

wird nach Stehenlassen über Nacht abgesaugt, getrocknet und in der doppelten Menge Nitrobenzol 15 Min. aufgekocht. Grünlich-gelbe Nadelchen vom Schmp. 326–329°. Ausb. 90% d.Th.; aus Phthalsäure-diäthylester kristallisiert und bei 210°/0.005 Torr sublimiert: Gelblich-grüne Nadelchen, Schmp. 327–329°. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe.

$C_{18}H_{10}N_2Cl_2$ (325.2) Ber. C 66.46 H 3.10 N 8.61 Gef. C 66.46 H 3.14 N 8.69

XVI wird auch erhalten, wenn man 2-Nitroso-4-chlor-indanon-(1) XV mit Zinn(II)-chlorid/Salzsäure, wie ganz oben bei IIIa beschrieben, zum 2-Amino-4-chlor-indanon-(1)-hydrochlorid (farblose Nadeln, Zers.-P. 220°, Ausb. 55% d.Th.) reduziert und dieses mit Dimethylformamid-Methanol wie bei IV unter a) zersetzt (Ausb. 65% d.Th.).

1.8-Dichlor-diaza-*trans*-fluorenacendion (XVII): 32.5 g (0.1 Mol) XVI werden durch Lösen in 750 g konz. Schwefelsäure und Ausfällen mit Eis feinst verteilt und nach gründlichem Auswaschen mit Wasser und Eisessig mit 75 g (0.25 Mol) Natriumdichromat in 3 l Eisessig 36 Stdn. zum Sieden erhitzt. Es wird ein orangefarbenes, kristallines Pulver erhalten, welches bis 420° nicht schmilzt. Ausb. 90% d.Th. Zur Analyse wurde durch Aufkochen in Dichloressigsäure gereinigt und 2 mal bei 290–300°/0.005 Torr sublimiert: Orangerotes Kristallpulver, das bis 420° nicht schmilzt. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe. In der Küpe bildet sich ein schwer lösliches, blaues Kupensalz.

$C_{18}H_8O_2N_2Cl_2$ (353.2) Ber. C 61.21 H 1.71 Cl 20.08 Gef. C 61.28 H 2.74 Cl 20.0

1.8-Diamino-diaza-*trans*-fluorenacendion (XVIII): Durch 24stdg. Erhitzen von 3.5 g (0.01 Mol) XVII, gut pulverisiert, mit 75 ccm 25-proz. Ammoniak-Lösung und 0.5 g Arsensäure oder Kupferoxyd in einem 250-ccm-Autoklaven auf 220° werden 2.3 g eines schwarzen Pulvers erhalten. Dieses wird mit 300 ccm siedendem Dimethylformamid erschöpfend extrahiert und der Extrakt an 200 g Aluminiumoxyd im gleichen Lösungsmittel chromatographiert. Der rote Durchlauf wird eingedampft, wobei 200–300 mg eines dunkelroten Pulvers erhalten werden. Ausb. 6.5–9.5% d.Th.; 2 mal aus Nitrobenzol: Violettrote Nadeln, die bis 400° nicht schmelzen. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe. Küpe: blau, Färbung auf Cellulose: violettrot.

$C_{18}H_{10}O_2N_4$ (314.3) Ber. C 68.79 H 3.21 N 17.82 Gef. C 69.69 H 3.57 N 15.37

Durch Benzoylieren in Nitrobenzol wird aus dem Diamin ein orangerotes Kristallisat erhalten, welches sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe löst und ein blaues, unlösliches Kupensalz bildet.

415. Ernst Schmitz und Alfred Rieche: Über Spiroverbindungen des Isochromans¹⁾ (II. Mitteil. über Isochroman)²⁾

[Aus dem Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften Berlin-Adlershof]

(Eingegangen am 25. September 1956)

Aus 1-Alkyl-isochromanen entstehen durch Bromierung und anschließende Verseifung alkalilösliche Verbindungen, die sich bei Einwirkung von Säuren durch dreifachen Ringschluß zu Dispiroäsochroman-1.4-dioxanen kondensieren.

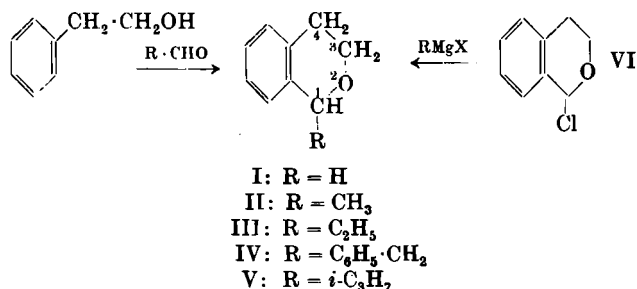
Aus 1-Methyl-isochromanyl-(1)-hydroperoxyd und Benzaldehyd entsteht in stark alkalischem Medium durch eine neuartige Peroxydumlagerung ein Spiroisochroman-1.3-dioxolan.

In der I. Mitteilung²⁾ haben wir bereits über die Bromierung des Isochromans (I) und einige Umsetzungen des 1-Brom-isochromans (XII) berichtet. Im folgenden soll über Spirane berichtet werden, die aus den Bromierungspro-

¹⁾ Vorgetragen von E. Schmitz auf der Chemie-Dozenten-Tagung in Jena am 16. 5. 1956. ²⁾ I. Mitteil.: A. Rieche u. E. Schmitz, Chem. Ber. 89, 1254 [1956].

dukten von 1-Alkyl-isochromanen (II–IV) entstehen (Teil A). In Teil B soll eine neue Peroxydumlagerung beschrieben werden, die ebenfalls zu einer Spiroverbindung des Isochromans führt.

