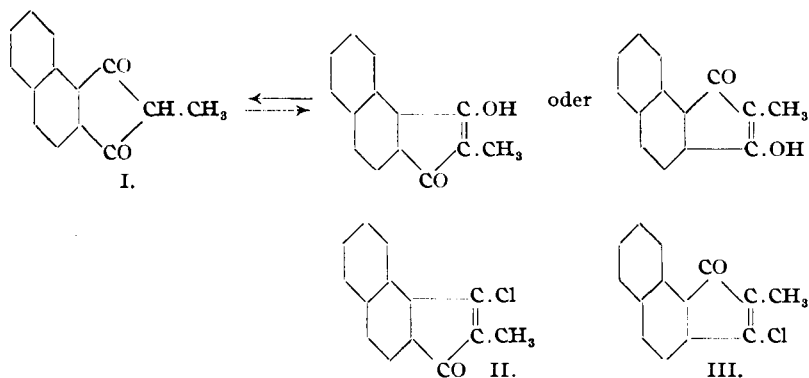


225. Georg Wojack, Siegfried Glupe und Horst Jatzkewitz: Synthesen in der Naphthindenreihe.

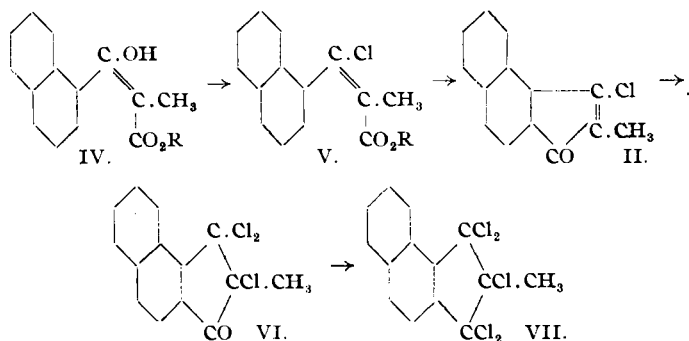
[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 25. Mai 1938.)

Zur Konstitutionsermittlung der Enolform des 2-Methyl-naphthindandions (I)¹⁾ und dessen Anhydro-bis-Verbindung, d. h. des entsprechenden Isobindons²⁾ sowie ähnlicher Naphthinden-Derivate benötigten wir eine Anzahl isomerer 3-Halogen-naphthindone und haben uns zunächst mit der Darstellung dieser Körper aus α - und β -Naphthoyl-essigester beschäftigt. Insbesondere interessierte uns das 2-Methyl-3-chlor-4.5-benzo-indon (II) und das isomere 2-Methyl-3-chlor-6.7-benzo-indon (III), zumal diese als Veresterungsprodukte der beiden theoretisch möglichen Enolformen des 2-Methyl-naphthindandions (I) mit Chlorwasserstoff anzusprechen sind, und das 3-ständige Halogenatom im Naphthindon-Typus beweglicher als im einfachen Indon-Typus³⁾ zu sein versprach.



Der kürzlich beschriebene Ringschluß von α -Naphthoyl-methyl-essigester (IV) zu 1.1.2.3.3-Pentachlor-2-methyl-4.5-benzo-indan (VII)⁴⁾ mittels Phosphorpentachlorids schien über II als Vorstufe zu führen:



¹⁾ B. 71, 1112 [1938].

²⁾ vergl. auch B. 70, 1842 [1937].

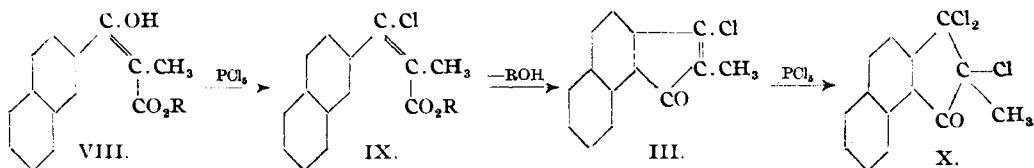
³⁾ C. Liebermann, B. 31, 2903 [1898]; 32, 260, 916 [1899]; 33, 2418, 2425 [1900].

⁴⁾ B. 71, 1114 [1938].

Wir versuchten daher, den vorstehend gekennzeichneten Reaktionsverlauf durch Umsetzung von α -Naphthoyl-methyl-essigester mit Phosphorpentachlorid im Mol.-Verhältnis 1:2 in zweiter Phase aufzuhalten. Dies gelang jedoch nur unvollständig⁵⁾. Als wir aber das zum größten Teil aus α -Methyl- β -chlor-*cis*-benzozimtsäureester (V) bestehende Reaktionsprodukt einer Nachkondensation mittels Acetylchlorids und einiger Tropfen Schwefelsäure unterwarfen, konnten wir das gewünschte 2-Methyl-3-chlor-4.5-benzoindon (II) gewinnen.

