

Alkohols i. Vak. beim Erkalten 70 mg Isoxim von unverändertem Schmelzpunkt wieder aus, die durch Mischprobe, Krystallform und Überführung in das Pikrat als unverändertes Ausgangsmaterial identifiziert wurden.

Die wäbr.-ammoniakal. Mutterlauge, aus der das Isoxim auskrystallisiert war, schied beim Eindampfen i. Vak. auf etwa 1 ccm keine weiteren Krystalle mehr ab. Sie wurde mit einer wäbr. Lösung von Reineckesalz gefällt. Das in gut ausgebildeten Blättchen auskrystallisierende Reineckat (350 mg), das bei 130° etwas heller wurde, sich bei 160° nach Blauviolett verfärbte und nach Sintern ab 235° bei 268–270° schmolz, ließ sich weder aus wäbr. Alkohol noch aus Aceton noch aus Eisessig umkrystallisieren. Es wurde daher in das Pikrat übergeführt, indem 250 mg des Rohprodukts in wenig heißem Aceton gelöst wurden und die von einer Spur sehr schwer löslicher Krystalle heiß abfiltrierte Lösung mit einem kleinen Überschuß an heiß gesättigter Silbersulfat-Lösung gefällt wurde. Das Filtrat vom Silberreineckat wurde mit der gerade notwendigen Menge Bariumbromid-Lösung versetzt, das ausgefallene Bariumsulfat-Silberbromid-Gemisch abgesaugt, das Filtrat i. Vak. fast zur Trockne eingedampft und mit wäbr. Pikrinsäure versetzt. Das zuerst amorph ausfallende Pikrat (80 mg) krystallisierte beim Stehen unter der Mutterlauge. Nach dem Umkrystallisieren aus 15-proz. Ameisensäure schmolz es unter Zersetzung bei 280° (beginnende Zersetzung bereits ab 230°). Zur Analyse wurde bei 100° i. Hochvak. getrocknet; Abnahme 0.84%.

$C_{19}H_{30}O_4N_2 \cdot C_5H_3O_7N_3$ (579.6) Ber. C 51.81 H 5.74 N 12.08

Gef. C 52.45 H 5.80 N 11.97.

Eine Schwefelbestimmung nach Carius ergab, daß die Substanz frei von Schwefel war. Die oben angegebene Summenformel betrachten wir nur als vorläufige.

Einstündiges Kochen von 100 mg α -Samandaronoxim mit 1.5 ccm Essigsäureanhydrid führte zu einem Gemisch von Reaktionsprodukten, für dessen Entwirrung die angewandte Substanzmenge zu gering war. Krystallisierte Verbindungen scheinen sich erst nach dem Verseifen mit Nutronlauge isolieren zu lassen.

β -Samandaronoxim wurde erhalten (B), als 20 mg Samandaron unter den oben für den Oximierungsversuch des Spaltstücks $C_{24}H_{30}ON$ aus Phenylsamiandiol angegebenen Bedingungen in alkal. Lösung mit Hydroxylamin umgesetzt wurden. Es entstanden 16 mg Samandaronoxim vom Schmp. 287–289° (Zers.). Dem Schmelzpunkt nach dürfte das β -Samandaronoxim¹⁾ vorliegen; ein unmittelbarer Vergleich mit der früher dargestellten Verbindung war leider nicht möglich.

68. Clemens Schöpf und Rudolf Kühne: Notiz über 2-Oxyhydrindon-(1).

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 28. Februar 1950.)

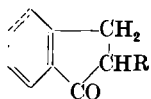
Für die in der Literatur als 2-Oxyhydrindon-(1) beschriebene Verbindung wird durch Überführung in Isocumarin diese Konstitution einwandfrei nachgewiesen.

Als 2-Oxyhydrindon-(1) (IV) ist in der Literatur eine bei 40° schmelzende Verbindung beschrieben, die als erster F. Ishiwara¹⁾ auf folgendem Weg gewonnen hat: Inden wurde in Inden-oxybromid und dieses durch Oxydation mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung in 2-Bromhydrindon-(1) (II) übergeführt, das auch aus Hydrindon-(1) (I) durch Bromierung in Eisessig erhalten wird. Durch Kochen mit Natriumacetat in Eisessig wurde das Brom gegen den Acetoxy-Rest ausgetauscht und das so erhaltene 2-Acetoxyhydrindon-(1) (III) mit Kaliumcarbonat in wäßrigem Methanol unter Luftausschluß zu der Verbindung IV vom Schmp. 40° verseift.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 108, 194 [1924].