Während die Synthese des Isochromans (I) aus β -Phenyl-äthylalkohol und Formaldehyd mit 96-proz. Ausbeute verläuft²⁾, gelingt die Übertragung der Reaktion auf höhere Aldehyde in befriedigender Ausbeute nur mit Acetaldehyd, der mit β -Phenyl-äthylalkohol in 51-proz. Ausbeute 1-Methyl-isochroman (II) liefert. Zu in 1-Stellung alkylierten Isochromanen gelangt man aber glatt, wenn man 1-Chlor-isochroman (VI) mit Grignard-Verbindungen umsetzt³⁾.



Wir stellten auf diesem Wege das bereits von P. Maitte³⁾ beschriebene 1-Äthyl- (III), ferner 1-Benzyl- (IV) und 1-Isopropyl-isochroman (V) her. Die genannten 1-Alkyl-isochromane (II–V) neigen ebenso wie das Isochroman (I) zur Autoxydation. Über die dabei auftretenden Peroxyde werden wir später berichten.

A. Bromierung von 1-Alkyl-isochromanen, Bildung von Dispiranen

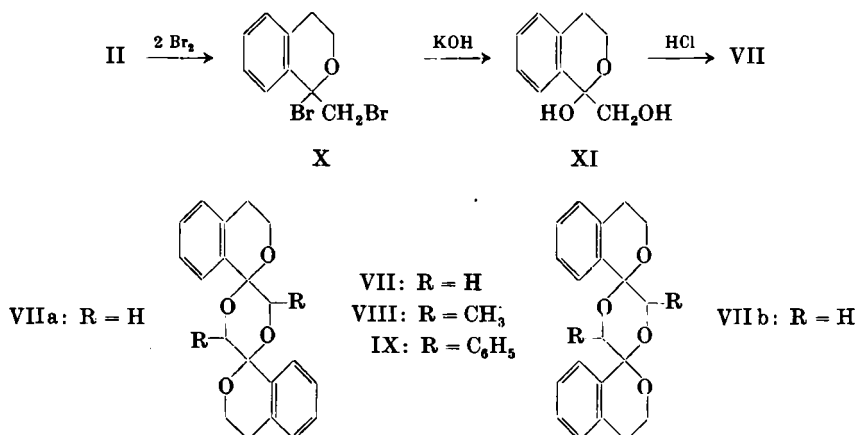
Über die Bromierung eines 1-Alkyl-isochromans liegt bisher nur eine Beobachtung von P. Maitte vor⁴⁾, der in 1-Äthyl-isochroman (III) mit *N*-Bromsuccinimid zwei Atome Brom einführte, von denen sich eins mit Grignard-Verbindungen gegen Alkyl austauschen ließ, so daß es in α -Stellung zur Ätherbrücke eingetreten sein mußte.

Wir untersuchten zunächst die Bromierung des 1-Methyl-isochromans (II). In Tetrachlorkohlenstoff gelöstes II nahm im UV-Licht schon bei Zimmertemperatur in wenigen Minuten 1 Mol. Brom auf. Es zeigte sich jedoch, daß die Bromierung nicht auf der Stufe eines monobromierten Produktes haltmachte wie beim Isochroman (I), denn nach Aufnahme von 1 Mol. Brom ließ sich etwa $\frac{1}{3}$ des Ausgangsmaterials unverändert zurückgewinnen. Alle weiteren Versuche wurden daher mit 2 Moll. Brom gemacht. Auch hierbei ließen sich erst dann definierte Produkte gewinnen, als die bromierten Ansätze von II mit wäßriger Kalilauge verseift wurden. Dabei gingen etwa $\frac{2}{3}$ der Substanz schon in der Kälte in die wäßrige Kalilauge über. Beim Ansäuern fiel eine kristalline Verbindung aus, die den unerwartet hohen Schmelzpunkt von 305° zeigte. Da sie sich nicht wieder in Alkali löste, mußte sie sich während des Ansäuerns ge-

³⁾ P. Maitte, Ann. Chimie [12] 9, 431 [1954].

⁴⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 239, 1508 [1954].

bildet haben. Auf Grund der Summenformel $C_{20}H_{20}O_4$ mußte die Verbindung also durch zweifache Bromierung, Verseifung und zweimaligen Wasserabtritt entstanden sein. Wir formulieren sie als 1'.2;1''.5-Dispirodiisochroman-1.4-dioxan (VII).



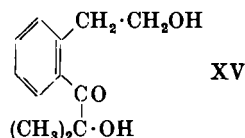
Diese Formulierung läßt das Auftreten zweier Formen erwarten, die zueinander im Verhältnis der *cis-trans*-Isomerie stehen. Tatsächlich entsteht ein sehr viel leichter lösliches Isomeres vom Schmp. 192° , wenn man die alkalische Verseifungslösung des bromierten II langsam in einen großen Überschuß von Salzsäure gibt, während die hochschmelzende Form bei schnellem Ansäuern gebildet wird. Eine Zuordnung der beiden Spirane zur *cis*- und *trans*-Konfiguration kann noch nicht vorgenommen werden. Wir vermuten jedoch, daß die höher schmelzende und um mehrere Größenordnungen schwerer lösliche der beiden Verbindungen *trans*-Konfiguration besitzt (VIIa).

