroxychlorid an Stelle von konz. Schwefelsäure, und zwar kondensieren die β -Ester sämtlich leichter als die entsprechenden isomeren α -Ester. Allerdings erfordert die erfolgreiche Anwendung dieses zunächst unzuverlässig erscheinenden Kondensationsmittels eine gewisse Übung, und es empfiehlt sich, nur kleinere Ester Mengen zur Reaktion zu bringen, da leicht spontane Verharzung eintritt.

Besonders bewährt sich Phosphoroxychlorid bei der Synthese der 2-Benzyl-naphthindandione, da, wo konz. Schwefelsäure gänzlich versagt. Nach einem im Versuchsteil näher beschriebenen Verfahren erhält man aus dem α - und β -Naphthoyl-benzyl-essigester etwa 50% 4.5-Benzo-2-benzyl-indandion-(1.3).

Erfahrungsgemäß begünstigt eine Nitro- oder Phenylgruppe in p -Stellung des Benzyls den Ringschluß derartiger Ester in der gekennzeichneten Weise. In der Tat erfolgte bei dem β -Naphthoyl-[p -nitro-benzyl]-essigester und dem β -Naphthoyl-[p -phenyl-benzyl]-essigester die Kondensation in α -Stellung besonders glatt mit etwa 65% Ausbeute.

Die erhaltenen Benzyl-derivate des 4.5-Benzo-indandions sind im reinsten Zustand farblose, schwerlösliche, gut kristallisierende und unzersetzt schmelzende Körper, die sich in den Haupteigenschaften nur unwesentlich vom 2-Methyl-naphthindandion unterscheiden.

Zur Darstellung der beschriebenen Naphthindenderivate ist es nicht notwendig, von den reinen α - oder β -Naphthoyl-essigestern auszugehen, die zu ihrem Aufbau α - oder β -Naphthoesäure benötigen; es kann auch ein Gemisch beider Ester verwendet werden. Ein wohlfeiles Ausgangsprodukt erhält man aus Naphthalin und Oxalylchlorid nach Friedel-Crafts. Dieses Gemisch von α - und β -Naphthoesäure¹³⁾ läßt sich in Anlehnung an die Vorschrift von Weizmann und Falkner¹⁴⁾ über den Naphthoyl-acetessigester zu Naphthoyl-essigester verarbeiten.

Beschreibung der Versuche.

Die im folgenden für die beschriebenen Kondensationen benötigten Aroyl-alkyl-essigester¹⁵⁾ wurden sämtlich in gleicher Weise dargestellt. Aus äquivalenten Mengen Aroyl-essigester und alkoholischem Natriumalkoholat wurde zunächst das Enolsalz des Esters gebildet und dieses dann mit der dem Na-

¹³⁾ B. 44, 208 [1911].

¹⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 89, 124 [1906].

¹⁵⁾ vergl. auch Journ. chem. Soc. London 95, 2045 [1909].

trium entsprechenden Menge Halogenalkyl in der Siedehitze umgesetzt. Ausb. etwa 80%. Wegen der analogen Darstellungsweise mögen bei den erstmalig dargestellten Ausgangsprodukten einige Zahlenangaben genügen. Wo diese fehlen, sind die hinreichend rein anfallenden Ester im Hochvakuum nur unter erheblicher Zersetzung destillierbar und daher ohne besondere Reinigung verwendet worden.

2-Äthyl-indan-dion-(1.3).

Eine Lösung von 6 g Benzoyl-äthyl-essigsäure-äthylester¹⁶⁾ in 60 ccm konz. Schwefelsäure wurde einige Min. auf 100° erhitzt. Sobald hierbei die Farbe der Lösung tief violettrot geworden war und schwaches Schäumen einsetzte, wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt, auf Eis gegossen und ausgeäthert. Dem Äther wurde alsdann das Äthyl-indandion durch Ausschütteln mit verd. Natronlauge entzogen. Es ging als rotes Enolsalz in die Lauge, wurde daraus durch Ansäuern mit verd. Schwefelsäure gefällt und schließlich ausgeäthert. Als Ätherrückstand hinterblieb zunächst öliges 2-Äthyl-indandion, das über Eis erstarrte und aus Ligroin in farblosen prismatischen Säulen krystallisierte. Schmp. 55.5°. Ausb. 2 g.

5.132 mg Sbst.: 14.24 mg CO₂, 2.61 mg H₂O.