Die rote Verbindung II zeigt beim Lösen in kalter konz. Schwefelsäure nicht die für 2-Alkyl-3-chlor-indone⁶⁾ charakteristische tiefblaue Halochromie, sondern wird weitgehend zum 2-Methyl-naphthindandion (I) verseift, ein Befund, der die Frage nach der Konstitution — ob Naphthindon oder *peri*-Naphthindon — eindeutig für II entscheidet und uns auch einige Mißerfolge erklärt, die wir bei Versuchen zu verzeichnen hatten, derartige Körper durch Kondensation mittels Schwefelsäure nach dem sonst üblichen Verfahren darzustellen. Der Verseifungsmechanismus bei der Einwirkung von alkoholischem Alkali führt nicht direkt zu dem violetten Enolsalz des Methyl-naphthindandions, sondern über eine bräunliche Salzlösung, aus der dann bei Ansäuern I mit geringen, vermutlich durch Spaltung des Fünfringes entstandenen Verunreinigungen ausfällt.

In Anbetracht der Tatsache, daß der α -Naphthoyl-methyl-essigester die Tendenz zeigt, in β - und *peri*-Stellung des Naphthalinkerns zu kondensieren⁷⁾, waren erhebliche Ausbeuten an Methyl-chlor-naphthindon aus IV nicht zu erwarten. Um so glatter verlief die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β -Naphthoyl-methyl-essigester (VIII), der ja bekanntlich⁷⁾ unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure den Ring nur am α -ständigen Kohlenstoffatom des Naphthalinringes schließt, um so den gleichen Körper zu bilden, der auch in geringerer Menge aus dem entsprechenden α -Ester gewonnen werden kann. Das Versuchsergebnis war überraschend: Wird der β -Naphthoyl-methyl-essigester (VIII) in der gleichen Weise wie der entsprechende α -Ester mit der gleichen Menge Phosphorpentachlorid behandelt, so entsteht nicht das Methyl-pentachlor-naphthindon (VII), wie man erwarten könnte, sondern mit über 60% Ausbeute das 2-Methyl-2.3.3-trichlor-6.7-benzoindanon (X):



Der erwartete Reaktionsverlauf endet hier also vorzeitig mit einer Zwischenphase, die im Gegensatz zum hypothetischen VI unter den gewöhn-

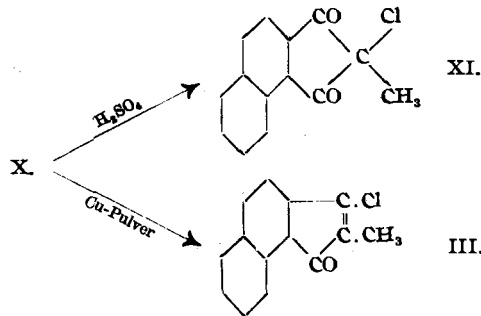
⁵⁾ Ebenso unbefriedigend verliefen Versuche mit 3 Mol. Phosphorpentachlorid; die hierbei beobachtete Überlagerung der Reaktionen macht eine direkte Gewinnung von II aussichtslos.

⁶⁾ vergl. 2-Methyl-3-chlor-indon, B. 70, 1842 [1937].

⁷⁾ B. 71, 1112, 1113 [1938].

lichen Versuchsbedingungen nicht befähigt war, mit überschüssigem Phosphor-pentachlorid weiterhin zu reagieren, ein günstiger Umstand, der uns die Gewinnung von III in glatter und nicht voraussehender Weise ermöglichte.

Die Konstitution des Methyl-trichlor-naphthindanons X ist durch folgende Eigenschaften sichergestellt: In konz. schwefelsaurer Lösung tritt in der Wärme Verseifung zu dem bekannten 2-Chlor-2-methyl-naphth-indandion (XI)⁴⁾ ein, während Kupferpulver in Alkohol partiell mit ausgezeichnete Ausbeute zum 2-Methyl-3-chlor-6.7-benzo-indon (III) dehalogeniert:



Das Naphthindon III stellt prächtige rote Prismen dar, die sich in konz. Schwefelsäure wie II unter Verseifung zu I lösen. Die alkalische Verseifung hat das gleiche Ergebnis.

Bezüglich der Reaktionsfähigkeit des Chloratoms in II und III ist zu bemerken, daß unsere Erwartungen nicht enttäuscht wurden. Die Versuche, die wir mit einer Reihe von Enolsalzen sowie mit Natriumamid und Natriumazid ausführten, brachten die gewünschten Ergebnisse, auf die wir demnächst in anderem Zusammenhang zurückkommen werden.