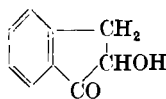
Diese Reaktionsfolge wurde von Ishiwara offenbar als beweiskräftig für die Konstitution des erhaltenen Oxyhydrindons angesehen und auch R. Criegee und K. Klönk²⁾, die die Verbindung durch Verseifung eines aus Hydrindon-(1) mit Blei(IV)-acetat erhaltenen Präparats von 2-Acetoxy-hydrindon-(1) mit Kaliumcarbonat nach Ishiwara dargestellt haben, nehmen für sie ohne weiteres die Konstitution des 2-Oxy-hydrindons-(1) (IV) an.

Tatsächlich reicht aber die Entstehung der, wie wir im folgenden zeigen, zwar mit Recht als 2-Oxy-hydrindon-(1) angesehenen Verbindung vom Schmp. 40° bei der Verseifung des 2-Acetoxy-hydrindons-(1) (III) nicht als Konstitutionsbeweis aus.

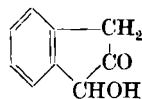


I: R = H II: R = Br

III: R = O·COCH₃

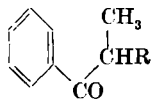


IV.



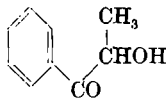
V.

Vergleicht man nämlich die analogen Umsetzungen des mit dem Hydrindon-(1) (I) in seiner Konstitution nahe verwandten Propiophenons (VI), so liefert dessen Bromierung zu VII, der Austausch des Bromatoms gegen den Acetoxy-Rest zum α -Acetoxy-propiophenon (VIII) und die hier durch Kochen mit Wasser bei Gegenwart von Bariumcarbonat durchgeführte Verseifung der Acetoxy-Verbindung nach K. v. Auwers, H. Ludewig und A. Müller³⁾ nicht das erwartete Methyl-benzoyl-carbinol (IX), sondern zur Hauptsache das isomere Phenyl-acetyl-carbinol (X)⁴⁾.

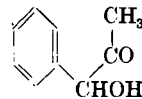


VI: R = H VII: R = Br

VIII: R = O·COCH₃



IX.



X.

Die Konstitution der erhaltenen Verbindung ist von den Autoren u. a. durch die Überführung in Phenylaceton und durch die experimentelle Verknüpfung des Semicarbazons von X mit dem Semicarbazon des Isonitroso-phenylacetons bewiesen worden; das isomere Methyl-benzoyl-carbinol (IX) wurde auf einem anderen Weg dargestellt.

Aus den eingehenden Untersuchungen von v. Auwers und seinen Mitarbeitern folgt, daß bei der Verseifung der Acetoxy-Verbindung VIII eine Vertau-

²⁾ A. 564, 1 [1949].

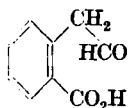
³⁾ A. 526, 143 [1936]; dort weitere Literatur auch über die Untersuchungen anderer Autoren. Die Durchsicht der Literatur zeigt, daß die meisten Bearbeiter offenbar Gemische der Verbindungen IX und X in Händen hatten. Es sollte möglich sein, durch quantitative Aufspaltung der Präparate mit Überjodsäure oder Blei(IV)-acetat und quantitative Trennung der entstandenen Aldehyde bzw. Säuren jeweils die Zusammensetzung solcher Gemische zu bestimmen.

⁴⁾ IX ist in der Literatur als α -Ketol, später als B-Ketol, X analog zunächst als β -Ketol, später als A-Ketol bezeichnet worden.

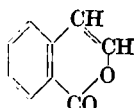
sung von Carbonyl und sekundärem Hydroxyl eintritt, deren Reaktionsmechanismus hier nicht im einzelnen erörtert werden soll. Verhält sich nun das 2-Acetoxy-hydrindon-(1) (III) bei der Verseifung analog wie das in seiner Konstitution nahe verwandte α -Acetoxy-propiofenon (VIII), dann muß die dabei entstehende Verbindung vom Schmp. 40° nicht unbedingt die bisher angenommene Konstitution des 2-Oxy-hydrindons-(1) (IV) besitzen; sie könnte auch das isomere 1-Oxy-hydrindon-(2) (V) sein. Die Entscheidung hierüber durch Abbau des entstandenen Oxyhydrindons ist, soweit wir sehen können, bisher noch nicht gefällt worden.