C₁₁H₁₀O₂. Ber. C 75.70, H 5.75. Gef. C 75.80, H 5.69.

Der Körper ist in wäßrigem Alkali mit roter und in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe leicht löslich. Die Beständigkeit ist nur gering. Die analysenreine Substanz war bereits nach einer Woche unter Abspaltung von Propionsäure weitgehend zersetzt.

2-*n*-Propyl-indan-dion-(1.3).

Die Darstellung dieser Substanz entspricht der des 2-Äthyl-indandions. Aus 5 g Benzoyl-*n*-propyl-essigester¹⁷⁾ wurden 1.8 g 2-*n*-Propyl-indandion erhalten. Der Körper ist in den gebräuchlichsten organ. Lösungsmitteln leicht löslich und krystallisiert aus wenig Alkohol bei —10° in farblosen, vierseitigen, vielfach verwachsenen Prismen, die bei 50.5° schmelzen.

4.730 mg Sbst.: 13.250 mg CO₂, 2.680 mg H₂O*.

C₁₂H₁₂O₂. Ber. C 76.60, H 6.38. Gef. C 76.40, H 6.29.

Der Körper zerfließt an der Luft bereits nach wenigen Tagen unter Abspaltung von Buttersäure.

2-*n*-Butyl-indan-dion-(1.3).

5 g Benzoyl-*n*-butyl-essigester (Sdp.₁₂160°), dargestellt aus Natrium-benzoyl-essigester und *n*-Butylbromid, wurden in der oben beschriebenen Weise mittels 30 ccm konz. Schwefelsäure kondensiert. Ausb. 1.8 g 2-*n*-Butyl-indandion.

Der Körper krystallisiert aus wenig Alkohol bei etwa —10° in weißen, seidigen, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 33°¹⁸⁾.

5.003 mg Sbst.: 14.130 mg CO₂, 3.080 mg H₂O*.

C₁₃H₁₄O₂. Ber. C 77.20, H 6.95. Gef. C 77.20, H 6.85.

* Wegen der geringen Beständigkeit der Verbindung ist die Analyse sofort nach der Darstellung durchgeführt worden.

¹⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **95**, 2047 [1909].

¹⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **49**, 160 [1886].

¹⁸⁾ Zum Absaugen der Krystalle war eine doppelwandige kühlbare Porzellanutsche unentbehrlich.

2-[*p*-Nitro-benzyl]-indan-dion-(1.3).

5 g Benzoyl-*p*-nitrobenzyl-essigester (Schmp. 92—93°), dargestellt aus molaren Mengen Natrium-benzoyl-essigester und *p*-Nitro-benzylbromid, wurden mit 30 ccm 96-proz. Schwefelsäure in üblicher Weise kondensiert. Bei Verrühren der abgekühlten schwefelsauren Lösung mit Eis schied sich die Verbindung bereits in fester Form ab und kristallisierte aus Tetrachlorkohlenstoff in gelbstichigen, fast farblosen Nadeln vom Schmp. 143°. Ausb. 3 g.

4.620 mg Sbst.: 11.580 mg CO₂, 1.665 mg H₂O.

C₁₆H₁₁O₄N. Ber. C 68.30, H 3.92. Gef. C 68.39, H 4.01.

Der Körper bildet mit alkoholischem Alkali oder Alkoholat ein orangefarbenes Enolsalz und ist in konz. Schwefelsäure mit roter Halochromie leicht löslich.

2-Benzyl-2-[*p*-nitro-benzyl]-indan-dion-(1.3).

1) 1.2 g 2-[*p*-Nitro-benzyl]-indan-dion-(1.3) wurden zur Bildung des Enolsalzes mit einer Lösung von 0.1 g Natrium in 20 ccm Alkohol (absol.) versetzt und hierauf mit 0.54 g Benzylchlorid unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach 2 Stdn. wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Äther digeriert. Der Äther-Rest kristallisierte aus Alkohol in farblosen Prismen, die bei 141° schmolzen. Ausb. 1 g.