Entsprechende Spirane ließen sich aus 1-Äthyl-isochroman (III) und aus 1-Benzyl-isochroman (IV) herstellen. Sie sind als 3.6-Dimethyl-1'.2;1''.5-dispirodiisochroman-1.4-dioxan (VIII) bzw. 3.6-Diphenyl-1'.2;1''.5-dispirodiisochroman-1.4-dioxan (IX) zu formulieren. In diesen beiden Fällen wurde das Auftreten von Isomeren nicht beobachtet. Eine konfigurative Zuordnung konnte auch hier nicht getroffen werden.

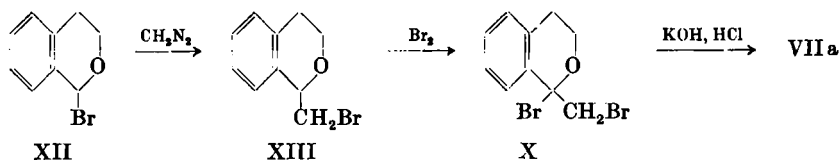
1-Isopropyl-isochroman (V) wurde zwar auch leicht bromiert, das Verseifungsprodukt (XV) ließ sich isolieren, bildete jedoch kein Spiran. Ein solches Spiran läßt sich übrigens wegen der Häufung von Substituenten am 1.4-Dioxanring auch aus Atomkalotten nicht aufbauen.

Um die angegebene Struktur von VIIa und VIIb zu stützen, beschäftigten wir uns etwas eingehender mit den möglichen Zwischenstufen der Spiranherstellung.

Zunächst war zu beweisen, daß die Bromierung von II zu der Dibromverbindung X geführt hatte. Das Brom müßte zunächst am C-Atom 1 und sofort anschließend an der Methylgruppe eingetreten sein, in Analogie zur Chlorierung

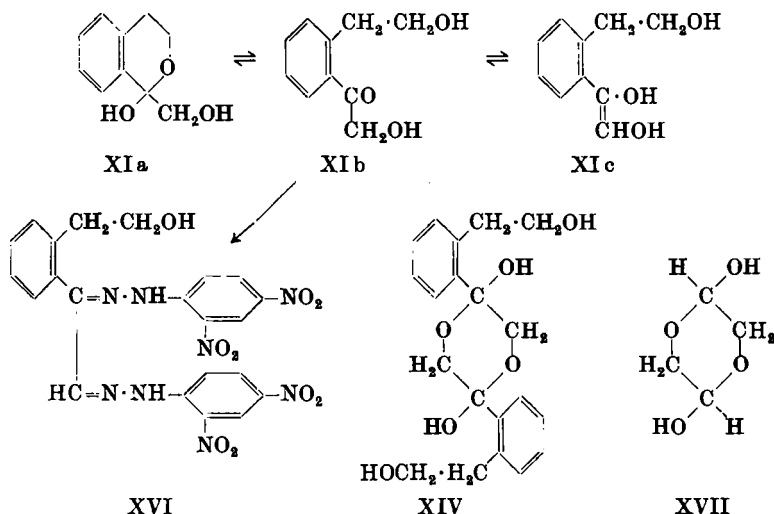


des Tetrahydrofurans, die zum 2.3-Dichlor-tetrahydrofuran führt⁵⁾. Der angenommene Verlauf der Bromierung von II ließ sich beweisen, indem die beiden Bromatome einzeln, in umgekehrter Reihenfolge auf folgendem übersichtlichen Wege eingeführt wurden.



Wir hatten früher²⁾ darauf hingewiesen, daß sich 1-Brom-isochroman (XII) in vielen Reaktionen wie ein Säurehalogenid verhält. Analog den Säurehalogeniden reagiert es auch mit Diazomethan. Das Diazomethan*) tritt an den Kohlenstoff der stark polaren Kohlenstoff-Halogen-Bindung, und durch Zersetzen mit Bromwasserstoffsäure erhält man 1-Brommethyl-isochroman (XIII). Im UV-Licht nimmt XIII leicht ein zweites Bromatom auf, und aus dem nicht isolierbaren Bromierungsprodukt erhält man durch alkalische Verseifung und Ansäuern das gleiche Spiran VIIa wie aus II.

Für das ebenfalls nicht isolierbare Zwischenprodukt, das bei der alkalischen Verseifung von X entsteht, sind neben der Struktur XIa (1-Hydroxy-1-hydroxymethyl-isochroman) die tautomere Ketolform XIb (2-[β-Hydroxy-äthyl]-benzoylcarbinol) und die Endiolform XIc zu diskutieren.



Die Löslichkeit in wäßrigem Alkali spricht für das Vorliegen der Endiolform XIc. Damit steht die Tatsache in Einklang, daß das entsprechende Verseifungsprodukt aus 1-Isopropyl-isochroman, bei dem keine Enolisierung mög-

⁵⁾ W. Reppe u. Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 506, 86 [1955].

*) Die Umsetzung eines α-Halogenäthers mit Diazomethan ist unseres Wissens noch nicht beschrieben worden.

lich ist (XV), alkaliunlöslich ist. Da XV sich aus sterischen Gründen nicht zu einem Spiran kondensieren kann (siehe oben), läßt es sich isolieren und als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon charakterisieren.