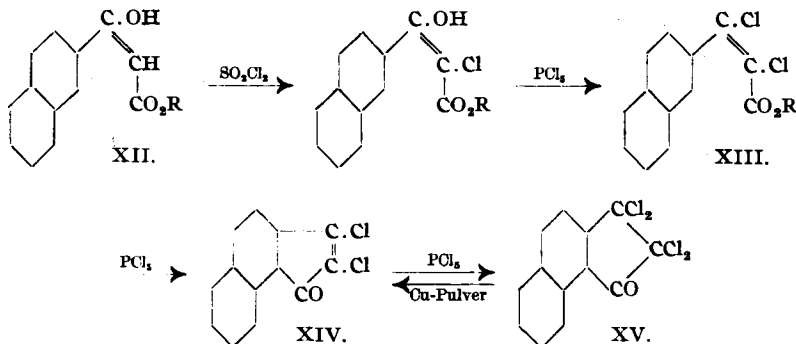
Läßt man auf β -Naphthoyl-methyl-essigester (VIII) Phosphor-pentachlorid im Mol.-Verhältnis 1:1 einwirken, so wird — im Gegensatz zum isomeren α -Ester (IV) — der Ring zu 30—35% geschlossen und das rote Naphthindon III direkt gewonnen. Daneben findet man in geringer Menge den Ester IX und das α -Methyl- β -[naphthyl-(2)]- β -chlor-acrylsäurechlorid, das in Gestalt der Säure isolierbar ist.

Nach alledem schien uns der β -Naphthoyl-essigester (XII) gleichfalls zur Bildung von Naphthinden-Derivaten geeignet zu sein. Wohl weiß man seit Perkin⁸⁾, daß der Benzoyl-essigester mit Phosphor-pentachlorid keine *cis*-Chlorzimsäure bildet, sondern die *trans*-Säure, die zum Ringschluß nicht befähigt ist; ob dies aber in analoger Weise bei der Benzo-Verbindung XII der Fall sein würde, war zum mindesten zweifelhaft in Anbetracht der Tatsache, daß auch XII unter der Einwirkung von konz. Schwefelsäure in „Naphthindandion“⁽¹⁾ übergeht.

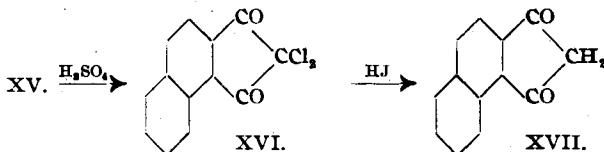
Die Versuche, die wir mit dem β -Naphthoyl-essigester ausführten, veranlaßten uns, aus später zu erörternden Gründen ein Wasserstoffatom der Methylengruppe vor der Einwirkung des Phosphor-pentachlorids durch Chlor zu ersetzen. Wir benutzten nunmehr nacheinander molare Mengen Sulfurylchlorid und mindestens 3.5-fach molare Mengen Phosphor-pentachlorid. Unter

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London 47, 256 [1885].

diesen Bedingungen geht XII zunächst in das Dichlorid des Naphthyl-(2)-propionsäureesters (XIII) über, das dann in seiner Eigenschaft als *cis*-Verbindung am α -ständigen Kohlenstoffatom des Naphthyls zum 2.3-Dichlor-naphthindon (XIV) kondensiert und schließlich nach Absättigung mit Chlor zu etwa 30% das 2.2.3.3-Tetrachlor-6.7-benzo-indanon (XV) als gut kristallisierendes Endprodukt liefert:



Der Ringschluß des Naphthyl-propionsäureester-dichlorids (XIII) am α -ständigen Kohlenstoffatom des Naphthyls folgt aus dem Verhalten des Tetrachlor-naphthindanons XV bei Verseifung mit konz. Schwefelsäure: es entsteht das „2.2-Dichlor-naphthindandion“ (XVI), dessen Chloratome mittels Jodwasserstoffs gegen Wasserstoff austauschbar sind. Das so erhaltene Produkt ist mit dem von F. Noto⁹⁾ aus Naphthalin-dicarbon-säure-(1.2)-ester und Essigester aufgebauten „Naphthindandion“ (XVII) identisch.