2) Eine Lösung von 1.15 g 2-Benzyl-indan-dion-(1.3)¹⁹⁾ in wenig Alkohol wurde nacheinander mit einer Lösung von 0.1 g Natrium in 20 ccm Alkohol und 0.84 g *p*-Nitro-benzylchlorid versetzt und dann 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Alkohols auf dem Wasserbade konnte dem NaCl-haltigen Rückstand durch Auskochen mit Äther etwa 1 g des farblosen 2-Benzyl-2-[*p*-nitro-benzyl]-indandions entzogen werden. Schmp. 141° aus Alkohol. Ein Gemisch gleicher Mengen der nach Methode 1 und 2 erhaltenen Verbindung schmolz ohne Depression.

Perinaphthindandion₂

Eine Lösung von 10 g α -Naphthoyl-essigester²⁰⁾ in 50 ccm konz. Schwefelsäure wurde schnell auf 80° erhitzt, dann abgekühlt und auf Eis gegossen. Es fielen gelbe Flocken, die aus Eisessig zunächst etwa zu gleichen Teilen in gelben, dünnen Schuppen und gelben, verfilzten Nadelchen kristallisierten. Bei weiterem Umkristallisieren verschwanden die Nadelchen zugunsten der Schuppen, die bei 245—252° unt. Zers. schmolzen und Perinaphthindandion mit konstantem Gehalt an Schwefelsäure darstellten. Ausb. 10 g.

Zur Analyse wurde I. aus Eisessig und II. aus Ameisensäure umgelöst:

I. 4.953 mg Sbst.: 10.805 mg CO₂, 1.550 mg H₂O. — II. 5.216 mg Sbst.: 11.270 mg CO₂, 1.780 mg H₂O. — I. 10.238 mg Sbst.: 6.140 mg BaSO₄. — II. 10.921 mg Sbst.: 6.470 mg BaSO₄.

Gef. I. C 59.53, H 3.50, S 8.23. II. C 58.96, H 3.82, S 8.14.

Die gelbe Verbindung ist in Alkohol leicht, in Eisessig und Ameisensäure nur mäßig und in Äther, Benzol, Ligroin und Wasser praktisch unlöslich.

¹⁹⁾ G. Singer, Dissertat. Univ. Berlin [1936], S. 41.

²⁰⁾ Hellgelbes Öl, im Hochvakuum nicht ohne Zers. destillierbar, analog der Darstellung von β -Naphthoyl-essigester erhalten; vergl. Journ. chem. Soc. London **89**, 124 [1906].

Aus ihrer essigsäuren Lösung fällt Benzidin oder Bariumchlorid in Eisessig Benzidin- bzw. Bariumsulfat; alkoholischen Lösungen entzieht Bariumcarbonat die Schwefelsäure.

Zur Darstellung des Perinaphthindandions wurde das gelbe Zwischenprodukt in verd. Natronlauge gelöst und die orangerote Enolsalzlösung mit Salzsäure angesäuert. Die ausgeschiedenen Flocken fielen aus Eisessig in glänzenden, gelbbraunen, vierseitigen Prismen, die sich oberhalb 250° bis etwa 265° zersetzten. Ausb. 6.3 g.

4.880 mg Sbst.: 14.220 mg CO₂, 1.830 mg H₂O.

C₁₃H₈O₂. Ber. C 79.60, H 4.08. Gef. C 79.50, H 4.17.

Der Körper zeigte im Gemisch mit dem von Errera²¹⁾ beschriebenen „Perinaphthindandion“ keine Schmp.-Depression. Auch das Verhalten der Krystalle im polarisierten Licht war gleichartig.

4.5-Benzo-indan-dion-(1.3) („Naphthindandion“).

Aus 5 g β-Naphthoyl-essigester²²⁾ vom Schmp. 34° durch Erhitzen mit 50 ccm konz. Schwefelsäure auf 120°. Bei Gießen der schwefelsäuren Lösung auf Eis fiel das Naphthindandion erst nach längerem Stehenlassen im Eisschrank in fester Form aus. Zum sofortigen Aufarbeiten wurde im übrigen wie unter 2-Äthyl-indandion angegeben verfahren, nur wurde wegen der geringen Löslichkeit des Naphthindandions in Äther mit viel Benzol ausgeschüttelt. Ausb. 0.6 g. Aus Alkohol lange biegsame, hellgelbe Nadeln, die bei 177—178° unter Zersetzung schmelzen. Mit Alkoholat entstand ein rotes Enolsalz, das in der Siedehitze mit Jodmethyl umgesetzt wurde. 0.4 g des dargestellten Naphthindandions, 0.1 g Natrium in 20 ccm Alkohol und 1 g Jodmethyl ergaben 0.15 g 2.2-Dimethyl-4.5-benzo-indandion²³⁾ vom richtigen Schmp. 121°.