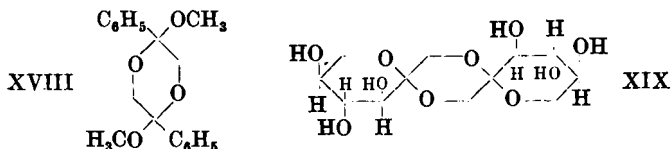
XIb läßt sich mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin als Osazon (XVI) abfangen. Das gleiche Osazon entsteht bei der Aufspaltung des Spirans VIIb mit einer salzsauren Lösung von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin.

Obwohl man sich die Bildung der Spirane VIIa und VIIb formal durch zweimaligen Wasseraustritt aus dem Glykol XIa vorstellen kann, wird XIa sicher nicht durchlaufen, wenn die alkalische Lösung des Endiols XIc angesäuert wird. Dafür sprechen zwei Befunde:

1. Es ist nicht möglich, durch saure Verseifung der Dibromverbindung X zum Spiran VIIa zu gelangen. Wegen der Schwerlöslichkeit von VIIa müßten Spuren dieser Verbindung noch sicher nachzuweisen sein. Bei der sauren Verseifung von X entstehen aber keine kristallinen Produkte.

2. Die Benzalverbindung XXI des Glykols XIa, deren Darstellung weiter unten beschrieben wird, spaltet zwar in Gegenwart von Säuren leicht Benzaldehyd ab, dabei wird aber ebenfalls kein Spiran VIIa gefunden. Das Glykol XIa zersetzt sich, wenn es in saurem Medium in Freiheit gesetzt wird, in einer noch unbekanntenen Richtung, es kann also keine Zwischenstufe der Spiranbildung sein. Wahrscheinlicher ist, daß sich eine der beiden ringoffenen Formen XIb oder XIc zunächst zu dem Dihydroxy-dioxan-Abkömmling XIV dimerisiert, der dann durch doppelten Ringschluß in VIIa bzw. VIIb übergeht. Das der hypothetischen Dihydroxy-dioxan-Form XIV analoge 2.5-Dihydroxy-1.4-dioxan (XVII) wird von A. Wohl und C. Neuberger⁶⁾ für dimeren Glykolaldehyd diskutiert.

Für die Kondensation der Zwischenstufe XI zum Spiran gibt es eine Reihe von Analogien. Diese Spirane gehören zu der umfangreichen Verbindungsklasse der 2.5-Dialkoxy-1.4-dioxane⁷⁾. Als Beispiel sei das dem Spiran VIIa ähnliche 2.5-Dimethoxy-2.5-diphenyl-1.4-dioxan (XVIII) angeführt, das Emil Fischer⁸⁾ aus Benzoylcarbinol mit methanolischer Salzsäure erhielt. Da XIb ein Abkömmling des Benzoylcarbinols ist, der eine alkoholische Hydroxylgruppe in einer zum Ringschluß günstigen Entfernung enthält, kann man sich die Spiranbildung aus XIb durch dreifachen Ringschluß in völliger Analogie zur Bildung von XVIII vorstellen.



Spiranartige 2.5-Dialkoxy-1.4-dioxane liegen in den Di-ketose-dianhydriden vor, die aus Ketosen mit starken Säuren entstehen⁹⁾, z. B. das von M. L.

⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 3095 [1900].

⁷⁾ Literaturzusammenstellung: R. Jacquier, Bull. Soc. chim. France [5] **17**, D 83 bis 92 [1950].

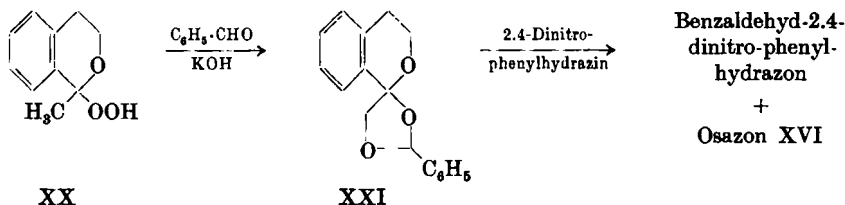
⁸⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 1161 [1895].

⁹⁾ Zusammenfassung: E. J. McDonald, Advances Carbohydrate Chem. **2**, 253 [1946].

Wolfrom und H. W. Hilton¹⁰⁾ beschriebene Diheterosorbosan I (XIX). Diese Dianhydride stimmen mit den Spiranen VII bis IX darin überein, daß zwei Pyranringe mit einem 1.4-Dioxanring spiranartig verknüpft sind, ferner in den hohen Schmelzpunkten und in der erheblichen Beständigkeit gegen starke Säuren. Die Spirane der Isochromanreihe sind daher als leicht zugängliche Modellsubstanzen für die dimeren Zuckeranhydride zu betrachten. Sie haben zudem den Vorteil, daß durch ihren einfachen Bau die Isomeriemöglichkeiten erheblich eingeschränkt sind (von der Fructose sind z. B. sechs Dianhydride bekannt¹¹⁾).

