

Bernd Eistert, Willi Eifler\*) und Heinz Göth\*\*\*)

## Versuche in der Reihe des 3-Hydroxy-1-oxo-phenalens und des 1.2.3-Trioxo-2.3-dihydro-phenalens

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 5. Januar 1968)

■ Aus 3-Hydroxy-1-oxo-phenalen (**1**) werden *O*- und *C*-Acylderivate (**3** bzw. **4**) sowie Chlor- und Bromderivate (**5** bis **8**) hergestellt und Umsetzungen der letzteren untersucht. Alkalilauge wandelt **7** ins Naphthalid **10** um. — 2-Amino-3-hydroxy-1-oxo-phenalen (**12**), für das eine neue Darstellung aus dem Azokuppelungsprodukt **11** beschrieben wird, wird durch Nitrit in das 2-Diazo-1.3-diketon **14** umgewandelt, dessen saure Verkochung das *aci*-Redukton **15** liefert, das zum *vic*-Triketon **16** dehydrierbar ist. — **16** addiert sowohl Wasser (zum Hydrat **13**), wie 1 Mol. niederer Alkohole (zu Halbacetalen). Je 2 Moll. **13** bilden beim Erwärmen unter Redox-Disproportionierung je 1 Mol. Acenaphthenchinon (**24**), Kohlendioxid, Wasser und *aci*-Redukton **15**. — Das aus **1** und Nitriten erhältliche Oxim **18** gibt mit Diazomethan kein Nitron und kein *O*-Methylderivat von **18**, sondern ein Isomeres, dem die *N*-Hydroxy-oxazolin-Formel **19** zugeschrieben wird.

■ Für Umsetzungen von „Perinaphthindantrion“ (1.2.3-Trioxo-2.3-dihydro-phenalen) (**16**) mit aliphatischen Diazoverbindungen, über die wir demnächst gesondert berichten wollen, benötigten wir größere Mengen dieses *vic*-Triketons. Zur Synthese von **16** geht man vom 3-Hydroxy-1-oxo-phenalen (**1**) aus, dessen bekannte Herstellung aus Naphthalsäureanhydrid, Malonsäure-diäthylester und Zinkchlorid<sup>1,2)</sup> wir verbessern konnten. Wir beschreiben im folgenden einige mit **1** ausgeführte Versuche sowie seine Umwandlung in das „*aci*-Redukton“ **15** und das Triketon **16**. Einige der neu hergestellten Produkte waren für die Konstitutionsaufklärung der aus **16** und Diazoalkanen entstehenden Stoffe bzw. ihrer Umwandlungsprodukte nötig.

Das IR-Spektrum von **1** (in KBr) ähnelt im Bereich 1600 bis 5000/cm weitgehend dem anderer enolisierter 6-Ring- $\beta$ -diketone, z. B. des Dimedons<sup>3)</sup>. Als vinyloge Carbonsäure ließ sich **1** leicht mit Diazomethan oder -äthan zu den entspr. 3-Alkoxy-1-oxo-phenalenen **2a, b** „verestern“, die *Errera*<sup>1)</sup> bereits durch Umsetzen von **1** mit Dimethylsulfat/Alkali bzw. Äthanol/HCl hergestellt hatte.

\*) Aus der Dissertat. *W. Eifler*, Univ. Saarbrücken 1964.

\*\*) Aus der Diplomarb. *H. Göth*, Univ. Saarbrücken 1962.

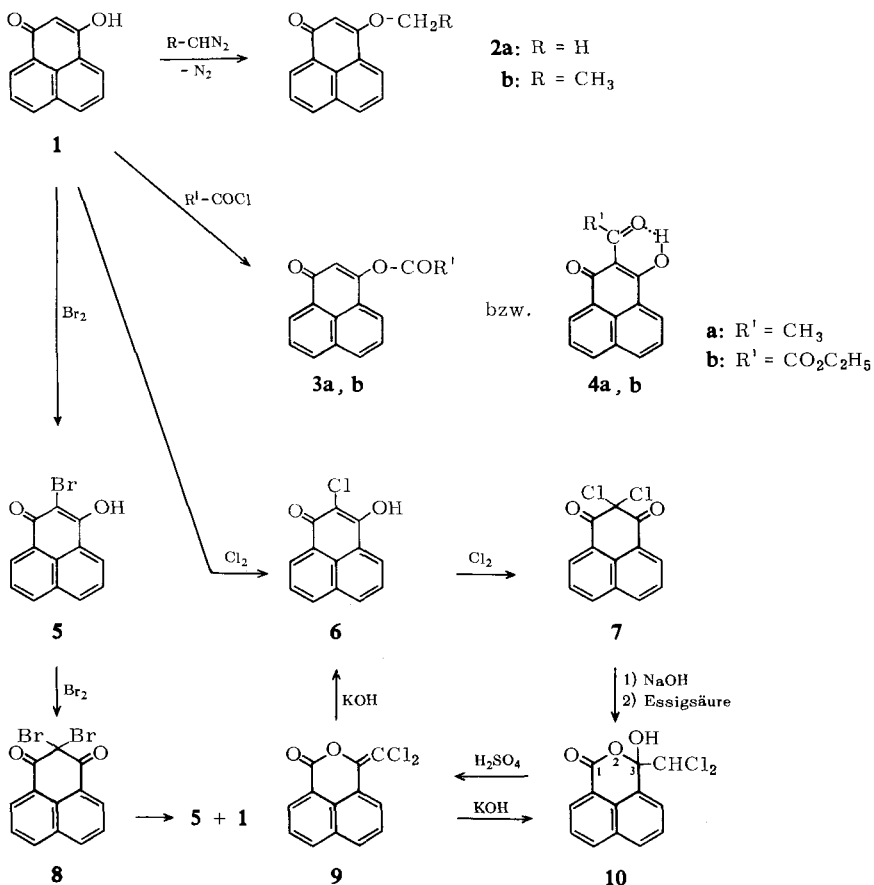
1) *G. Errera*, Gazz. chim. ital. **41** I, 191 (1911); siehe auch unten J. c. 8).