4.5-Benzo-2-methyl-indan-dion-(1.3).

A) Kondensation mittels Schwefelsäure:

1) 20 g α-Naphthoyl-methyl-essigester (Sdp.₂ 171—174°), dargestellt aus dem Natriumsalz des α-Naphthoyl-essigesters und Jodmethyl, wurden mit 50 ccm konz. Schwefelsäure auf 110° erhitzt, bei dieser Temperatur 2 Min. gerührt und auf Eis gegossen. Nach kurzer Zeit war das abgeschiedene, zunächst sirupöse Produkt krystallin erstarrt, es wurde auf Ton getrocknet und in Alkohol gelöst. Bei 0° fiel aus der rotbraunen Lösung das Benzo-methyl-indandion, während die isomere *peri*-Verbindung in der Mutterlauge blieb. Das Krystallisat kam aus Ligroin in farblosen, flachen, vierseitig-schiefwinkligen Prismen. Schmp. 110°. Ausb. 6.5 g.

5.160 mg Sbst.: 15.120 mg CO₂, 2.250 mg H₂O.

C₁₄H₁₀O₂. Ber. C 80.00, H 4.76. Gef. C 79.90, H 4.85.

Die Verbindung ist in Aceton, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht, in Alkohol und Ligroin mäßig und in Wasser nicht löslich. Wäßrige und alkoholische Alkalien lösen leicht mit violetter und konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe.

²¹⁾ Gazz. chim. Ital. **41** I, 191 [1911].

²²⁾ Weizmann u. Falkner, Journ. chem. Soc. London **89**, 124 [1906].

²³⁾ Freund u. Fleischer, A. **399**, 185 [1913].

2.2-Dimethyl-4.5-benzo-indandion: 1 g 4.5-Benzo-2-methyl-indandion wurde mit einer Lösung von 0.1 g Natrium in 10 ccm Alkohol und dann mit 2 g Jodmethyl versetzt. Nach Kochen unter Rückfluß bis zur Entfärbung wurde zur Trockne eingedampft und mit Äther digeriert. Der Äther-Rest, aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz bei 121°. Ausb. 0.6 g.

2) 10 g β -Naphthoyl-methyl-essigester (Schmp. 45°), dargestellt aus Natrium- β -naphthoyl-essigester und Jodmethyl, in üblicher Weise mit 25 ccm konz. Schwefelsäure behandelt, ergaben 6 g 4.5-Benzo-2-methyl-indandion. Schmp. 110°.

Ein Gemisch etwa gleicher Mengen des aus dem α - und β -Ester erhaltenen Körpers schmolz ohne Depression. Beide Krystallkörper verhielten sich im polarisierten Licht vollkommen gleichartig.

B) Kondensation mittels Phosphoroxychlorids: 10 g β -Naphthoyl-methyl-essigester wurden in 40 ccm Phosphoroxychlorid gelöst, mit einigen Tropfen Wasser versetzt und im offenen Gefäß 12 Std. stehengelassen. Alsdann wurde einige Min. zum gelinden Sieden erhitzt, abgekühlt, auf Eis gegossen und unter langsamem Erwärmen auf etwa 40° tüchtig gerührt, bis das Phosphoroxychlorid zersetzt war. In der Kälte erstarrten die zurückgebliebenen suspendierten Öltröpfchen zu bräunlichen Flocken, die aus Alkohol farblos in der für 2-Methyl-naphthindandion charakteristischen Form krystallisierten Schmp. 110°. Ausb. 7 g.

Das Gelingen der Kondensation mittels Phosphoroxychlorids ist von einem bestimmten Gehalt desselben an Chlorwasserstoff und Phosphorsäure abhängig. Mitunter tritt beim Erwärmen des Reaktionsgemisches unter Aufschäumen beträchtliche oder vollständige Verharzung ein.

2-Methyl-*peri*-naphthindandion.