B. Herstellung einer Spiroverbindung des Isochromans durch Umlagerung eines Peroxyds

Bei der Umsetzung von 1-Methyl-ischromanyl-(1)-hydroperoxyd (XX) mit Benzaldehyd in stark alkalischem Medium erhielten wir eine gut kristallisierte Verbindung, die sich nach dem Ergebnis der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung aus den Komponenten im Verhältnis 1 : 1 gebildet hatte. Sie enthielt keinen aktiven Wasserstoff und zeigte keinen Peroxydcharakter mehr. Sie schien vielmehr ein Acetal zu sein, denn beim Behandeln mit verdünnten Säuren wurde leicht Benzaldehyd abgespalten. Ein zweites definiertes Spaltstück konnte dabei jedoch nicht gefaßt werden. Die Strukturaufklärung erfolgte durch Abbau mit salzsaurer 2.4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung und chromatographische Auftrennung des Reaktionsproduktes. Dabei wurde neben Benzaldehyd-2.4-dinitro-phenylhydrazon das gleiche Osazon XVI erhalten, das sich aus dem Spiran VIIb durch Abbau mit dem gleichen Reagens bildete. Die Stellung der beiden Sauerstoffatome am Skelett des 1-Methyl-ischromans mußte also bei beiden Verbindungen gleich sein. Das Umlagerungsprodukt ist daher als Benzalverbindung des Glykols XIa aufzufassen (1'.4-Spiroischroman-2-phenyl-1.3-dioxolan, XXI).



Die Umsetzung von 1-Methyl-ischromanyl-(1)-hydroperoxyd mit Benzaldehyd verläuft also unter Umlagerung. Über den Mechanismus dieser Umlagerung möchten wir uns weitere Untersuchungen vorbehalten. Das stark alkalische Reaktionsmedium deutet auf einen Ionenmechanismus.

Ein Ionenmechanismus ist von R. Criegee¹²⁾ für die Umlagerung des 9-Acyloxyperoxy-dekalins und für die Ozonisierungsreaktion nachgewiesen und

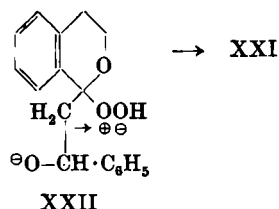
¹⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. 74, 5334 [1952].

¹¹⁾ M. L. Wolfrom, H. W. Hilton u. W. W. Binkley, J. Amer. chem. Soc. 74, 2867 [1952].

¹²⁾ Liebigs Ann. Chem. 560, 127 [1948].

für andere Reaktionen der Peroxydgruppe sehr wahrscheinlich gemacht worden. Die Tendenz des kationischen Sauerstoffs, ein Bindungselektronenpaar an sich zu ziehen, ist danach das treibende Moment vieler Peroxydumlagerungen.

Die oben beschriebene Umlagerung könnte in Analogie dazu so formuliert werden, daß in dem aldolartigen Zwischenzustand XXII die OO-Gruppe ionogen gespalten wird, und das Elektronenpaar der durch einen Pfeil bezeichneten C-C-Bindung vom Kohlenstoff zum Sauerstoff verlagert wird.



Beschreibung der Versuche

Die über 300° liegenden Schmelzpunkte wurden in zugeschmolzenen Röhren im Aluminiumblock bestimmt und sind unkorrigiert. Alle anderen Schmelzpunkte sind auf dem Mikro-Heiztisch (Boetius) bestimmt.

1-Methyl-isochroman (II): In eine Mischung von 244.3 g β -Phenyl-äthylalkohol (2 Mol) und 100 g Paraldehyd (2.25 Mol) wurde unter Rühren ein kräftiger HCl-Strom eingeleitet, zunächst 4 Stdn. unter Eiskühlung, dann 3 Stdn. bei Zimmertemperatur, 2 Stdn. bei 40° und schließlich 1 Stde. bei 70°. Die dunkle Masse wurde am nächsten Tag i. Vak. destilliert. Die Fraktion von 85–100°/7 Torr (232 g) war ein Gemisch von 1-Methyl-isochroman und β -Phenyl-äthylalkohol.

Zur Auftrennung wurde das Gemisch mit 12 g Natrium unter Stickstoff auf 180° erhitzt und bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf dieser Temperatur gehalten. Bei der anschließenden Vakuumdestillation über eine Vigreux-Kolonnen ging nach einem geringen Vorlauf das reine 1-Methyl-isochroman bei 93.5–95°/11 Torr über. Ausb. 153.5 g (51.7% d. Th.). n_D^{20} 1.5358, d_4^{20} 1.037.

$C_{10}H_{12}O$ (148.2) Ber. C 81.04 H 8.16 Gef. C 81.36, 81.55 H 8.58, 8.02

1-Isopropyl-isochroman (V): Aus 20 g 1-Äthoxy-isochroman (0.112 Mol) und 80 g Acetylchlorid wurde 1-Chlor-isochroman (VI) hergestellt²⁾. Das Rohprodukt wurde in 100 ccm trockenem Benzol gelöst und innerhalb von 15 Min. unter Rühren tropfenweise zu einer mit Eis-Kochsalz gekühlten Grignard-Lösung gegeben, die aus 26 g Isopropylchlorid (0.33 Mol) und 8 g Magnesium in 200 ccm absol. Äther hergestellt worden war. Es wurde noch 30 Min. gerührt und mit Eis-Salzsäure zerlegt. Die Aufarbeitung ergab 16.2 g 1-Isopropyl-isochroman (82% d. Th.), das nach Destillation über Natrium farblos war. Sdp.₁₂ 108–109.5°, n_D^{20} 1.5233, d_4^{20} 0.996.

$C_{12}H_{16}O$ (176.3) Ber. C 81.74 H 9.15 Gef. C 81.42 H 8.96

1-Äthyl-isochroman (III): Analog der vorstehend beschriebenen Arbeitsweise wurde aus 1-Chlor-isochroman und 3 Moll. Äthyl-magnesiumbromid 1-Äthyl-isochroman in 81.5-proz. Ausbeute erhalten. Sdp.₉ 99–100.5°, n_D^{20} 1.5295. Die Sdp.-Angabe von Maitte³⁾ (Sdp._{12.5} 120°) konnten wir nicht bestätigen.