2) *E. Gudriniece*, *E. Dreimanis* und *G. Vanag*, J. allg. Chem. (russ.) **26**, 272 (1956); C. A. **50**, 13857 (1956).

3) *B. Eistert* und *F. Geiss*, Tetrahedron [London] **7**, 1 (1959), und zwar S. 3. — IR- und NMR-Spektren von **1** s. *F. Kehler*, *P. Niklaus* und *B. K. Manukian*, Helv. chim. Acta **50**, 2200 (1967), und zwar S. 2205/06; UV- und pK-Messungen s. *G. Karlson*, *E. Gudriniece* und *J. Linaberg*, Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis, Kim. Ser. **1965**, 537; C. A. **64**, 8104a (1966).

Umsetzen einer ätherischen Suspension des trockenen Natriumsalzes von **1** mit Acetylchlorid ergab in hoher Ausbeute das *O*-Acetylderivat **3a**; mit Äthoxalylchlorid erhielt man in analoger Weise das *O*-Äthoxalylderivat **3b**. Beide gaben keine Farb-reaktion mit  $\text{FeCl}_3$ . Setzte man jedoch freies **1** in Pyridin mit Acetyl- bzw. Äthoxalylchlorid um, so konnte man in mäßigen Ausbeuten die *C*-Acylderivate **4a** bzw. **4b** isolieren, die mit methanol.  $\text{FeCl}_3$ -Lösung gelbbraune bzw. orangerote Farbreaktion gaben.

Durch Einleiten von Chlor in die Tetrachlorkohlenstoff-Suspension des trockenen Kaliumsalzes von **1** erhielten wir glatt das 2-Chlorderivat **6**, das bisher nur auf einem vielstufigen Umweg erhalten worden war<sup>4)</sup>. Da die uns zugängliche Literatur keine Angaben für die entscheidenden letzten Stufen enthält, beschreiben wir im Versuchs- teil auch unsere Nacharbeitung neben unserer einfacheren Synthese von **6**.



4) 4a) J. Suszko und M. Wdowicki, Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres, Cl. Sci. natur., Sér. A. **1936**, 293; C. A. **31**, 17946 (1937); 4b) J. Suszko und L. Wojcinski, Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres, Cl. Sci. natur., Sér. A. **1959**, 383; C. A. **54**, 21003g (1960).

Durch Einleiten von Chlor in Eisessig-Suspensionen von **1** oder **6** erhielten wir ohne weiteres das 2,2-Dichlorderivat **7**, für dessen Herstellung bisher nur die Umsetzung von **1** mit Sulfurylchlorid bekannt war<sup>5)</sup>.

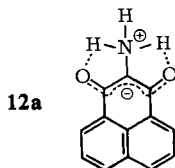
Bromierung von **1** in Eisessig mit mehr als 1.5 Moläquiv. Brom gab ein leicht trennbares Gemisch aus Monobromderivat **5** und der 2,2-Dibromverbindung **8**.

Das Monochlor- und das Monobromderivat (**6** bzw. **5**) ließen sich mit Diazomethan glatt zu ihren Methyläthern „verestern“.

Bei der Einwirkung von Alkalilauge auf das Dichlorprodukt **7** entstand unter Wasseranlagerung und Ring-Isomerisierung 3-Hydroxy-3-dichlormethyl-naphthalid (**10**)<sup>6)</sup>. Seine im IR-Spektrum durch eine Bande bei 3290/cm erkennbare OH-Gruppe ließ sich durch Diazomethan veräthern und durch reines Acetanhydrid acetylieren, in Gegenwart einiger Tropfen konz. Schwefelsäure dagegen zum 3-Dichlormethylen-naphthalid (**9**) dehydratisieren. Bei der Einwirkung 5proz. methanolischer Kalilauge lieferte **9** neben **10** kleine Mengen **6**.

Aus 2,2-Dibrom-1,3-dioxo-2,3-dihydro-phenalen (**8**) entstanden mit Alkalilauge das Monobromprodukt **5** und unsubstituiertes **1** im Molverhältnis ca. 4 : 1, wobei das Brom vermutlich als Hypobromit eliminiert wurde<sup>7)</sup>.

Nach *Errera*<sup>8)</sup> entsteht durch Erhitzen von **1** mit Phenylhydrazin/Eisessig das 2-Amino-3-hydroxy-phenalolon (**12**), das man durch Erwärmen mit Bromwasser in das Triketon-hydrat **13** umwandeln kann<sup>8)</sup>. Die zur Aminierung führende Umsetzung **1** → **12**, die unter Abspaltung von Anilin verlaufen dürfte, scheint bisher ohne Analogie zu sein; ihr Chemismus ist noch ungeklärt. Die im Versuchsteil beschriebene verbesserte Arbeitsweise liefert **12** mit ca. 50% Ausbeute. Das IR-Spektrum von **12** zeigt breite NH-Banden bei 2500–3100/cm und weitere Banden bei 1470 und 1540/cm, was für eine chelatisierte Ammoniumstruktur **12a** spricht.



Bessere Ausbeuten an **12** erhält man durch Kuppeln von **1** mit einem aromatischen Diazoniumsalz (*p*-Chlor-benzoldiazoniumsulfat) und katalytische Hydrierung des erhaltenen Azofarbstoffes **11** (Ar = *p*-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

Salpetrige Säure wandelte **12** in das 1,3-Dioxo-2-diazo-2,3-dihydro-phenalen (**14**) um; letzteres wurde inzwischen auch unmittelbar aus **1** und Tosylazid durch „Diazo-gruppen-Übertragung“ erhalten<sup>9)</sup>. Die Kupfer-katalysierte saure Verkochung von **14** lieferte in hoher Ausbeute das 2,3-Dihydroxy-1-oxo-phenalen (**15**). Man konnte dieses *aci*-Redukton auch durch Reduzieren von **13**, besonders vorteilhaft mit Ascor-

<sup>5)</sup> E. Gudriniece, G. Vanag, A. Kurzemnieks und Z. Grants, Izvest. Vysshikh. Ucheb. Zavegenic, Khim. i. Khim. Tekhnol. **3**, 119 (1960); C. A. **54**, 17352g (1960).