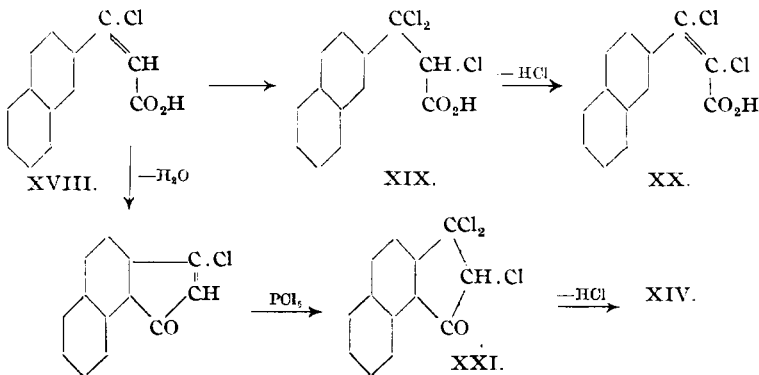
Erwartungsgemäß gelingt die partielle Dehalogenierung des farblosen Tetrachlor-naphthindanons (XV) zu dem roten 2.3-Dichlor-6.7-benzo-indon (XIV) glatt mittels Kupferpulvers in Alkohol. Die rote prächtig kristallisierende Verbindung nimmt bei Erhitzen mit Phosphorpentachlorid wieder zwei Chloratome auf und regeneriert das farblose Tetrachlor-naphthindanon XV.

Die direkte Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β -Naphthoyl-essigester gestaltete sich hinsichtlich der Gewinnung von Naphthinden-Derivaten wenig erfolgreich. Bei Anwendung von Phosphorpentachlorid im Mol.-Verhältnis 1:3.5 wurden lediglich 35% β -Chlor- β -[naphthyl-(2)]-acrylsäure (XVIII) und 6% α,β -Dichlor- β -[naphthyl-(2)]-acrylsäure (XX) isoliert. Die Aufarbeitung der nichtsauren Reaktionsprodukte bereitete außergewöhnliche Schwierigkeiten. Insbesondere machte sich die dauernde

⁹⁾ Gazz. chim. Ital. 45 II, 127, 427 [1915].

Abspaltung von Chlorwasserstoff aus den mit Sodalösung gewaschenen und daher zunächst neutralen Anteilen des Reaktionsproduktes unangenehm bemerkbar. Da man aus diesen Anteilen durch Destillation im Hochvakuum in geringer Menge das rote Naphthindon XIV abtrennen kann, liegt die Vermutung nahe, daß die störende Chlorwasserstoffentwicklung, die besonders auch die Destillation begleitet, der Bildung des unbeständigen Trichlor-naphthindanons XXI zuzuschreiben ist.

Den analogen Prozeß treffen wir auch bei der Entstehung der Dichlor-naphthyl-acrylsäure XX an. Wie wir durch Versuch feststellen konnten, ist XX aus XVIII hervorgegangen, und zwar auf dem Wege über die α, β -Trichlor- β -[naphthyl-(2)]-propionsäure (XIX), die ein zwangläufiges unbeständiges Zwischenprodukt darstellt, das unter freiwilliger Chlorwasserstoffabgabe in den ungesättigten Zustand übergeht:



Die vorstehenden Formelbilder lassen die Zusammenhänge im offenen und geschlossenen Zimtsäure-System erkennen und vermitteln zugleich eine Vorstellung, wie unübersichtlich die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α -Naphthoyle-essigester verlaufen würde, der ja bekanntlich die Tendenz zeigt, auch noch in *peri*-Stellung zu kondensieren.

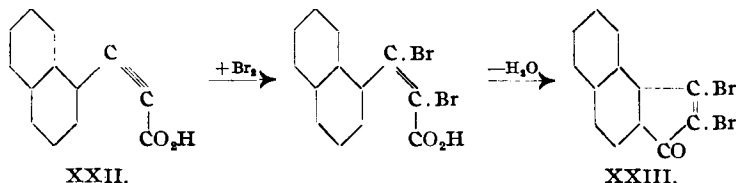
Unter diesen Umständen hielten wir es für angebracht, den α -Naphthoyle-essigester zunächst mit Sulfurylchlorid — wie bei der Synthese von XV — zu behandeln, um möglicherweise zum 2.3-Dichlor-4.5-benzo-indon zu gelangen, das uns noch für den systematischen Aufbau einiger Isobindon-Derivate fehlte. Die Versuche waren jedoch erfolglos: aus den harzigen Reaktionsgemischen ließen sich keine Einzelindividuen herauspräparieren.

Wir beschränkten daher zur Darstellung dieses Naphthindontypus den Weg über die Naphthyl-(1)-propionsäure (XXII), die gerade durch die Synthese der α -Naphthacrylsäure nach J. v. Braun und J. Nelles¹⁰⁾ leicht zugänglich geworden war. In Anlehnung an die Vorschrift von C. Kirschten¹¹⁾ zur Gewinnung von 2.3-Dibrom-indon aus *cis, trans*-Phenylpropionsäure-dibromid lagerten wir an die Naphthylpropionsäure XXII Brom an und kondensierten das Rohgemisch von *cis*- und *trans*-Dibrom-naphthyl-

¹⁰⁾ B. 66, 1470 [1933].