Wir interessierten uns für die vorstehend skizzierte Frage, weil wir im Benzolkern substituierte Oxyhydrindone als Ausgangsmaterialien für durch eine Carboxygruppe substituierte Phenylacetaldehyde dargestellt haben und die Struktur dieser Oxyhydrindone in einer Reihe von Fällen klären mußten.

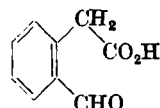
Oxydiert man nun das Oxyhydrindon vom Schmp. 40° in wäßriger Lösung mit Überjodsäure, so entsteht in fast quantitativer Ausbeute eine kristallisierte Aldehydcarbonsäure $C_9H_8O_3$ vom Schmp. 98–99°. Sie besitzt die Formel XI des 2-Carboxy-phenylacetaldehyds, wenn dem Oxyhydrindon vom Schmp. 40° die bisher angenommene Formel IV des 2-Oxy-hydrindons-(1) zukommt; sie besitzt die Formel XIII der *o*-Formyl-phenylelessigsäure⁵⁾, wenn bei der Verseifung des 2-Acetoxy-hydrindons-(1) (III) eine Umlagerung zum 1-Oxy-hydrindon-(2) (V) eingetreten ist.



XI.



XII.



XIII.

Da die oxydative Aufspaltung bei höchstens 10° in saurer Lösung sich in wenigen Minuten vollzieht, dürften Umlagerungen dabei nicht zu befürchten sein. Die Konstitution der erhaltenen Aldehydcarbonsäure gestattet demnach einen sicheren Schluß auf die Konstitution des Oxyhydrindons. Nun ging die Aldehydcarbonsäure beim Erhitzen mit Kupferpulver oder beim Kochen mit verdünnter Salzsäure⁶⁾ sehr glatt in Isocumarin (XII) über, das mit einem nach E. Ochiai⁷⁾ dargestellten Vergleichspräparat identisch war. Daraus folgt für die Aldehydcarbonsäure die Konstitution XI und für das Oxyhydrindon vom Schmp. 40° die bisher schon in der Literatur angenommene Konstitution des 2-Oxy-hydrindons-(1) (IV). Die Verseifung des 2-Acetoxy-hydrindons-(1) (III) geht also im Gegensatz zu der des α -Acetoxy-propiofenons ohne Umlagerung vor sich.

Dieser Schluß gilt allerdings nur für den bei der Verseifung von III in einer Ausbeute von 50% d.Th. entstehenden destillierbaren und kristallisierenden Anteil an IV. Neben IV entsteht eine große Menge eines auch im Hochvakuum nicht destillierbaren Harzes.

⁵⁾ Über vergebliche Versuche zur Darstellung des Methylsters von XIII berichten L. F. Fieser u. M. M. Pechet, Journ. Amer. chem. Soc. 68, 2577 [1946], zit. nach C. (Akademie-Verlag) 1948 I, 1204.

⁶⁾ Unter diesen Bedingungen liefert Phenylacetaldehyd das 2-Phenyl-naphthalin; A. Breuer, B. 11, 1402 [1878].

⁷⁾ B. 70, 2018 [1937].

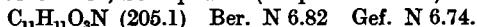
Nun haben wir festgestellt, daß das nach Criegee und Klönk²⁾ aus Hydrindon-(2) durch Oxydation mit Blei(IV)-acetat erhaltliche 1-Acetoxy-hydrindon-(2) unter den von Ishiwara bei der Verseifung des isomeren 2-Acetoxy-hydrindons-(1) angewandten Bedingungen¹⁾ quantitativ in ein auch im Hochvakuum nicht destillierbares Harz übergeht. Es ist daher denkbar, daß bei der Verseifung von III neben dem 2-Oxy-hydrindon-(1) (IV) zu etwa 50% auch das isomere 1-Oxy-hydrindon-(2) (V) entsteht, das aber schon bei der Verseifung weiter verharzt, offenbar weil in ihm das neben der Oxy-Gruppe zwischen dem Carbonyl und dem Benzolkern stehende Wasserstoffatom wesentlich reaktionsfähiger ist als das in IV nur der Carbonyl-Gruppe, also nur einer reaktivierenden Gruppe benachbarte Wasserstoffatom.