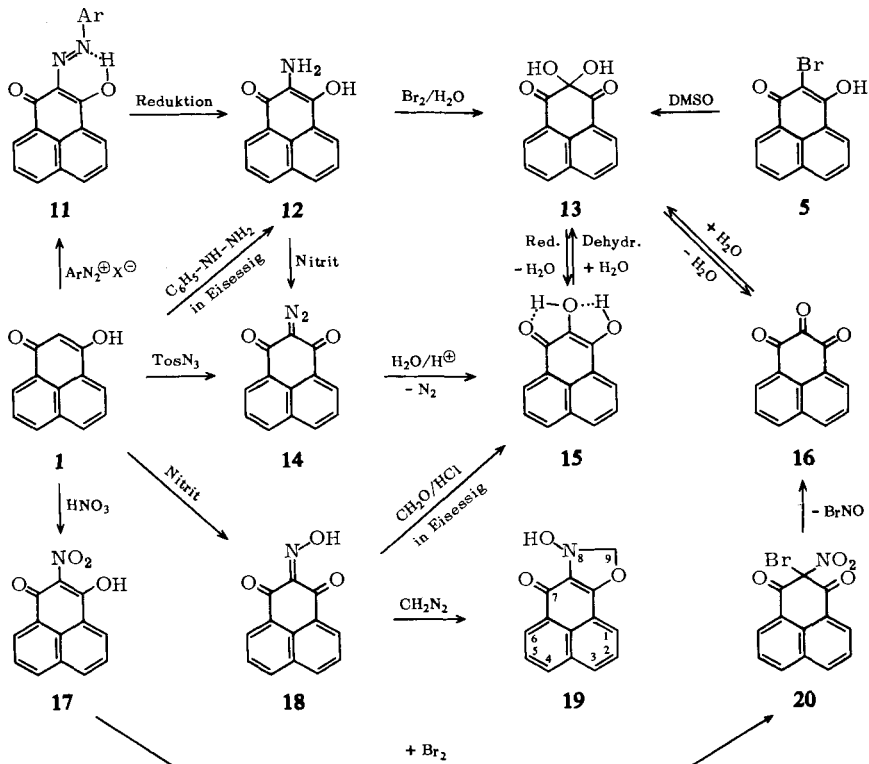
<sup>6)</sup> 2,2-Dichlor-indandion-(1.3) liefert unter den gleichen Bedingungen *o*-Dichloracetylbenzoesäure: Th. Zincke und C. Gerland, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 2379 (1888).

<sup>7)</sup> 2,2-Dibrom-indandion-(1.3) verhält sich grundsätzlich analog, doch wird das Bild durch Folgereaktionen gestört: L. Flatow, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 1787 (1904).

<sup>8)</sup> G. Errera, Gazz. chim. ital. **43** I, 483 (1913), **44** II, 18 (1914).

<sup>9)</sup> M. Regitz, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 1403.

binsäure<sup>10)</sup>, erhalten; andererseits reduziert **15** sofort die berechnete Menge *Tillmans*-Reagenz, während die Dehydrierung von **15** zu **13** mit Bromwasser<sup>8)</sup> beträchtliche Mengen harziger Nebenprodukte ergab. Mit Wasserstoffperoxid wurde **15** zu Naphthalsäureanhydrid oxidiert.



Nitrosierung von **1** lieferte das 1.3-Dioxo-2-oximino-2.3-dihydro-phenalen (**18**), das beim Kochen mit Formaldehyd/Salzsäure in Essigsäure ebenfalls **15** ergab; ohne Formaldehyd-Zusatz war **18** gegen kochende Salzsäure beständig. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid bildete **18** ein Acetylderivat.

Ätherische Diazomethanlösung führte in **18** eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe ein. Das Produkt war nicht identisch mit einem aus **16** und *O*-Methyl-hydroxylamin hergestellten Produkt; da sein IR-Spektrum eine OH-Bande zeigt, schreiben wir ihm die Formel **19** eines Oxazolin-Derivats zu<sup>11)</sup>. Bei der Einwirkung von *N*-Methyl-hydroxylamin auf **13** wurde letzteres zu **15** reduziert<sup>12)</sup>.

<sup>10)</sup> M. Moubasher, J. biol. Chemistry **176**, 529 (1948).

<sup>11)</sup> Solche Hydroxy-oxazolin-Formeln wurden erstmals von A. Schönberg und W. J. Awad, J. chem. Soc. [London] **1950**, 72, z. B. für das aus Acenaphthenchinon-monoxim und Diazomethan entstehende Produkt vorgeschlagen, für das allerdings später die Nitron-Struktur bewiesen wurde: B. Eistert, R. Müller, E. A. Hackmann und H. Selzer, Chem. Ber. **97**, 2469 (1964).

<sup>12)</sup> Der Versuch, **13** aus **18** nach dem „Nitron-Verfahren“ herzustellen (s. l. c.<sup>11)</sup>), war also gescheitert.

