

Essigsäure zersetzt. Die Fällung filtrierte man ab. Gelbe Nadeln (aus n-Propanol), Schmp. 173–174°, Ausb. 1.3 g (68.4% d. Th.).

$C_{18}H_{12}O_4$  (292.3) Ber. C 73.96 H 4.14

Gef. C 74.03 H 4.15 Mol.-Gew. 280; 277 (in Campher)

Das dimere Chromon ist löslich in Benzol und Aceton, schwerlöslich in Äther und Benzin. Die Farbe der Lösungen ist gelb, mit Ausnahme derjenigen in den Alkoholen, die eine Farbvertiefung nach Orange zeigen. In Natronlauge löst es sich orangefarben; durch Ansäuern erhält man das Ausgangsmaterial zurück.

Die Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Methanol ist violettstichig braun, die mit konz. Schwefelsäure orange.

Das dimere Chromon entfärbt bei Raumtemperatur Kaliumpermanganat in Eisessig, Pyridin und wäßrig-äthanolischer Natriumcarbonatlösung. Es löst sich orangefarbig in Piperidin. Die Lösungen sind nicht thermochrom.

Beim Schütteln einer Benzol-Lösung des dimeren Chromons zieht die Verbindung auf  $Al_2O_3$ , aktiv, basisch<sup>15)</sup>, mit roter Farbe und auf  $Al_2O_3$ , aktiv, neutral<sup>15)</sup>, gelborange auf.

---

## ALEXANDER SCHÖNBERG und GÜNTHER SCHÜTZ

### Über Derivate des 2-Phenyl-indandions, die in der Enolform beständig sind

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften  
der Technischen Universität Berlin

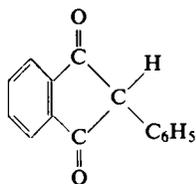
(Eingegangen am 26. September 1960)

Es wird über die Synthese stabiler, farbiger Enole in der 2-Aryl-indandion-Reihe berichtet.

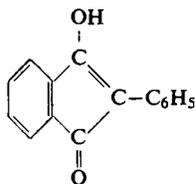
Zu Untersuchungen etwaiger Verschiebungen der Lage von Keto-Enol-Gleichgewichten durch das Licht dürften sich 2-Aryl-indandione eignen, da die Ketoformen farblos oder schwach gelblich, die Enole dagegen intensiv farbig – im allgemeinen tiefrot – sind. Soweit untersucht, scheinen die 2-Aryl-indandione in der Ketoform beständig zu sein oder leicht aus der Enolform in die Ketoform überzugehen. Als Beispiel sei auf das 2-Phenyl-indandion (I) hingewiesen, dessen farblose Kristalle sich in Alkali mit roter Farbe lösen. Beim Ansäuern in der Kälte erhält man rote Kristalle der Enolform (II), welche sehr schnell in das Keton (I) übergehen<sup>1)</sup>.

1) A. HANTZSCH, Liebigs Ann. Chem. 392, 287 [1912].

Wir benötigten zu unseren Untersuchungen ein stabiles Enol und fanden es in V. Die Verbindung V, das entsprechende Anhydrid VI und dessen Enol-acetat sind rot. Die entsprechenden Ketoformen konnten bis jetzt noch nicht isoliert werden.

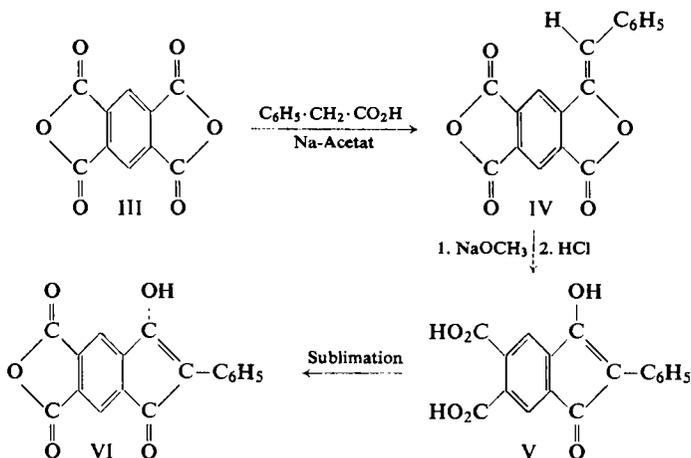


I (farblos)

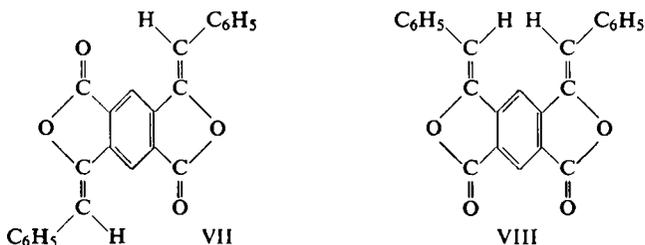


II (rot)

Die Synthese von V und VI zeigt das folgende Schema:



Die Bildung von IV aus III erinnert an die Synthese des Benzalphthalids aus Phthalsäureanhydrid und Phenyllessigsäure<sup>2)</sup> und die Umlagerung von IV in V an die Synthese des 2-Phenyl-indandions (I) aus Benzalphthalid<sup>3)</sup>.