20 g α -Naphthoyl-methyl-essigester lieferten bei der vorstehend beschriebenen Kondensation mittels Schwefelsäure ein rotbraunes Rohprodukt, aus dessen alkoholischer Lösung das 4.5-Benzo-2-methyl-indandion gewonnen wurde. Die alkoholische Mutterlauge mit dem H_2SO_4 -haltigen Methyl-*peri*-naphthindandion wurde nun mit 5 ccm 30-proz. Natronlauge schwach erwärmt und die *peri*-Verbindung durch Ansäuern mit verd. Salzsäure gefällt. Die ausgeschiedene käsigte Masse wurde auf Ton getrocknet und fiel aus Xylol in gelben Mikrokrystallen, die gewöhnlich die ganze Flüssigkeit gallertartig erfüllten und beim Abnutschen das Lösungsmittel hartnäckig zurückhielten. Schmp. 176—177° unt. Zers. Ausb. 5 g. Zur Analyse wurde bei 50°/1 getrocknet.

4.937 mg Sbst.: 14.500 mg CO_2 , 2.140 mg H_2O .

$C_{14}H_{10}O_2$. Ber. C 80.00, H 4.76. Gef. C 80.10, H 4.83.

Der gelbe Körper löst sich leicht in konz. Schwefelsäure mit gelber und in Sodalösung, Alkalilauge und Ammoniak mit orangeroter Farbe. In Eisessig und Xylol ist er mäßig, in Äther, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff nur sehr schwer und in Wasser nicht löslich. Beim Umkrystallisieren aus Ameisensäure nimmt er 1 Mol. dieser auf und bildet prächtige orangerote Spieße, die schon bei etwa 100° sintern und erst um 173° schmelzen. Zur Analyse wurde über Ätzkali bei 18°/1 getrocknet.

4.698 mg Sbst.: 12.055 mg CO_2 , 1.960 mg H_2O .

$C_{14}H_{10}O_2 + HCOOH$. Ber. C 70.30, H 4.68. Gef. C 70.10, H 4.76.

Im Hochvakuum bei 100° geht die Ameisensäure verloren, ebenso bei Umkrystallisieren aus Xylol.

4.5-Benzo-1.1.3.3-tetrachlor-2-methyl-indan.

Eine Lösung von 1 g 4.5-Benzo-2-methyl-indandion in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde mit 10 g Phosphorpentachlorid 4 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Alsdann wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand im Ölbad 2 Stdn. bei 150° gehalten, hierauf abgekühlt und mit Eis verrührt. Es schieden sich bräunliche Flocken ab, die aus Alkohol farblose zusammenhaftende Krystalle mit vielen Durchdringungen und Verwachsungen bildeten. Schmp. 103°. Ausb. 0.7 g.

5.263 mg Sbst.: 10.210 mg CO₂, 1.500 mg H₂O. — 11.353 mg Sbst.: 20.150 mg AgCl.
C₁₄H₁₀Cl₄. Ber. C 52.80, H 3.15, Cl 44.10. Gef. C 53.00, H 3.19, Cl 43.90.

4.5-Benzo-1.1.2.3.3-pentachlor-2-methyl-indan.

Es wurden 14 g α -Naphthoyl-methyl-essigester mit 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 70 g Phosphorpentachlorid unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, bis kein Chlorwasserstoff mehr entwich. Hierauf wurde das Reaktionsprodukt am absteigenden Kühler 4 Stdn. auf 155—160° erhitzt, abgekühlt, mit Eis verrührt und mit Äther aufgenommen. Der Ätherauszug wurde zur Entfernung saurer Anteile mit Sodalösung und mit Wasser ausgeschüttelt und nach Trocknen mit Calciumchlorid eingedampft. Der Rückstand erstarrte in der Kälte und krystallisierte aus Alkohol in farblosen 6-seitigen Tafeln vom Schmp. 145.5°. Ausb. 2.3 g.

15.759 mg Sbst.: 31.700 mg AgCl.

C₁₄H₆Cl₅. Ber. Cl 50.00. Gef. Cl 49.7.

Der Körper ist in warmer alkoholischer Natronlauge mit violetter und in kalter konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löslich.

4.5-Benzo-2-chlor-2-methyl-indan-dion-(1.3): 1) 0.3 g 4.5-Benzo-1.1.2.3.3-pentachlor-2-methyl-indan wurden in 30 ccm 96-proz. Schwefelsäure unter Erwärmen auf 100° gelöst, abgekühlt und auf Eis gegossen. Der käsige Niederschlag krystallisierte aus Alkohol in langen farblosen Nadeln vom Schmp. 132°. Ausb. 0.19 g.

8.841 mg Sbst.: 5.220 mg AgCl.