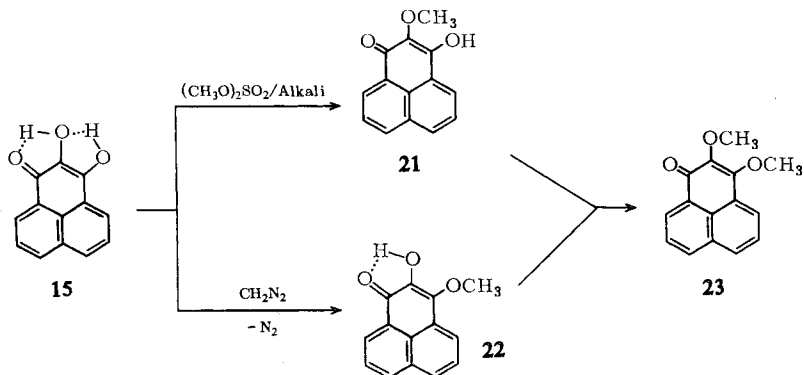
Bei längerem Erhitzen von **13** auf  $130^\circ$  wird es zum Triketon **16** dehydratisiert. Dieses lagert nicht nur leicht wieder Wasser an (zu **13**), sondern auch Alkohole (s. Versuchsteil).

Zur unmittelbaren Herstellung von wasserfreiem **16** kann man **1** zu **17** nitrieren, das Nitroderivat bromieren und das erhaltene **20** erhitzen, wobei  $\text{BrNO}$  abgespalten wird <sup>2)</sup>. Wir erhielten bei der Nitrierung unter den angegebenen Bedingungen bisher nur Naphthalsäureanhydrid.

Umsetzung des Monobromderivats **5** mit sorgfältig gereinigtem Dimethylsulfoxid gab ebenfalls **16**, das bei der Aufarbeitung als Hydrat **13** isoliert wurde. Die Ausb. überstieg nicht 32%; Hauptprodukt war Naphthalsäureanhydrid <sup>13)</sup>. Das *aci*-Reduktion **15** ließ sich durch Acetanhydrid in sein Diacetylderivat umwandeln.

Mit ätherischer Diazomethanlösung erhielten wir aus **15** einen Monomethyläther, der nicht identisch mit dem nach *Errera* <sup>8)</sup> aus **15** mit Dimethylsulfat/Alkali erhältlichen Monomethyläther war. Nach unseren Erfahrungen an *aci*-Reduktionen <sup>14)</sup> muß der mit Diazomethan erhaltene Monomethyläther der 3-Methyläther **22** sein, weil die 3-ständige OH-Gruppe ein vinyloges Carbonsäure-Proton enthält; das 2-ständige „phenolische“ OH dagegen wird in alkalischem Medium (durch Dimethylsulfat) bevorzugt methyliert, wobei **21** entsteht.

Beide Monomethyläther **21** und **22** werden durch überschüssiges Diazomethan unter Methanol-Zusatz oder längere Behandlung mit Dimethylsulfat/Alkali <sup>8)</sup> in den gleichen 2,3-Dimethyläther **23** umgewandelt.



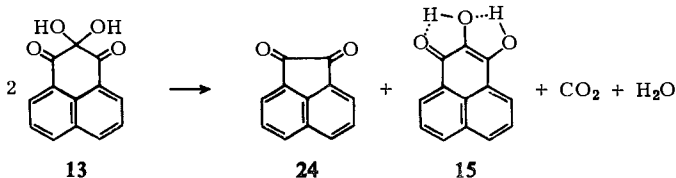
**22** gab mit methanol.  $\text{FeCl}_3$ -Lösung die für „Diosphenole“ charakteristische tiefblaue Farbreaktion; sein IR-Spektrum zeigt bei  $3311/\text{cm}$  eine scharfe OH-Bande und bei ca.  $1610/\text{cm}$  eine CO-Bande. Das Isomere **21** zeigt die OH-Bande bei  $3570/\text{cm}$ .

Auch mit Diazoäthan konnten wir aus **15** sowohl einen Mono- wie einen Diäthyläther herstellen; ersterer erwies sich durch seine blaue  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion als der 3-Äthyläther (**22**,  $\text{OC}_2\text{H}_5$  statt  $\text{OCH}_3$ ). Die Dialkyläther (**23** und Diäthyl-Analogenes) gaben erwartungsgemäß keine  $\text{FeCl}_3$ -Farbreaktion.

<sup>13)</sup> Mit techn. Dimethylsulfoxid entstand ausschließlich Naphthalsäureanhydrid.

<sup>14)</sup> Beispiele findet man bei *H. von Euler* und *B. Eistert*, *Chemie und Biochemie der Reduktionen und Reduktonate*, F. Enke Verlag, Stuttgart 1957.

Das *aci*-Redukton **15** entsteht auch beim Erhitzen von **13** auf höhere Temperaturen oder in siedendem Wasser. *Errera*<sup>8)</sup> sprach von einer „Autoreduktion“, ohne den



Vorgang näher zu erklären. Tatsächlich handelt es sich um eine „Redoxdisproportionierung“<sup>15)</sup> von 2 Moll. **13**, wobei außer **15** auch die äquivalente Menge Acenaphthenchinon (**24**) Kohlendioxid und Wasser entsteht.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, und dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Düsseldorf, für die Förderung unserer Arbeit durch Sachmittel, den Werken der *Chemischen Industrie* für wertvolle Chemikalien.

Für die Aufnahme der IR- und UV-Spektren danken wir Herrn Dr. *H. G. Hahn* und Frau *S. Krämer*, für die C,H,N-Analysen den Herren Dipl.-Chem. *W. Marks* und *K. Schäfer*, für die Halogen-Analysen den Herren Dipl.-Chem. *W. Marks* und *O. Jaenicke*.