1-Benzyl-isochroman (IV): Die Herstellung folgte der Vorschrift für 1-Isopropyl-isochroman (V), jedoch wurde das 1-Chlor-isochroman (VI) nach Maitte³⁾ durch Chlorierung von Isochroman (I) hergestellt. Zur Reinigung wurde mit überhitztem Wasserdampf destilliert und im Feinvakuum über eine 25 cm hohe Vigreux-Kolonnen destilliert. Die Ausbeute an reinem 1-Benzyl-isochroman betrug 36–37% d. Th., ber. auf Isochroman. Sdp._{0.4} 138–141°, Sdp.₁₀ 182–184°, n_D^{20} 1.5870.

$C_{16}H_{18}O$ (224.3) Ber. C 85.67 H 7.19 Gef. C 85.19 H 7.33

Bromierung von 1-Methyl-isochroman (II): Zu 5 g II in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff ließ man unter Rühren, UV-Belichtung und Feuchtigkeitsausschluß innerhalb von 15 Min. 10.8 g Brom (2 Moll.) in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff zutropfen, belichtete nach

Beendigung der Bromzugabe noch 5 Min. und schüttelte dann 5 Min. mit 100 ccm 2*n* KOH. Die wäßrige Lösung wurde abgetrennt und für die folgenden Umsetzungen verwendet.

1'.2;1''.5-Dispirodiisochroman-1.4-dioxan (VII)

a) Hochschmelzende Form von VII: Beim Versetzen von 100 ccm der alkalischen Verseifungslösung mit 25 ccm konz. Salzsäure entstand sofort eine weiße Fällung, die am nächsten Tag abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Ausb. 3.0 g, entspr. 55% d. Th., schwer löslich in allen üblichen Lösungsmitteln. Umkristallisiert wurde aus Chlorbenzol. Schmp. 300–305°.

$C_{20}H_{20}O_4$ (324.4) Ber. C 74.05 H 6.21 Gef. C 73.90 H 6.43

Die Molekulargewichtsbestimmungen (ebullioskop. in Chlorbenzol) waren durch die geringe Löslichkeit sehr ungenau: Mol.-Gew. ber. 324, gef. 252, 405, 312.

b) Niedrigschmelzende Form von VII: 100 ccm der alkalischen Verseifungslösung ließ man innerhalb von 20 Min. unter Rühren in 2 l 6*n* HCl eintropfen, saugte den gebildeten Niederschlag am nächsten Tag ab und wusch mit Wasser. Ausb. 1.4 g (25.6% d. Th.). Das Produkt wurde unter Zusatz von Tierkohle aus Methanol-Wasser, dann aus Benzin umkristallisiert. Schmp. 192°, leicht löslich in Dioxan, löslich in Methanol und Benzol.

$C_{20}H_{20}O_4$ (324.4) Ber. C 74.05 H 6.21

Gef. C 73.85 H 6.45 Mol.-Gew. 319, 335 (kryoskop. in Dioxan)

2-[β-Hydroxy-äthyl]-phenylglyoxal-bis-2.4-dinitro-phenylhydrazon („Osazon“ XVI): 60 ccm der alkalischen Verseifungslösung ließ man unter Rühren in eine Lösung von 8 g 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in 4 l 6*n* HCl eintropfen. Am nächsten Tag waren 3.67 g des ziegelroten Osazons XVI ausgefallen (34% d. Th.). Umkristallisiert wurde aus Chlorbenzol. Schmp. 258–260°.

$C_{22}H_{18}O_9N_8$ (538.4) Ber. C 49.07 H 3.37 N 20.82 Gef. C 49.68 H 3.13 N 20.4, 20.8

Eine methanol. Lösung des Osazons gibt auf Zusatz von 2*n* NaOH eine tief blauviolette Färbung.

Das gleiche Osazon (XVI) wurde in 56-proz. Ausbeute erhalten, wenn man die methanolische Lösung des niedrigschmelzenden Spirans VII (Schmp. 192°) tropfenweise unter Rühren der berechneten Menge einer siedenden Lösung von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in 6*n* HCl zufügte. Schmp. und Misch-Schmp. 258–260°.

3.6-Dimethyl-1'.2;1''.5-dispirodiisochroman-1.4-dioxan (VIII): Zu 5 g 1-Äthyl-isochroman (III) in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff gab man innerhalb von 15 Min. tropfenweise 10 g Brom in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff unter Rühren und UV-Belichtung. Anschließend wurde mit 100 ccm 2*n* KOH 5 Min. geschüttelt, die wäßrige Schicht abgetrennt und mit 50 ccm konz. Salzsäure angesäuert. Dabei fielen 2.7 g des Spirans VIII (50% d. Th.). Schmp. (aus Toluol) 257–258°.

$C_{22}H_{24}O_4$ (352.4) Ber. C 74.98 H 6.86 Gef. C 74.95 H 6.95

3.6-Diphenyl-1'.2;1''.5-dispirodiisochroman-1.4-dioxan (IX): 2.24 g 1-Benzyl-isochroman (IV) in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden im UV-Licht innerhalb von 7 Min. mit 2.4 g Brom (1.5 Moll.) in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff behandelt. Die Lösung wurde mit 50 ccm 2*n* KOH unter Kühlung geschüttelt. Die abgetrennte wäßr. Schicht wurde – wieder unter Kühlung – mit 25 ccm konz. Salzsäure angesäuert. Dabei fielen 100 mg eines weißen Niederschlages.