C₁₄H₆O₂Cl. Ber. Cl 14.50. Gef. Cl 14.60.

2) Eine Lösung von 1 g 4.5-Benzo-2-methyl-indandion in 5 ccm Sulfurylchlorid wurde auf dem Wasserbade langsam eingedampft, der Rückstand mit kaltem Wasser verrührt und das körnige Produkt aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 132°. Ausb. 0.9 g.

Ein Gemisch gleicher Teile der nach Methode 1 und 2 dargestellten Verbindung schmolz ohne Depression.

Die Darstellung der nun im folgenden beschriebenen Naphthinden- und *peri*-Naphthinden-Derivate geschah nach dem Schwefelsäure- und Phosphoroxchlorid-Verfahren ebenso, wie unter 4.5-Benzo-2-methyl-indandion und 2-Methyl-*peri*-naphthindandion angegeben. Wegen der Gleichartigkeit der Kondensationsverfahren sei auf die Gewinnung der Körper im einzelnen nicht näher eingegangen.

4.5-Benzo-2-äthyl-indan-dion-(1.3).

Aus 5 g α -Naphthoyl-äthyl-essigester mittels Schwefelsäure. Ausb. 0.5 g.

Aus 5 g β -Naphthoyl-äthyl-essigester (Sdp.₅178°) nach dem Phosphoroxchlorid-Verfahren. Ausb. 2 g. Krystallisiert aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmp. 116°.

4.449 mg Sbst.: 13.050 mg CO₂, 2.130 mg H₂O.

C₁₆H₁₄O₂. Ber. C 80.30, H 5.36. Gef. C 80.10, H 5.36.

In Aceton und Eisessig leicht, in Alkohol, Benzol und Ligroin mäßig und in Äther schwer löslich.

2,2-Diäthyl-naphthindandion²⁴): 0.63 g Äthyl-naphthindandion wurden nacheinander mit einer Lösung von 0.1 g Natrium in 20 ccm Alkohol und 2 g Äthyljodid versetzt. Nach 1/2-stdg. Sieden wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Äther digeriert und der Äther-Rest aus Alkohol umkrystallisiert. Grünstichige, fast farblose Rhomboeder vom Schmp. 97°; in wäßrigem Alkali nicht und in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe löslich. Ausb. 0.4 g.

4.315 mg Sbst.: 12.825 mg CO₂, 2.415 mg H₂O.

C₁₇H₁₆O₂. Ber. C 80.95, H 6.35. Gef. C 81.10, H 6.22.

2-Äthyl-*peri*-naphthindandion.

Aus 2 g α -Naphthoyl-äthyl-essigester mittels Schwefelsäure über ein H₂SO₄-haltiges Zwischenprodukt. Ausb. 0.9 g.

Aus Ligroin-Benzol-Gemisch gelbe Prismen. Schmp. um 186° unt. Zers.

5.308 mg Sbst.: 15.580 mg CO₂, 2.490 mg H₂O.

C₁₆H₁₄O₂. Ber. C 80.30, H 5.36. Gef. C 80.00, H 5.21.

Aus Ameisensäure ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen; orangefarbene Nadeln, die wahrscheinlich 1 Mol. Ameisensäure enthalten.

4.5-Benzo-2-*n*-propyl-indan-dion-(1.3).

Diese Verbindung wurde aus α -Naphthoyl-*n*-propyl-essigester nur in sehr geringer Menge erhalten. Die Kondensation von 5 g des entsprechenden β -Esters mittels Phosphoroxchlorids verlief günstiger. Ausb. 1.6 g. Feinkrystallines, weißes Pulver aus wenig Alkohol. Schmp. 69°.

5.307 mg Sbst.: 15.690 mg CO₂, 2.820 mg H₂O.

C₁₆H₁₄O₂. Ber. C 80.60, H 5.88. Gef. C 80.70, H 5.92.

2-*n*-Propyl-*peri*-naphthindandion: Vermutlich aus 2 g α -Naphthoyl-*n*-propyl-essigester und konz. Schwefelsäure. Ausbeute 1.2 g eines in Sodalösung löslichen, gelben, amorphen Körpers, der wegen seines geringen Krystallisationsvermögens aus den gebräuchlichsten organ. Lösungsmitteln nicht analysenrein erhalten werden konnte. Bei längerem Stehenlassen aus Eisessig rostrote Drusen und kugelige Büschel von Prismen, unlöslich in kalter Alkalilauge. Wahrscheinlich Veresterung der Enolform. Zersetzung von 220° an.