### Beschreibung der Versuche

Die C,H,N- und Halogen-Analysen wurden nach Ultramikroverfahren von *Walisch*<sup>16)</sup> ausgeführt, die UV- und IR-Spektren mit Geräten DK-1 bzw. IR-4 der Fa. Beckman aufgenommen. Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

*3-Hydroxy-1-oxo-phenalen (1) (Verbesserte Vorschrift)*: In einen 6-l-Dreihalskolben, der 2.25 l *Malonsäure-diäthylester* enthielt, gab man unter kräftigem Rühren 750 g (3.8 Mol) gepulvertes *Naphthalsäureanhydrid*. Als ein homogener Brei entstanden war, fügte man 750 g (5.5 Mol) wasserfreies *Zinkchlorid* zu. Man erhitze unter Rühren innerhalb 3 Stdn. auf 145–155° (Innenthermometer) und hielt dann noch 6 Stdn. bei dieser Temperatur. Der gebildete Alkohol destillierte über eine *Vigreux-Kolonne* mit absteigendem *Dimroth-Kühler* langsam ab, und das entwickelte Kohlendioxid entwich in mäßigem Strom. Gegen Ende dieser Zeit wurde das Gemisch so zäh, daß der Rührer entfernt werden mußte. Anschließend heizte man auf 170–175° hoch und beließ hierbei, bis die ganze Masse erstarrt war (ca. 1–2 Stdn.). Man ließ etwas abkühlen und versetzte mit 1–1.5 l heißem Wasser. Wenn die Schmelze nicht zerfiel, zerteilte man sie mit einem starken Spatel in grobe Stücke. Nun wurde der überschüssige Malonester mit Wasserdampf abgeblasen (er kann für den nächsten Ansatz wieder verwendet werden), der Rückstand abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

Das Nutschgut hatte größtenteils griesförmige Beschaffenheit. Größere Stückchen wurden gepulvert und das gesamte Material mit 7.5 l 5proz. *Ammoniak* (1 Teil konz. Ammoniak auf 4 Teile Wasser) 15 Min. kalt aufgerührt und dann durch ein Faltenfilter filtriert (Fritten verstopfen leicht). Das mit etwas A-Kohle gerührte Filtrat wurde durch eine Glasfritte abgesaugt und mit Eisessig angesäuert. Der braungelbe Niederschlag wurde nach 1 Stde. abgesaugt, mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral ablief, und im Vakuumtrockenschrank bei 100° getrocknet.

<sup>15)</sup> *B. Eistert, H. Elias, E. Kosch und R. Wollheim*, Chem. Ber. **92**, 130 (1959); *B. Eistert, G. Bock, E. Kosch und F. Spalink*, Chem. Ber. **93**, 1451 (1960).

<sup>16)</sup> *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961); *W. Walisch und O. Jaenicke*, Mikrochim. Acta [Wien] **1967**, 1147.

Zur weiteren Reinigung (für die Verarbeitung meist nicht notwendig) kann man das Produkt durch Umlösen aus heißer, verd. Natriumcarbonat-Lösung und Ausfällen mit Eisessig von anhaftender Naphthalsäure befreien. Ausb. 640–680 g (86–90%). **1** ist ein gelbes Pulver vom Zers.-P. 255° (unter vorangehender Dunkelfärbung), in allen nicht-basischen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

$C_{13}H_8O_2$  (196.2) Ber. C 79.6 H 4.11 Gef. C 79.3 H 4.07

**3-Methoxy-1-oxo-phenalen (2a)**: Zur Aufschlammung von 14.6 g (0.075 Mol) fein gepulvertem **1** in 200 ccm gereinigtem absol. Tetrahydrofuran ließ man unter Rühren und Eiskühlung 200 ccm (ca. 0.1 Mol) äther. *Diazomethan*-Lösung (aus 20 g umkristallisiertem Nitrosomethylharnstoff) tropfen, wobei sich  $N_2$  entwickelte. Nach Beendigung rührte man noch 15 Min. und entfernte die Lösungsmittel i. Vak. im Rotationsverdampfer. Der Rückstand wurde mehrmals aus Methanol/Kohle umkristallisiert. Ausb. 14.1 g (89%) derbe, gelbe Kristalle vom Schmp. 144° (Lit.<sup>1)</sup>: 144°).

$C_{14}H_{10}O_2$  (210.2) Ber. C 80.0 H 4.80 Gef. C 80.1 H 4.81

**3-Äthoxy-1-oxo-phenalen (2b)**: Wie oben durch Umsetzen der Suspension von 9.8 g **1** (0.05 Mol) in 300 ccm absol. Äther mit 120 ccm (ca. 0.06 Mol) äther. *Diazoäthan*-Lösung (aus 12 g umkristallisiertem Nitrosoäthylharnstoff). Ausb. ca. 9.5 g gelbe Kristalle vom Schmp. 150° (aus Benzin Sdp. 100–160°) (Lit.<sup>1)</sup>: 150°).

$C_{15}H_{12}O_2$  (224.3) Ber. C 80.4 H 5.39 Gef. C 80.4 H 5.41

#### *Acylierung von 1*

**3-Acetoxy-1-oxo-phenalen (3a)**: 10.9 g (0.05 Mol) *Natriumsalz von 1* (hergestellt durch Eintragen von 9.8 g trockenem, feingepulvertem **1** in die noch warme Lösung von 1.15 g Natrium in 50 ccm absol. Methanol, Eindampfen zur Trockene, Waschen mit Äther und Trocknen) wurden in 100 ccm absol. Äther suspendiert und unter Rühren tropfenweise mit 3.95 g (0.05 Mol) frisch dest. *Acetylchlorid* versetzt. Man rührte noch 1 Stde., verdampfte die Hauptmenge des Äthers i. Vak., saugte den Niederschlag ab und kristallisierte ihn aus Benzin um. Ausb. 9.8 g (82%), gelbe glänzende Schuppen vom Schmp. 124°. Mit methanol.  $FeCl_3$ -Lösung keine Farbreaktion.

$C_{15}H_{10}O_3$  (238.2) Ber. C 75.6 H 4.23 Gef. C 75.6 H 4.23

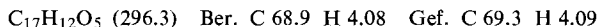
**3-Äthoxyloxy-1-oxo-phenalen (3b)**: Aus 6.55 g (0.03 Mol) *Natriumsalz von 1* in 100 ccm absol. Äther durch Zutropfen der Lösung von 4.1 g (0.03 Mol) *Äthoxyloxyloxychlorid* in 100 ccm absol. Äther unter Eiskühlung; Aufarbeitung wie vorstehend. Ausb. 8.3 g (93%) gelbe flockenartige Kristalle vom Schmp. 130° (aus Cyclohexan). Mit methanol.  $FeCl_3$  keine Farbreaktion.