Während es nicht gelang, durch Einwirkung von überschüssiger Phenyllessigsäure auf Phthalsäureanhydrid beide Carbonylgruppen zur Umsetzung zu bringen — es wurde immer nur Benzalphthalid erhalten —, konnten durch Umsetzung von Pyromellitsäure-dianhydrid (III) mit überschüssiger Phenyllessigsäure bei höherer Tempera-

<sup>2)</sup> S. GABRIEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **18**, 3470 [1885].

<sup>3)</sup> F. NATHANSON, Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 2576 [1893].

tur und verlängerter Einwirkung zwei isomere Produkte der Zusammensetzung  $C_{24}H_{14}O_4$  isoliert werden. Es wird angenommen, daß in diesem Falle an der Kondensation beide Anhydridgruppen des Dianhydrids beteiligt sind (vgl. VII und VIII). Die Annahme wird durch die IR-Spektren unterstützt, welche zwischen 1800 und 1900/cm keine Bande aufweisen<sup>4)</sup>. Die drei Kondensationsprodukte IV, VII und VIII zeigen im festen Zustand im UV-Licht starke Fluoreszenz.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Benzalphthalid-dicarbonssäure-(5.6)-anhydrid (IV)*: 4.36 g (0.02 Mol) *Pyromellitsäure-dianhydrid*, 2.72 g (0.02 Mol) *Phenyllessigsäure* und 0.4 g entwässertes Natriumacetat wurden in einem Mörser gut miteinander verrieben und in einem 50-ccm-Rundkolben in einem Metallbad erhitzt. Die Temperatur des Bades betrug anfangs 230° und wurde innerhalb einer Stunde auf 240° gebracht und dann noch 1 Stde. auf dieser Temperatur gehalten (Gesamtdauer der Kondensation: 2 Stdn.). Die während der Reaktion entwichenen Gase und Dämpfe wurden an der Wasserstrahlpumpe vorsichtig abgesaugt. Zu Beginn der Reaktion bildete sich eine gelbe, teigige Masse, die allmählich dunkler und fester wurde. Gegen Ende der Reaktion lag eine orangefarbene, kristalline Masse vor, die nach dem Erkalten und Pulvern mehrmals mit heißem Äthanol und heißem Wasser ausgezogen wurde. Als Rückstand blieb ein gelbes bis orangefarbenes Pulver vom Schmp. 331–334°. Ausb. 4.1 g (70% d. Th.). Aus Dioxan tiefgelbe Kristalle vom Schmp. 336–338°.

$C_{17}H_8O_5$  (292.2) Ber. C 69.87 H 2.76 Gef. C 69.71 H 2.91

IV kann auch aus wasserfreiem Dimethylformamid, Acetanhydrid, Nitrobenzol oder Benzoesäure-äthylester umkristallisiert werden. Die Reinigung des Rohproduktes über die weiter unten beschriebene Dicarbonssäure hat sich bewährt. Die gelbe Dioxanlösung von IV zeigt bei Tageslicht eine grüne Fluoreszenz; diese zeigt auch die feste Substanz schwach im Tageslicht und sehr stark im UV-Licht. IV löst sich bei Raumtemperatur nicht in 10-proz. Natriumcarbonatlösung, jedoch langsam in 2*n* NaOH mit gelber und leicht in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe. Beim Verreiben von IV mit Aluminiumchlorid tritt eine rote Farbe auf.

*Benzalphthalid-dicarbonssäure-(5.6)*: Das *Anhydrid IV* wurde in warmem Dimethylformamid gelöst, die Lösung mit etwas Wasser versetzt und einige Minuten gekocht. Dann wurde bei Raumtemperatur mit Wasser ausgefällt und der Niederschlag aus verd. Essigsäure (1:1) umkristallisiert. Gelbe Kristalle, die im UV-Licht eine starke grüne Fluoreszenz zeigen. Schmp. 340°. Leichtlöslich in Alkohol, in Natriumhydrogencarbonatlösung unter Gasentwicklung und in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe.

$C_{17}H_{10}O_6$  (310.2) Ber. C 65.81 H 3.25 Gef. C 65.77 H 3.35

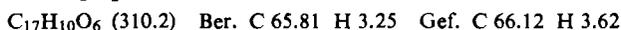
Aus der Dicarbonssäure erhält man leicht das Anhydrid durch kurzes Kochen mit Acetanhydrid. Schmp. 337–338°.