Beschreibung der Versuche.

2-Oxy-hydrindon-(1) (IV): Inden wurde in 2-Brom-1-oxy-hydrinden übergeführt³⁾ und dieses zum 2-Brom-hydrindon-(1) (II) oxydiert¹⁾. Das gleiche 2-Brom-hydrindon-(1) wird erhalten, wenn Hydrozimsäurechlorid zum Hydrindon-(1) (I) cyclisiert⁴⁾ und dieses in Eisessig bromiert wird¹⁰⁾. Das nach dem ersten Verfahren gewonnene, zur Weiterverarbeitung verwandte Rohprodukt schmolz bei 35–37°, das nach dem zweiten Verfahren dargestellte bei 34–36° (Mischprobe; Schmp. der Literatur für die reine Verbindung 38.5°).

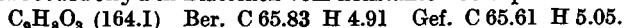
2-Acetoxy-hydrindon-(1) (III) wurde aus II nach F. Ishiwara¹⁾ dargestellt; Sdp._{0.1} 124–128°.

Das noch nicht beschriebene Oxim von III kristallisiert aus, wenn man 1.0 g der Acetoxy-Verbindung in 2 ccm Äthanol mit einer Lösung von 0.35 g Hydroxylaminhydrochlorid und 0.45 g wasserfreiem Natriumacetat in 1 ccm Wasser über Nacht bei Zimmertemperatur aufbewahrt; Schmp. 142° (Präp. aus Benzol).



Die Verseifung von III zum 2-Oxy-hydrindon-(1) (IV) erfolgte wiederum nach den Angaben von Ishiwara¹⁾. Bei der Verseifung tritt die von diesem Autor erwähnte Grünfärbung um so intensiver auf, je mehr Sauerstoff der zur Verdrängung der Luft verwandte Stickstoff noch enthält. Die Grünfärbung dürfte auf der Bildung ähnlicher Komplexe beruhen, wie sie vor kurzem von R. Criegee und K. Klönk²⁾ beschrieben wurden. Die Ausbeute an dem unter 0.1 Torr bei 102° übergehenden, in der Vorlage zu Kristallen vom Schmp. 38–40° erstarrenden Oxyhydrindon ist um so schlechter, je intensiver vorher die Grünfärbung auftrat; sie betrug in unseren Versuchen bestenfalls 50% d.Theorie.

2-Carboxy-phenylacetaldehyd (XI): Die Lösung von 1.0 g 2-Oxy-hydrindon-(1) (IV) in 15 ccm Wasser wird bei 5–10° auf einmal mit 14.8 ccm 0.5*n* vorgekühlter Überjodsäure versetzt. Die bereits nach 1 Min. auftretende Trübung verstärkt sich rasch; nach 10 Min. kristallisiert beim Anreiben das Oxydationsprodukt aus. Man läßt $\frac{1}{2}$ Stde. bei Zimmertemperatur stehen, saugt ab, wäscht mit wenig Wasser, löst das im Exsiccator getrocknete Rohprodukt (0.9 g vom Schmp. 97–98°) in 30 ccm Äther und schüttelt zur Entfernung anhaftender Überjodsäure-Spuren mit tropfenweise zugegebener wäßr. Schwefliger Säure, bis die anfangs durch freierwandelndes Jod eingetretene Braunfärbung gerade wieder verschwunden ist. Ein Überschuß an Schwefliger Säure ist zu vermeiden. Der Ätherrückstand liefert nach dem Umkristallisieren aus Wasser 0.8 g reinen 2-Carboxy-phenylacetaldehyd in Blättchen vom konstanten Schmp. 98–99°.



Die Verbindung ist in Alkohol, Aceton und Chloroform sehr leicht, in Äther schwer löslich. Sie löst sich leicht in Natriumhydrogencarbonat; die zunächst farblose Lösung in Natronlauge wird nach einiger Zeit gelb. Mit Fuchsin-schwefliger Säure tritt intensive Färbung ein.

¹⁾ L. S. Walters, Journ. Soc. chem. Ind. 46 T, 150 [1927], zit. nach C. 1927 II, 69; P. Pfeiffer, Journ. prakt. Chem. [2] 158, 317 [1941].