¹¹⁾ Dissertat. Univ. Berlin [1912], S. 12.

acrylsäure mit Phosphorpentoxyd, wobei etwa 40% des Dibromids in das rote 2.3-Dibrom-4.5-benzo-indon (XXIII) übergingen:



Die Naphthindon-Struktur XXIII glauben wir durch eine Oxydation¹²⁾ der roten Verbindung zu Prehnitsäure bewiesen zu haben; es wird jedoch auch versucht werden, von XXIII zu dem bekannten „Naphthindandion“ zu gelangen.

Beschreibung der Versuche.

2-Methyl-3-chlor-4.5-benzo-indon (II).

5 g α -Naphthoyl-methyl-essigester¹⁾ wurden mit 10 g Phosphor-pentachlorid und 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach 3 Stdn., als kein Chlorwasserstoff mehr entwich, wurde das Reaktionsgemisch mit Eis verrührt und mit Äther aufgenommen. Alsdann wurde die ätherische Lösung mit Calciumchlorid getrocknet, der Äther verjagt und der dunkelbraune Äther-Rest nach Zusatz von 50 ccm Acetylchlorid und 5 Tropfen konz. Schwefelsäure durch Eindampfen auf dem Wasserbade der Kondensation unterworfen. Der hochviscose schwarzbraune Rückstand wurde schließlich mit Wasser ausgewaschen und auf Ton gestrichen. Das Naphthindon hinterblieb als rotbraune Masse, die mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Es bildet schöne rote Nadeln, die gewöhnlich zu Sternchen und federartigen Gebilden zusammengelagert sind. Schmp. 133° (unkorr.). Ausb. 1 g.

4.330 mg Sbst.: 11.650 mg CO₂, 1.559 mg H₂O. — 4.049 mg Sbst.: 2.532 mg AgCl.
C₁₄H₉OCl. Ber. C 73.5, H 3.9, Cl 15.5. Gef. C 73.4, H 4.0, Cl 15.5.

Der Körper ist in Chloroform sehr leicht, in Alkohol mäßig und in Ligroin schwer löslich.

2-Methyl-4.5-benzo-indan-dion-(1.3): a) Etwa 0.2 g des nach der obigen Methode gewonnenen 2-Methyl-3-chlor-4.5-benzo-indons wurden in wenig warmer konz. Schwefelsäure gelöst. Bei Verdünnen mit Eiswasser schieden sich amorphe Flocken aus, die aus Alkohol in flachen, farblosen Prismen vom Schmp. 110° krystallisierten und sich durch den Mischschmelzpunkt mit 2-Methyl-4.5-benzo-indandion (I) identisch erwiesen. Ausb. 0.1 g.

b) Etwa 0.2 g 2-Methyl-3-chlor-4.5-benzo-indon wurden unter Erwärmen in alkohol. Natronlauge gelöst. Aus der braunen Lösung fiel durch Ansäuern mit Salzsäure unreines 2-Methyl-4.5-benzo-indandion (I) aus. Die Identität wurde durch den Mischschmelzpunkt kontrolliert.

¹²⁾ mit Salpetersäure im Einschlußrohr; vergl. auch M. Freund u. K. Fleischer, A. 373, 318 [1910].

2-Methyl-2.3.3-trichlor-6.7-benzo-indan-on-(I) (X).

20 g β -Naphthoyl-methyl-essigester¹³⁾ wurden mit 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 60 g Phosphorpentachlorid 6 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wurde im Ölbad am absteigenden Kühler langsam auf 140° gebracht und, sobald bei dieser Temperatur keine Flüssigkeit mehr abdestillierte, abgekühlt und zur Zerstörung des überschüss. Phosphorpentachlorids mit Eis verrührt. Das dunkelbraune Öl wurde schließlich mit Äther aufgenommen, mittels Sodalösung von sauren Anteilen befreit und nach Eindampfen der vorher mit Calciumchlorid getrockneten Äther-Lösung mit wenig Methanol unter Eiskühlung verrieben, wobei Krystallisation des Trichlor-methyl-naphthindanons (X) eintrat. Letzteres wurde aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert und in rissigen, farblosen Tafeln erhalten, die sonderbarerweise erstmalig bei 93°, zum zweiten Male aber erst bei 95° schmolzen. Ausb. 14.5 g.

5.025 mg Sbst.: 10.320 mg CO₂, 1.460 mg H₂O. — 10.301 mg Sbst.: 14.810 mg AgCl.
C₁₄H₉OCl₃. Ber. C 56.2, H 3.0, Cl 35.5. Gef. C 56.1, H 3.2, Cl 35.5.

Der Körper ist in Benzol, Chloroform und Aceton leicht, in Alkohol und Ligroin mäßig und in kaltem Methanol schwer löslich.