$C_{17}H_{12}O_5$  (296.3) Ber. C 68.9 H 4.08 Gef. C 69.0 H 4.15

**3-Hydroxy-1-oxo-2-acetyl-phenalen (4a)**: Zum Gemisch aus 19.7 g (0.1 Mol) **1** und 150 ccm trockenem *Pyridin* ließ man unter Rühren 7.85 g (0.1 Mol) frisch dest. *Acetylchlorid* tropfen, rührte 15 Min. weiter und verdampfte dann das Pyridin i. Vak. Der zurückbleibende dunkle ölige Brei wurde mehrmals mit heißem Benzin ausgelaugt. Beim Eindampfen der vereinigten Auszüge i. Vak. erhielt man gelbe Kristalflocken. Sie wurden ca. 5 Min. mit kalter 0.2 *n* NaOH geschüttelt oder gerührt, wobei mitenstandenes *O*-Derivat **3a** ungelöst blieb. Das Filtrat ergab beim Ansäuern mit 50proz. Essigsäure einen Niederschlag von **4a**, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Methanol umkristallisiert wurde. Ausb. 4.1 g (17%) gelbe, seidige Nadeln vom Schmp. 175°; mit methanol.  $FeCl_3$ -Lösung gelbbraune Farb-reaktion.

$C_{15}H_{10}O_3$  (238.2) Ber. C 75.6 H 4.23 Gef. C 75.5 H 4.13

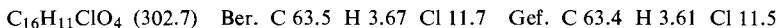
*3-Hydroxy-1-oxo-2-äthoxalyl-phenalen (4b)*: Wie vorstehend mit 13.65 g (0.1 Mol) *Äthoxalylchlorid*. Ausb. 3.6 g (12%) gelbe Kristalle vom Schmp. 157° (aus Benzin oder Isopropylalkohol); mit methanol. FeCl<sub>3</sub>-Lösung orangefarbene Farbreaktion.



#### Halogenderivate von 1

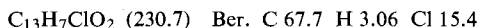
##### 2-Chlor-3-hydroxy-1-oxo-phenalen (6)

a) *Über das 2-Chlor-1.3-dioxo-2-äthoxycarbonyl-2.3-dihydro-phenalen*: 4.5 g (0.017 Mol) *3-Hydroxy-1-oxo-2-äthoxycarbonyl-phenalen*<sup>4)</sup> wurden in die erkaltete Lösung von 0.4 g Natrium in 60 ccm absol. Methanol eingetragen. Nach 30 Min. Rühren wurde das Methanol i. Vak. verdampft und das zurückbleibende Natriumsalz in 50 ccm Wasser gelöst, worauf man in die Lösung 5 Min. unter Rühren einen mäßigen Chlor-Strom einleitete. Man rührte 15 Min. weiter, saugte das ausgefallene Produkt ab, wusch es mit Wasser und trocknete i. Vak. Ausb. 5.0 g (98%) gelbe Kristalle vom Schmp. 93° (Lit.<sup>4)</sup>: 93°).



1.0 g des so erhaltenen *2-Chlor-1.3-dioxo-2-äthoxycarbonyl-2.3-dihydro-phenalens* wurden unter Rühren in 5 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen, wobei sich alles unter Gasentwicklung löste. Man rührte die klare Lösung in 100 ccm Eiswasser ein, saugte den ausfallenden Niederschlag ab, wusch mit Wasser nach und trocknete i. Vak. Ausb. 0.75 g (98%) 6, gelbe Nadeln vom Schmp. 181° (aus Methanol), nach vorhergehendem Sintern.

b) *Durch direkte Chlorierung des Kaliumsalzes von 1*: 9.8 g 1 (0.05 Mol) wurden in eine Lösung von 2.8 g (0.05 Mol) Kaliumhydroxid in 100 ccm Methanol eingerührt. Man dampfte die klare Lösung i. Vak. zur Trockene ein, schlämmte das hinterbliebene staubfeine Salz in 150 ccm reinem Tetrachlorkohlenstoff auf und leitete unter Rühren 1 Stde. einen mäßigen Chlor-Strom ein. Der aus Kaliumchlorid und 6 bestehende Niederschlag wurde abgesaugt und mit Methanol ausgekocht; aus der vom KCl abfiltrierten Lösung fielen beim Abkühlen 7.1 g (62%) gelbe Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. 181° (nach Sintern ab ca. 165°) aus.



a) Gef. C 67.7 H 2.99 Cl 15.4

b) Gef. C 67.2 H 3.14 Cl 15.0

##### 2.2-Dichlor-1.3-dioxo-2.3-dihydro-phenalen (7)

a) *Durch direktes Chlorieren von 1*: In die Suspension von 9.8 g (0.05 Mol) 1 in 100 ccm Eisessig leitete man unter Rühren bis zur Sättigung (45 Min.) einen mäßigen, trockenen Chlor-Strom ein. Der Bodenkörper wandelte sich in glänzende Blättchen um. Man saugte ab; Verdünnen des Filtrats mit Wasser lieferte weiteres Produkt. Gesamtausb. 12.7 g (96%); derbe gelbe Kristalle vom Schmp. 183° (aus Eisessig) (Lit.<sup>5)</sup>: 183°).

b) *Durch Weiterchlorieren von 6*: In die Suspension von 0.3 g 6 in 20 ccm Eisessig leitete man wie oben Chlor ein, goß dann in Wasser, saugte ab, wusch und trocknete; aus Eisessig Schmp. und Misch-Schmp. 183°, Ausb. fast quantitativ.



a) Gef. C 59.2 H 2.24 Cl 26.6

b) Gef. C 59.3 H 2.27 Cl 26.2

*2-Brom-3-hydroxy-1-oxo-phenalen (5) und 2.2-Dibrom-1.3-dioxo-2.3-dihydro-phenalen (8)*: Zur Suspension von 19.6 g (0.1 Mol) 1 in 50 ccm Eisessig ließ man unter Rühren bei Raumtemp. die Lösung von 24 g (0.15 Mol) Brom in 100 ccm Eisessig tropfen, rührte eine weitere Stde., goß in 2 l Eiswasser, saugte ab, wusch mit Wasser neutral und trocknete i. Vak. Zur Trennung der beiden Bromderivate rührte man das feingepulverte Reaktionsprodukt (ca.