²⁾ J. Thiele u. A. Wanscheidt, A. 376, 271 [1910]; P. Amagat, Bull. Soc. chim. France [4] 41, 940 [1927]; R. A. Pacaud, Org. Syntheses 18, 47 [1938].

¹⁰⁾ Kipping, Journ. chem. Soc. London 65, 500 [1894].

Das Semicarbazon bildet sich in Alkohol schon in der Kälte rasch; Schmp. aus Alkohol 214–216° (Zers.).

$C_{10}H_{11}O_3N_3$ (221.1) Ber. N 18.96 Gef. N 19.23.

Verwendet man zur Spaltung von IV stärkere, etwa $n HJO_4$, so tritt in erheblichem Umfang Verharzung ein, und die Ausbeute an XI wird schlechter.

Isocumarin (XII). 1.) Aus XI durch Erhitzen: 0.2 g XI werden mit der gleichen Menge Kupferbronze in einem kleinen Destillierkölbchen im Metallbad erhitzt. Bei einer Badtemperatur von 165° tritt Wasserabspaltung ein; eine Kohlendioxyd-Entwicklung ist in vorgelegtem Barytwasser nicht nachzuweisen. Man erhitzt noch 20 Min. auf 180°, löst den Kolbeninhalt nach dem Erkalten in Äther, filtriert vom Kupfer ab, schüttelt die Ätherlösung mit etwas 5-proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung durch, trocknet über Natriumsulfat und verdampft den Äther. Der Rückstand erstarrt zu Krystallen vom Rohschmp. 41–45° (Mischprobe).

2.) Aus XI mit verd. Salzsäure: 0.3 g XI werden mit 5 ccm 2*n* HCl 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die in der Hitze zunächst klare Lösung trübt sich bald und scheidet ein Öl ab, das nach dem Abkühlen beim Reiben kristallisiert. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, und das bereits bei 42–45° schmelzende Rohprodukt aus 50-proz. Äthanol umkristallisiert. Man erhält 0.2 g vom Schmp. 45–46° (Mischprobe).

$C_9H_6O_2$ (146.1) Ber. C 73.86 H 4.14 Gef. C 73.91 H 4.21.

Das erhaltene Isocumarin gibt keine Färbung mit Fuchsin-schwefliger Säure. Es löst sich in Natriumcarbonat-Lösung erst beim Erwärmen; die zunächst farblose Lösung färbt sich bald gelb. In Natronlauge löst es sich langsam schon bei Zimmertemperatur unter sofortiger Gelbfärbung.

3.) Ein Vergleichspräparat von Isocumarin wurde auf dem von E. Ochiai⁷⁾ beschriebenen Weg aus β -Naphthochinon über das β -[2-Carboxy-phenyl]-glycerinsäurelacton dargestellt; Schmp. 46°.

69. Friedrich Weygand, Klaus G. Kinkel und Diedrich Tietjen: Die Darstellung aromatischer *o*-Dialdehyde aus *o*-Dialkoholen über die cyclischen Selenigsäureester*).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 2. März 1950.)

o-Phthalalkohol gibt beim langsamen Erhitzen mit Selenioxyd den cyclischen Selenigsäureester, der bei der thermischen Zersetzung in *o*-Phthalaldehyd, Selen und Wasser gespalten wird. In analoger Weise konnte der Naphthalin-2.3-dialdehyd dargestellt werden, der bei der Kondensation mit Glyoxal das 2.3-Dioxy-anthrachinon-(1.4) lieferte. Infolge sterischer Hinderung versagte die Methode beim Naphthalin-1.2-dialkohol. Die erforderlichen Dialkohole lassen sich aus den Dicarbonsäureanhydriden, den Dicarbonsäureestern oder den Phthaliden durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid gewinnen.

Durch die Einführung von Lithiumaluminiumhydrid als spezifisches Reduktionsmittel in die organische Chemie¹⁾ ergab sich ein bequemes Verfahren zur Gewinnung von aromatischen *o*-Dialkoholen aus den Dicarbonsäuren,

*) Vorgetragen auf der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in München am 22. Sept. 1949.

¹⁾ R. F. Nystrom u. W. G. Brown, Journ. Amer. chem. Soc. **69**, 1197, 2548 [1947], **70**, 3738 [1948]; A. E. Finholt, A. C. Bond jr. u. H. I. Schlesinger, Journ. Amer. chem. Soc. **69**, 1199 [1947].