$C_{17}H_8O_5$  (292.2) Ber. C 69.87 H 2.76 Gef. C 69.99 H 2.77

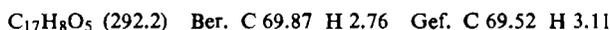
*1-Keto-2-phenyl-3-hydroxy-inden-dicarbonssäure-(5.6) (V)*: 2 g IV wurden mit einer Natriumalkoholatlösung, bereitet durch Auflösen von 0.4 g Natrium in 20 ccm Methanol, übergossen. IV löste sich schnell unter Bildung einer roten Lösung. Man erwärmte 5 Min. unter Rückfluß zum Sieden und destillierte dann das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der

<sup>4)</sup> Vgl. A. D. Cross, Introduction to practical Infra-red Spectroscopy, S. 61, Butterworths Scientific Publikations, London 1960.

dunkelrote Rückstand wurde in 10 ccm 2*n* NaOH aufgenommen und 5 Min. erwärmt. Beim Ansäuern der kalten Lösung mit verd. Salzsäure fielen dunkelrote bis violette Kristalle aus, die aus Wasser umkristallisiert wurden. Ausb. 1.8 g (85% d. Th.), Schmp. ca. 285° (nicht scharf). Die Verbindung ist leicht löslich in gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung unter Gasentwicklung, in wasserfreiem Dioxan mit gelbroter und schwer löslich in heißem Wasser mit roter Farbe. Dierote, alkohol. Lösung von V wird durch eine alkohol. Bromlösung sofort entfärbt. Die Lösungen von V (Wasser oder Wasser/Dioxan) werden an der Luft im offenen Gefäß allmählich farblos; dies tritt auch im Dunkeln ein. UV-Spektrum in Äthanol:  $\lambda_{\max_1}$  ( $\epsilon_1$ ) 283 (32550),  $\lambda_{\max_2}$  ( $\epsilon_2$ ) 348 m $\mu$  (9540).



*1-Keto-2-phenyl-3-hydroxy-inden-dicarbon säure-(5.6)-anhydrid (VI)*: Eine kleine Menge der Dicarbon säure V wurde bei 12 Torr und 260–280° (Badtemperatur) sublimiert und das Sublimat aus Nitromethan umkristallisiert. Rote Kristalle vom Schmp. 294–296° (nicht scharf).

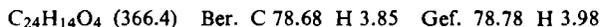


*Acetyl derivat von VI*: Die Dicarbon säure V wurde in einem Überschuß von Acetanhydrid 5 Min. gekocht. In der Kälte fielen rote Blättchen aus, welche nach Waschen mit Äthanol und Trocknen i. Vak. bei 225–226° (Zers.) schmolzen. Die Kristalle sind unlöslich in gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und schwer löslich in siedendem Äthanol. Zum Umkristallisieren eignen sich Eisessig und Acetanhydrid.



*Dibenzalpyromellitide (VII und VIII)*: 8.27 g (0.04 Mol) Pyromellitsäure-dianhydrid, 12 g (0.088 Mol) Phenyllessigsäure und 0.5 g entwässertes Natriumacetat wurden in einem Mörser gut miteinander verrieben und in einem kleinen Rundkolben auf einem Metallbad von 240° 2 $\frac{3}{4}$  Std. und dann noch  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 250–260° erhitzt. Gase und Dämpfe, die während des Erhitzens entwichen, wurden an der Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Schon 1 Stde. nach Reaktionsbeginn war die Schmelze fest geworden. Das Reaktionsprodukt, eine orangefarbene, kristalline Masse, wurde im Mörser fein zerkleinert und mehrmals mit heißem Äthanol und heißem Wasser ausgekocht. Als Rückstand blieben 11 g orangefarbenes Rohprodukt, aus welchem die beiden Isomeren A und B auf folgende Weise gewonnen wurden:

*Substanz A*: 3 g des Rohproduktes wurden in 60 ccm siedendem Nitrobenzol gelöst und die Lösung zur Entfernung geringer unlöslicher Rückstände schnell filtriert. Beim Abkühlen schieden sich einheitliche, hellorangefarbene Blättchen ab, die bei 70–80° abfiltriert (Filtrat C) und mit warmem Nitrobenzol (50°) und Äthanol gewaschen wurden. Ausb. 0.82 g. Schmp. oberhalb von 375°. In den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich; wenig löslich in Dimethylformamid, aus welchem A in tiefgelben Kristallen erhalten wurde. Die Verbindung fluoresziert im UV-Licht in festem Zustand kräftig gelb, die Dimethylformamidlösung bei Tageslicht grün; löst sich nur sehr langsam in kalter konz. Schwefelsäure.



*Substanz B* scheidet sich beim weiteren Abkühlen des Filtrates C aus (60° bis Raumtemperatur). Ausb. 1.28 g. Schmp. 300–315°. Feine, gelbe verfilzte Nadeln (aus wasserhaltigem Dimethylformamid) vom Schmp. 330°, die im UV-Licht eine grüne Fluoreszenz zeigen (ähnlich der von IV). Die Verbindung ist in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Sie löst sich im Gegensatz zu A schnell in konz. Schwefelsäure (orange).