29 g) 1–2 Min. (nicht länger!) mit 500 ccm 0.5 *n* NaOH und saugte sofort ab. Auf dem Filter verblieb **8** (s. unten). Das Filtrat wurde sofort mit 50proz. Essigsäure angesäuert (bei längerer Einwirkung von Alkali erfolgt die unten beschriebene Umwandlung), wobei sich **5** in gelben glänzenden Blättchen ausschied. Ausb. 20.5 g (74%). Zur weiteren Reinigung löste man das Produkt in 200 ccm reinem Tetrahydrofuran, gab 300 ccm Cyclohexan hinzu, filtrierte durch ein Faltenfilter und versetzte das Filtrat mit weiterem Cyclohexan. Das ausgefallene **5** bildete gelbe Blättchen vom Schmp. 162° (aus Benzin).

$C_{13}H_7BrO_2$  (275.1) Ber. C 56.8 H 2.57 Br 29.1 Gef. C 56.6 H 2.54 Br 29.1

Das oben als Filtrerrückstand erhaltene Dibromderivat **8** lieferte aus Benzin gelbe Kristalle vom Schmp. 204°. Ausb. ca. 5 g. Das IR-Spektrum von **8** ähnelt sehr dem des Dichlor-Produkts **7**. Die Analyse zeigte, daß es noch durch **5** verunreinigt war\*).

$C_{13}H_6Br_2O_2$  (354.0) Ber. C 44.1 H 1.71 Br 45.2 Gef. C 46.5 H 1.95 Br 43.2

*2-Chlor-3-methoxy-1-oxo-phenalen*: Zur äther. Suspension von 2.3 g (0.01 Mol) **6** gab man 30 ccm (ca. 0.015 Mol) äther. *Diazomethan*-Lösung, wobei sich stürmisch N<sub>2</sub> entwickelte. Nach 10 Min. verdampfte man den größten Teil des Äthers i. Vak., saugte den Niederschlag ab und wusch ihn mit ca. 10 ccm eiskaltem Äther. Ausb. 2.25 g (92%); gelbe Nadeln vom Schmp. 140° (aus Methanol).

$C_{14}H_9ClO_2$  (244.7) Ber. C 68.7 H 3.71 Cl 14.5 Gef. C 68.4 H 3.65 Cl 14.5

*2-Brom-3-methoxy-1-oxo-phenalen*: Zur äther. Suspension von 2.75 g (0.01 Mol) **5** gab man tropfenweise 50 ccm (ca. 0.025 Mol) äther. *Diazomethan*-Lösung. Die zunächst nur schwache N<sub>2</sub>-Entwicklung wurde nach Zugabe von 3 ccm Methanol lebhafter. Aufarbeitung wie vorstehend ergab 2.1 g (73%) derbe, gelbe Nadeln vom Schmp. 128° (aus Methanol).

$C_{14}H_9BrO_2$  (289.1) Ber. C 58.2 H 3.14 Br 27.6 Gef. C 58.3 H 3.19 Br 27.6

#### Umwandlungen der Halogenderivate

*3-Hydroxy-3-dichlormethyl-naphthalid (10)*: Man trug 10 g feingepulvertes **7** in 200 ccm 2 *n* NaOH ein und rührte 10 Min. bei Raumtemp., goß dann durch ein Faltenfilter und säuerte das Filtrat sofort mit Essigsäure an. Dabei fiel ein gelbes Harz aus, das nach kurzer Zeit kristallin wurde. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 8.8 g (82%); farblose derbe Kristalle vom Schmp. 174° (aus Toluol).

$C_{13}H_8Cl_2O_3$  (283.1) Ber. C 55.2 H 2.85 Cl 25.1 Gef. C 55.0 H 2.78 Cl 24.7

#### *3-Methoxy-3-dichlormethyl-naphthalid*

a) Man übergoß 5.7 g **10** (0.02 Mol) mit 150 ccm (ca. 0.075 Mol) äther. *Diazomethan*-Lösung (aus 15 g Nitrosomethylharnstoff). Es entwickelte sich allmählich N<sub>2</sub>. Nach ca. 3 Stdn. wurde unumgesetztes **10** abfiltriert (ca. 0.3 g). Die beim Eindampfen des Filtrats i. Vak. hinterbleibenden Kristalle wurden aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 3.7 g (62%) farblose Nadeln, Schmp. 153°.

b) Man löste 6.7 g **10** unter Erwärmen in 30 ccm absol. *Methanol*, stellte die Lösung in ein Eisbad, sättigte sie mit trockenem *Chlorwasserstoff*, ließ 12 Stdn. bei Raumtemp. stehen, dampfte i. Vak. zur Trockne ein und kristallisierte aus Methanol um. Ausb. 4.9 g (82%); Schmp. und Misch-Schmp. 153°.

$C_{14}H_{10}Cl_2O_3$  (297.1) Ber. C 56.6 H 3.39 Cl 23.9

a) Gef. C 56.6 H 3.33 Cl 23.7

b) Gef. C 57.0 H 3.30 Cl 23.5

\*) Beim Erwärmen spaltet **8** Brom ab; man darf also nur kleine Mengen umkristallisieren, indem man kurz erwärmt und rasch abkühlt.