2-Methyl-2-chlor-4.5-benzo-indandion: 1 g des so gewonnenen Methyl-trichlor-naphthindanons wurde in konz. Schwefelsäure unter Erwärmen auf etwa 70—80° gerade gelöst. Aus der kräftig orangeroten Lösung flockte viel Eis amorphes 2-Methyl-2-chlor-naphthindandion (XI) aus, das aus Alkohol in prächtigen farblosen prismatischen Nadeln vom richtigen Schmp. 132° krystallisierte. Im Gemisch mit dem aus I mittels Sulfurylchlorids erhältlichen XI zeigte sich keine Schmp.-Depression⁴⁾. Ausb. 0.7 g.

2-Methyl-3-chlor-6.7-benzo-indon (IX).

a) Partielle Dehalogenierung des 2-Methyl-2.3.3-trichlor-6.7-benzo-indanons (X): In einer Schüttelvorrichtung wurden 5 g 2-Methyl-2.3.3-trichlor-6.7-benzo-indanon mit 5 g Kupferpulver in absol. alkoholischer Lösung im Einschlußrohr 3 Stdn. auf etwa 90° gehalten. Hierauf wurde heiß filtriert und die rote Lösung bis auf etwa 20 ccm eingeeengt. In der Kälte krystallisierte das Chlor-methyl-naphthindon III aus. Es stellt, aus Alkohol oder Ligroin umkrystallisiert, zinnoberrote Nadeln vom Schmp. 97° (unkorr.) dar, die sich in Äther, Benzol und Chloroform leicht und in Ligroin schwer lösen. Ausb. 3.5 g.

12.599 mg Sbst.: 7.860 mg AgCl.

C₁₄H₉OCl. Ber. Cl 15.5. Gef. Cl 15.4.

b) Kondensation von β -Naphthoyl-methyl-essigester mittels Phosphorpentachlorids im Mol.-Verhältnis 1:1: Es wurden 10 g β -Naphthoyl-methyl-essigester mit 30 g Tetrachlorkohlenstoff und 9 g Phosphorpentachlorid 4 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die ursprüngliche farblose Lösung hatte sich bald rot gefärbt und wurde im Ölbad am absteigenden Kühler durch Steigern der Temperatur auf 120° eingedampft. Der Rückstand verfestigte sich in der Kälte teilweise und wurde nun in ätherischer Lösung mit verd. Sodalösung gewaschen. Nach dem

¹³⁾ B. 71, 1113 [1938].

Trocknen und Eindampfen der ätherischen Lösung hinterblieb ein rotes Öl, das bald zu einem Krystallbrei von Methyl-chlor-naphthindon III erstarrte. Letzteres wurde auf Ton abgepreßt, aus Alkohol umkrystallisiert und durch den Mischschmelzpunkt identifiziert. Ausb. 3.5 g.

α -Methyl- β -chlor- β -[naphthyl-(2)]-acrylsäure: Die oben erhaltene Sodalösung lieferte durch Ansäuern mit verd. Salzsäure eine ungesättigte Carbonsäure, die in Alkohol, Äther und Benzol leicht und in Petroläther schwer löslich war und aus Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmp. 145° herauskam. Ausb. 0.5 g.

Nach dem Chlorgehalt liegt hier die bei der Entstehung des Methyl-chlor-naphthindons als Zwischenphase auftretende und durch Säurechlorid-Bildung dem Kondensationsprozeß entzogene α -Methyl- β -chlor- β -[naphthyl-(2)]-acrylsäure vor.

6.941 mg Sbst.: 4.100 mg AgCl.

$C_{14}H_{11}O_2Cl$. Ber. Cl 14.4. Gef. Cl 14.6.

2-Methyl-4.5-benzo-indan-dion-(1.3): In der gleichen Weise, wie bei der entspr. isomeren 4.5-Benzo-Verbindung angegeben, wurde je 0.1 g 2-Methyl-3-chlor-6.7-benzo-indon mit warmer konz. Schwefelsäure und mit alkohol. Natronlauge behandelt. In beiden Fällen entstand als Verseifungsprodukt das 2-Methyl-naphthindandion I vom Schmp. 110°.

2.2.3.3-Tetrachlor-6.7-benzo-indan-on-(1) (XV).

Eine Lösung von 10 g β -Naphthoyl-essigester¹⁴⁾ in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde in der Kälte mit 6 g Sulfurylchlorid versetzt und auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Nach dem Abklingen der schnell einsetzenden Reaktion wurde noch 5 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, hierauf abgekühlt und nach Zusatz von 40 g Phosphorpentachlorid erneut etwa 6 Stdn. im Sieden gehalten, bis kein Chlorwasserstoff mehr entwich. Dann wurde das Reaktionsgemisch langsam unter Steigern der Temperatur auf 150° eingedampft, der Rückstand in Äther gelöst und darin nacheinander mit Sodalösung und Wasser ausgewaschen. Beim Verjagen des mit Calciumchlorid getrockneten Äthers hinterblieb ein dickes Öl, das mit wenig Alkohol angerieben wurde: 4.5 g Krystalle, die aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 135° kamen.