4.5-Benzo-2-benzyl-indan-dion-(1.3).

Nicht mittels Schwefelsäure, sondern nur bei Verwendung von Phosphoroxchlorid aus α - und β -Naphthoyl-benzyl-essigester darstellbar. Ausb. 40—50%. Krystallisiert aus viel Alkohol in gespitzten, farblosen, zu Büscheln und Zwillingen zusammengelagerten Prismen, die in Aceton leicht, in Alkohol schwer und in Äther nahezu unlöslich sind. In alkoholischer Lauge

²⁴) Freund u. Fleischer, A. **373**, 317 [1910]; **402**, 61, Anm. 3 [1913].

mit violetter und in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe löslich. Schmp. 129°.

4.625 mg Sbst.: 14.230 mg CO₂, 2.019 mg H₂O.

C₂₀H₁₄O₂. Ber. C 83.91, H 4.89. Gef. C 83.99, H 4.84.

4.5-Benzo-2-[*p*-nitro-benzyl]-indan-dion-(1.3).

5 g β-Naphthoyl-*p*-nitrobenzyl-essigester, aus Natrium-β-naphthoyl-essigester und *p*-Nitrobenzylbromid als dickes, gelbliches Öl erhalten, wurden 3 Tage mit 30 ccm Phosphoroxychlorid stengelassen. Dann in üblicher Weise aufgearbeitet. Ausb. 2.8 g. Auch aus dem α-Ester zu erhalten. Aus Dioxan-Alkohol-Gemisch farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 186°. In Dioxan leicht, in Alkohol schwer und in Äther fast unlöslich. Bildet mit Alkali ein rotes Enolsalz und zeigt mit konz. Schwefelsäure orangerote Halochromie.

4.482 mg Sbst.: 11.915 mg CO₂, 1.590 mg H₂O.

C₂₀H₁₃O₄N. Ber. C 72.60, H 3.93. Gef. C 72.40, H 3.95.

4.5-Benzo-2-[*p*-phenyl-benzyl]-indan-dion-(1.3).

Diese Verbindung fiel als schwerlöslicher Niederschlag aus einer Lösung von β-Naphthoyl-[*p*-phenyl-benzyl]-essigester in Phosphoroxychlorid nach 3-tägigem Stehenlassen im offenen Gefäß (Schmp. des Esters 84–96° aus Ligroin, erhalten aus Natrium-β-naphthoyl-essigester und *p*-Phenyl-benzylbromid²⁵). Auch aus dem entsprechenden α-Ester darstellbar. Ausb. 3 g aus 5 g β-Ester. Aus Dioxan-Alkohol-Gemisch farblose, dünne Nadeln vom Schmp. 136°; in Chloroform, Aceton und Dioxan leicht, in Alkohol schwer und in Äther kaum löslich. Das Enolsalz ist in alkoholischer Lösung kirschrot.

4.322 mg Sbst.: 13.640 mg CO₂, 1.890 mg H₂O.

C₂₆H₁₈O₂. Ber. C 86.20, H 4.94. Gef. C 86.10, H 4.87.

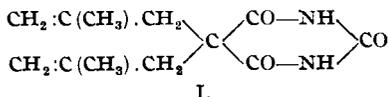
178. Otto Schales: Zwei Formen der 5.5-Di-isobutenyl-barbitursäure.

[Aus d. Pharmakolog. Institut d. Universität Tartu (Dorpat), Estland.]

(Eingegangen am 21. April 1938.)

Im Januar 1937 beschrieb ich die Darstellung von 5.5-Di-isobutenyl-barbitursäure (I) durch Umsetzung von 3-Chlor-2-methyl-propen-(1) mit Barbitursäure¹). Zu einer Lösung von Barbitursäure in wäßrigem Alkohol

ließ ich in der Wärme eine wäßrig-alkoholische Lösung von Isobutenylchlorid und Natriumacetat tropfen, trennte von einer ausgeschiedenen rosafarbenen Substanz ab und erhielt aus dem farblosen Filtrat die gewünschte Säure, die nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol analysenrein war und den Schmp. 222° zeigte.



²⁵) Der Ester bleibt gewöhnlich sirupös.

¹) O. Schales, B. 70, 116 [1937].