Die nach der Verseifung abgetrennte Tetrachlorkohlenstoffschicht wurde verdunstet, der Rückstand auf Ton gelegt und mit Äther farblos gewaschen. Dabei wurden 500 mg des gleichen Produktes erhalten. Gesamtausbeute 0.6 g (25% d. Th.). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Toluol wurde ein Produkt erhalten, das sich ab 320° verfärbte und bei 352–358° unter Zers. schmolz.

$C_{32}H_{28}O_4$ (476.5) Ber. C 80.65 H 5.92 Gef. C 80.66 H 6.06

α-Hydroxy-2-[β-hydroxy-äthyl]-isobutyrophenon (XV): 2 g 1-Isopropyl-isochroman (V) in 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden in der üblichen Weise mit 3.63 g Brom (2 Moll.) in 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff behandelt und mit 40 ccm 2*n* KOH geschüttelt. Beim Ansäuern der wäßr. Schicht trat nur eine schwache Trübung auf.

Aus dem Verdunstungsrückstand der Tetrachlorkohlenstoffschicht wurden durch Abpressen auf Ton 1.35 g weiße Kristalle isoliert (57% d.Th.), die nach Umkristallisieren aus viel Petroläther bei 96–100° schmolzen.

$C_{13}H_{10}O_2$ (208.3) Ber. C 69.19 H 7.74

Gef. C 69.46 H 7.98 Mol.-Gew. 203, 214 (kryoskop. in Dioxan)

Das aus XV erhaltene 2.4-Dinitro-phenylhydrazon schmolz nach vorherigem Sintern bei 209–210°. Die Ergebnisse der Elementaranalyse deuten auf eine Wasserabspaltung bei der Hydrazonbildung.

$C_{18}H_{20}O_6N_4$ (388.3) Ber. C 55.67 H 5.17 N 14.43

$C_{18}H_{18}O_6N_4$ (370.3) Ber. C 58.38 H 4.89 N 15.13

Gef. C 58.70 H 5.34 N 14.82, 15.07

1-Brommethyl-isochroman (XIII): Eine aus 30 g Isochroman (I, 0.22 Mol) frisch hergestellte Lösung von 1-Brom-isochroman (XII) in Tetrachlorkohlenstoff²) wurde kurz evakuiert, um die Hauptmenge des gelösten HBr zu entfernen, dann wurde sie unter Eiskühlung und Rühren innerhalb von 10 Min. mit 500 ccm wasserfreier äther. Diazomethan-Lösung (0.33 Mol) versetzt. Dann wurde 20 Min. ohne Kühlung gerührt, 150 ccm 15-proz. Bromwasserstoffsäure tropfenweise zugegeben und auf 500 ccm Wasser gegossen. Die äther. Lösung wurde abgetrennt und mit Natriumcarbonatlösung entsäuert. Zur Entfernung aldehydischer Nebenprodukte wurde nach Abdestillieren des Äthers mit 10 g $NH_4OH \cdot HCl$ in 75 ccm 2*n* NaOH 10 Min. geschüttelt und nach Abtrennen der wäBr. Schicht dreimal mit je 10 ccm 2*n* NaOH extrahiert. Nach Vertreiben des Äthers wurde der Rückstand in mehreren Portionen im Wasserstrahl-Vakuum destilliert, wobei weitere Nebenprodukte verharzten. Die gesammelten Fraktionen vom Sdp.₃ 140 bis 150° wurden nochmals mit Hydroxylamin und Natronlauge gereinigt und im Feinvakuum destilliert. Beim Sdp.₁ 97–103° gingen 11.8 g 1-Brommethyl-isochroman (XIII) über, die beim Abkühlen kristallisierten (23% d.Th.). Schmp. 24–28°.

$C_{10}H_{11}OBr$ (227.1) Ber. Br 35.19 Gef. Br 35.22, 35.11

1'.2;1''.5-Dispirodiisochroman-1.4-dioxan (hochschmelzende Form von VII) aus 1-Brommethyl-isochroman (XIII): 0.57 g XIII in 12 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden im UV-Licht innerhalb von 8 Min. mit 0.40 g Brom (1 Mol.) in 2.5 ccm Tetrachlorkohlenstoff behandelt und durch kurzes Schütteln mit 10 ccm 2*n* KOH verseift. Beim Ansäuern mit 5 ccm konz. Salzsäure fielen 0.135 g Spiran aus (33% d.Th.), die nach Umkristallisieren aus Chlorbenzol in Schmp. und Misch-Schmp. mit dem aus 1-Methylisochroman (II) hergestellten Produkt identisch waren.