4.809 mg Sbst.: 8.595 mg CO₂, 0.810 mg H₂O. — 12.519 mg Sbst.: 22.380 mg AgCl.

$C_{13}H_6OCl_4$. Ber. C 48.7, H 1.9, Cl 44.4. Gef. C 48.7, H 1.9, Cl 44.2.

„2.2-Dichlor-naphthindandion“ (XVI): 2 g Tetrachlor-naphthindanon (XV) wurden in 50 ccm 96-proz. Schwefelsäure unter Erhitzen auf 110—120° gelöst. Dann wurde schnell abgekühlt, auf Eis gegossen und ausgeäthert. Beim Eindampfen der mit Calciumchlorid getrockneten Ätherlösung krystallisierten blaßgelbe Flitter, die aus Alkohol in perlmuttartigen, gelbstichigen, fast farblosen Blättchen vom Schmp. 182° kamen. Ausb. 1.3 g.

11.212 mg Sbst.: 12.230 mg AgCl.

$C_{13}H_6O_2Cl_2$. Ber. Cl 26.8. Gef. Cl 26.9.

„Naphthindandion“ (XVII): 0.2 g des obigen Dichlor-naphthindandions (XVI) wurden mit 5 ccm Eisessig, einer Messerspitze roten

¹⁴⁾ Ch. Weizmann u. E. B. Falkner, Journ. chem. Soc. London 89, 124 [1906].

Phosphors und 3 ccm Jodwasserstoffsäure (d 1.7) 5 Min. fast bis auf Siedetemperatur gehalten. Dann wurde in Wasser gegossen, mit einigen Tropfen Natriumbisulfatlösung entfärbt und der feste Rückstand auf Ton getrocknet. Durch Ausziehen des phosphorhaltigen Rückstandes mit heißem Alkohol konnten 0.1 g verfilzter Nadeln erhalten werden, die nach Reinigung mit Tierkohle bei 177—178° unt. Zers. schmolzen und sich durch die Mischprobe mit „Naphthindandion“ identisch erwiesen.

2.3-Dichlor-6.7-benzo-indon (XIV).

Eine Lösung von 3 g Tetrachlor-naphthindanon (XV) in 75 ccm absol. Alkohol wurde mit 10 g Kupferpulver unter kräftiger Motor-Rührung 30 Min. am Rückfußkühler zum Sieden erhitzt. Dann wurde heiß filtriert, das rote Filtrat eingengt und schließlich abgekühlt. Es fielen dunkelrote derbe verwachsene Prismen, die mehrfach zugespitzt waren und nach erneutem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 136° schmolzen. Ausb. 2.2 g.

11.053 mg Sbst.: 12.825 mg AgCl.

$C_{13}H_8OCl_2$. Ber. Cl 28.5. Gef. Cl 28.6.

Der Körper löst sich leicht in Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol und Ligroin; bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff nimmt er wieder zwei Chloratome auf.

Bei der vorstehend beschriebenen Darstellung des Tetrachlor-naphthindandions (XV) wurden in geringer Menge zwei Zimtsäure-Derivate gefaßt, die als Hauptprodukte auch aus β -Naphthoyl-essigester und Phosphorpentachlorid im Mol.-Verhältnis 1:3.5 erhalten werden konnten.

β -[Naphthyl-(2)]- β -chlor-acrylsäure (XVIII): 20 g β -Naphthoyl-essigester wurden mit 60 g Phosphorpentachlorid in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff analog der Darstellungsweise des 2-Methyl-2.3.3-trichlor-naphthindanons (X) umgesetzt. Nach Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Eis wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung getrocknet und eingedampft. Der Rückstand erstarrte teilweise und wurde mit eiskaltem Äther angerieben, wobei die öligen Bestandteile in Lösung gingen und ein schwerlöslicher Körper zurückblieb, der in Sodalösung leicht löslich war und aus Alkohol in farblosen, vierseitigen Prismen vom Schmp. 214° (unt. Zers.) krystallisierte. Ausb. 5 g.

9.830 mg Sbst.: 6.086 mg AgCl.

$C_{13}H_9O_2Cl$. Ber. Cl 15.3. Gef. Cl 15.3.

Der zum Digerieren benutzte Äther enthielt noch beträchtliche Mengen der Säure XVIII, daneben aber die in Äther und Alkohol sowie in Sodalösung sehr leicht lösliche α , β -Dichlor- β -[naphthyl-(2)]-acrylsäure (XX), die durch fraktionierte Krystallisation aus Ligroin in weißen verfilzten Nadeln gewonnen wurde. Schmp. 172°. Ausb. 1.3 g.

9.861 mg Sbst.: 10.480 mg AgCl.

$C_{13}H_8O_2Cl_2$. Ber. Cl 26.3. Gef. Cl 26.2.

2.3-Dibrom-4.5-benzo-indon (XXIII).

a) Naphthyl-(1)-propiolsäure (XXII): 65 g α -Naphthacrylsäure¹⁰⁾ vom Schmp. 207° wurden in Chloroform-Suspension allmählich mit 53 g Brom in 100 ccm Chloroform versetzt. Im Sonnenlicht war in kurzer

Zeit eine klare Lösung entstanden, die beim Abdampfen des Lösungsmittels das Dibromid als weiße Krystallmasse zurückließ. Aus Chloroform umkrystallisiert, lag der Schmp. bei 189° (unt. Zers.). Ausb. 104 g.

100 g des Dibromids wurden in absol. Alkohol gelöst und portionsweise unter Vermeidung heftigen Aufsiedens zu einer Lösung von 45 g Kaliumhydroxyd (wasserfrei) in 400 ccm Alkohol gegeben. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade wurde das ausgeschiedene Kaliumbromid heiß abfiltriert, das Filtrat eingengt, mit viel Wasser verdünnt und angesäuert. Die ausgeschiedene voluminöse Säure wurde schließlich in ätherischer Lösung mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und nach Verdampfen des Äthers mehrmals unter Verwendung von Reinigungskohle aus Alkohol umkrystallisiert. Das bis zum Schmp. 137° gereinigte Produkt wurde analysiert. Ausb. 25 g.

5.150 mg Sbst.: 15.020 mg CO₂, 1.890 mg H₂O.

C₁₃H₈O₂. Ber. C 79.6, H 4.1. Gef. C 79.7, H 4.1.

Auf der Suche nach einem zur Reinigung der Naphthylpropionsäure brauchbaren Lösungsmittel haben wir auch ein Essigsäure-Essigsäureanhydrid-Gemisch verwendet. Aus einer solchen Lösung krystallisierten nach Erhitzen zum Sieden beträchtliche Mengen weißer Nadeln vom Schmp. 206°, die vermutlich das 8-[Naphthyl-(1)]-phenanthren-dicarbonsäure-(6.7)-anhydrid¹⁶⁾ darstellen.

4.711 mg Sbst.: 14.412 mg CO₂, 1.672 mg H₂O.

C₂₆H₁₄O₃. Ber. C 83.4, H 3.7. Gef. C 83.4, H 3.9.

b) 2.3-Dibrom-4.5-benzo-indon (XXIII): 8 g Naphthyl-(1)-propionsäure wurden in möglichst wenig Äther gelöst und unter Kühlung tropfenweise mit 7.5 g Brom in 50 ccm Äther versetzt. Die Bildung des Dibromids erfolgte sofort. Nun wurde mit Wasser ausgewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther verjagt. Der Rückstand erstarrte erst nach längerem Stehenlassen und wurde im halbfesten Zustand mit 25 g Phosphorpenoxyd innig vermischt und unter wiederholtem Durchkneten der Masse 2 Stdn. auf 85° gehalten. Hierauf wurde das erkaltete Reaktionsprodukt mit Eis zersetzt, von der wäßrigen Phosphorsäure abfiltriert, in Äther gelöst und schließlich nach Waschen mit verd. Sodalösung und Wasser getrocknet und durch Eindampfen vom Äther befreit. Das so gereinigte Kondensationsprodukt krystallisierte aus Alkohol. Durch mehrmaliges Krystallisieren aus Schwefelkohlenstoff wurden prächtige, dunkelrote Nadeln erhalten, die bei 168° schmolzen. Ausb. 6.5 g.

13.427 mg Sbst.: 15.003 mg AgCl.

C₁₃H₈OBr₂. Ber. Br 47.4. Gef. Br 47.5.

0.6 g der Substanz wurden mit 3 ccm rauchender Salpetersäure und 2 ccm Wasser im Einschlußrohr 6 Stdn. auf 140° erhitzt. Aus der erhaltenen klaren Flüssigkeit krystallisierte bei freiwilligem Abkühlen eine farblose stickstofffreie Säure, die in Wasser und auch in Alkohol sehr leicht löslich war und große Ähnlichkeit mit Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) aufwies. Ausb. 0.05 g. Schmp. 245° (Sinterung schon bei 235°).

¹⁶⁾ Analoges Verhalten der Phenylpropionsäure: B. 41, 70 [1908].