1'.4-Spiroisochroman-2-phenyl-1.3-dioxolan (XXI): 10 g 1-Methylisochroman (II) blieben 2 Tage lang, mit einem Uhrglas bedeckt, in einer Kristallisierschale von 15 cm Durchmesser stehen. Nach dem Ergebnis der jodometrischen Gehaltsbestimmung hatten sich dann 2.16 g 1-Methylisochromanyl-(1)-hydroperoxyd (XX, 0.012 Mol) gebildet. Es wurde mit Petroläther verdünnt und dreimal mit insgesamt 40 ccm 2*n* KOH ausgeschüttelt. Der alkalische Extrakt wurde unter Umschütteln und Köhlen mit Leitungswasser mit 3 g frisch dest. Benzaldehyd und dann innerhalb von 1 Min. mit 40 ccm kalt gesättigter wäBriger Kalilauge versetzt. Der Ansatz blieb unter gelegentlichem Umschütteln 2 Stdn. stehen, wurde dann mit Wasser verdünnt und mit Petroläther durchgeschüttelt. Das vom Petroläther nicht gelöste Öl kristallisierte nach kurzer Zeit durch. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Ausb. an Rohprodukt 1.1 g (34% d.Th.). Schmp. 151° nach vorherigem Sintern.

$C_{17}H_{18}O_3$ (268.3) Ber. C 76.10 H 6.01

Gef. C 76.00, 75.88 H 6.39, 6.46 Mol.-Gew. 248, 254 (kryoskop. in Dioxan)

Aufspaltung von 1'.4-Spiroisochroman-2-phenyl-1.3-dioxolan (XXI): 0.54 g des Spirans XXI (2 mMol) wurden in 50 ccm Methanol gelöst und zu einer warmen Lösung von 1.6 g 2.4-Dinitro-phenylhydrazin (8 mMol) in 800 ccm 6*n* HCl gegeben. Am nächsten Tag hatten sich 0.97 g eines hellroten Niederschlages abgeschieden.

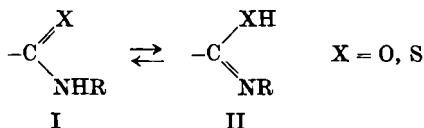
Der Niederschlag wurde nach dem Trocknen in 0,5 l Benzol gelöst und durch ein Chromatographierohr (3 cm Durchm.) gegeben, das auf 15 cm Länge mit Aluminiumoxyd (Brockmann) gefüllt war. Es wurde mit Benzol entwickelt, bis das Filtrat farblos ablief. Aus dem Filtrat wurden durch Einengen 0,19 g Benzaldehyd-2,4-dinitro-phenylhydrazon erhalten. Schmp. und Misch-Schmp. 237–239°. Die auf der Säule adsorbierte nicht wandernde Zone wurde mit Benzol-Methanol (10:1) ohne Erwärmen eluiert. Nach Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieben 357 mg eines roten Festkörpers, der zwischen 170 und 255° schmolz. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Chlorbenzol wurden daraus 60 mg ziegelrote Kristalle vom Schmp. 257–260° erhalten. Sie gaben keine Schmp.-Depression mit dem Produkt, das durch Bromierung von 1-Methyl-isochroman (II), Verseifung und Umsetzung mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin hergestellt worden war. Auch in der Farbreaktion mit 2n NaOH stimmten beide Produkte überein.

416. Rudolf Gompper und Heinz Herlinger: Untersuchungen in der Azolreihe III¹⁾: Die Struktur der Oxazolone-(2) und Oxazolthione-(2): UV-Absorptions- und Fluoreszenz-Spektren dieser und verwandter Verbindungen

[Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart]
(Eingegangen am 24. August 1956)

Die UV-Absorptionsspektren des 3-Methyl-4,5-diphenyl-oxazolons-(2) und des 2-Methoxy-4,5-diphenyl-oxazols sind einander so ähnlich, daß eine Strukturzuordnung des 4,5-Diphenyl-oxazolons-(2) nicht möglich ist. Sie kann jedoch mit Hilfe der Fluoreszenzspektren wahrscheinlich gemacht werden. Die Struktur des 4,5-Diphenyl-oxazolthions-(2) ergibt sich sowohl aus den Absorptions- als auch aus den Fluoreszenzspektren. Beide Verbindungsklassen weisen nach diesen Untersuchungen die Amid-(Thioamid)-Gruppierung auf.

In den beiden vorausgegangenen Mitteilungen¹⁾ über Synthesen und Eigenschaften von Oxazolonen-(2) und -thionen-(2) wurde die Frage nach der Struktur dieser Verbindungen unbeantwortet gelassen. Es handelt sich bei ihnen um cyclische, ungesättigte Urethane bzw. Thiourethane (V bzw. VI), so daß sich das Problem ihrer Struktur auf das der Struktur der Carbonsäureamide zurückführen läßt (Amid-Iminol-Tautomerie):



Damit liegt eine Diskussionsgrundlage vor, da nach den Untersuchungen von R. E. Richards und H. W. Thompson²⁾, von C. A. Grob und B. Fischer³⁾ u. a. kein Zweifel mehr darüber bestehen kann, daß normale Carbonsäureamide praktisch ausschließlich in der Form I vorliegen. Nach Arbeiten von K. W. F. Kohlrusch und J. Wagner⁴⁾, A. Clow und J. M. C. Thompson⁵⁾ und von R. Mecke jr. und R. Mecke sen.⁶⁾ gilt für Thioamide dasselbe.

¹⁾ II. Mittel.: R. Gompper, Chem. Ber. 89, 1762 [1956].

²⁾ J. chem. Soc. [London] 1947, 1248. ³⁾ Helv. chim. Acta 38, 1794 [1955].

⁴⁾ Z. physik. Chem., Abt. B 45, 93 [1939]; C. 1940 I, 3091.

⁵⁾ Nature [London] 188, 802 [1938]; C. 1937 I, 3619. ⁶⁾ Chem. Ber. 89, 343 [1956].