**3-Acetoxy-3-dichlormethyl-naphthalid:** 5.0 g **10** wurden mit 25 ccm *Acetanhydrid* 1 Stde. gekocht. Nach dem Abkühlen der klaren Lösung wurde mit 20 ccm Eisessig verdünnt und in 500 ccm Wasser eingerührt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Ausb. 5.6 g (97%). Farblose Kristalle, Schmp. 177° (aus Methanol).

$C_{15}H_{10}Cl_2O_4$  (325.2) Ber. C 55.4 H 3.10 Cl 21.8 Gef. C 55.0 H 3.10 Cl 21.9

**3-Dichlormethylen-naphthalid (9):** 5.0 g **10** wurden mit 25 ccm *Acetanhydrid* und 1 Tropfen konz. *Schwefelsäure* 5 Min. gekocht. Beim Abkühlen erstarrte die klare Lösung. Man saugte ab und wusch mit Wasser; aus Benzin schwach gelbliche verfilzte Nadeln vom Schmp. 150°, Ausb. 2.75 g (59%).

$C_{13}H_6Cl_2O_2$  (265.1) Ber. C 58.9 H 2.28 Cl 26.8 Gef. C 58.9 H 2.19 Cl 26.7

Das Filtrat lieferte beim Verdünnen mit Wasser ein Gemisch von **9** mit dem oben beschriebenen 3-Acetoxy-3-dichlormethyl-naphthalid.

**Behandlung von 9 mit Alkali:** Man rührte 2.5 g **9** in 30 ccm 5proz. methanolische *Kaliumhydroxid*-Lösung ein, wobei zunächst eine klare Lösung entstand, aus der sich jedoch allmählich Kristalle ausschieden. Sie wurden nach 30 Min. abgesaugt (Filtrat s. unten), mit Äther gewaschen und in 5 ccm Wasser gelöst. Beim Ansäuern mit konz. Salzsäure fielen ca. 0.15 g **2-Chlor-3-hydroxy-1-oxo-phenalen (6)** aus; Schmp. und Misch-Schmp. 181°. Das obige methanolische Filtrat wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und ebenfalls mit konz. Salzsäure angesäuert. Dabei fielen ca. 1.5 g **3-Hydroxy-3-dichlormethyl-naphthalid (10)** aus; Schmp. und Misch-Schmp. 174°.

**Alkalische Zersetzung von 2.2-Dibrom-1.3-dioxo-2.3-dihydro-phenalen (8):** Man trug 1.0 g feingepulvertes **8** unter Rühren in 20 ccm 0.5*n* *NaOH* ein, rührte 30 Min. bei Raumtemp., filtrierte und säuerte das Filtrat mit 50proz. Essigsäure an. Der ausfallende Niederschlag (ca. 0.5 g) erwies sich durch Schmp. und Misch-Schmp. (162°) als Monobromderivat **5**. Aus der Mutterlauge fielen bei längerem Stehenlassen ca. 0.15 g unsubstituiertes **1** aus (Schmp. und Misch-Schmp. 255°, nach vorangehender Dunkelfärbung).

**2-[4-Chlor-benzolazo]-3-hydroxy-1-oxo-phenalen (11):** Zur Lösung von 19.6 g (0.1 Mol) **1** in 500 ccm 10proz. *Natriumcarbonat*-Lösung ließ man bei 0–5° unter Rühren die aus 13.4 g (0.105 Mol) **4-Chlor-anilin** in üblicher Weise bereitete Diazoniumsulfatlösung tropfen. Der Farbstoff wurde abgesaugt, mit verd. *Natriumcarbonat*lösung und Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 28.8 g (86%); aus Xylol braungelbe Nadeln vom Zers.-P. 245°. Zur Analyse wurde eine Probe aus viel Äthanol umkristallisiert.

$C_{19}H_{11}ClN_2O_2$  (334.8) Ber. C 68.2 H 3.31 Cl 10.6 N 8.4  
Gef. C 68.2 H 3.38 Cl 10.6 N 8.1

#### **2-Amino-3-hydroxy-1-oxo-phenalen (12)**

a) **Direkt aus 1 mit Phenylhydrazin**[Eisessig<sup>8)</sup> (*verbesserte Vorschrift*): In einem mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler versehenen 2-l-Kolben wurden 196 g (1 Mol) **1** in 1 l Eisessig suspendiert. Unter Rühren gab man auf einmal 432 g (4 Mol) frisch dest. *Phenylhydrazin* hinzu, wobei sich das Gemisch etwas erwärmte, und erhitze *allmählich* auf ca. 105–110°. (Bei zu raschem Erhitzen kann die Reaktion außer Kontrolle geraten; man hält daher ein Kühlbad bereit!) Man rührte 1 Stde. bei 105–110°, beließ dann über Nacht, saugte den dunklen Kristallbrei ab und wusch ihn mit 200 ccm Eisessig, dann mit Äthanol und schließlich mit Aceton. Ausb. 110 g (52%); bronzefarbene Blättchen vom Zers.-P. 260–265°, die sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht umkristallisieren ließen, jedoch analysenrein waren (Lit.<sup>8)</sup>: 260°).

b) **Durch Reduzieren von 11:** 0.66 g (0.002 Mol) **11** wurden in 200 ccm frisch gereinigtem absol. Tetrahydrofuran unter schwachem Erwärmen gelöst und nach Zugabe von 50 mg

Platin(IV)-oxid bei Normaldruck und -temperatur 24 Stdn. mit *Wasserstoff* hydriert. Dann goß man in ca. 1 l Wasser, saugte ab, wusch den Filterinhalt mit Äthanol und Aceton und rührte ihn in 30 ccm 1 n NaOH ein. Man filtrierte vom Platin ab und säuerte das Filtrat sofort mit 50proz. Essigsäure an. Das Produkt wurde abgesaugt und mit Wasser sowie Aceton gewaschen. Ausb. 0.4 g (quantitativ). Schmp. und Misch-Schmp. 260—265° (Zers.).

*1.3-Dioxo-2-diazo-2.3-dihydro-phenalen (14)*: Zur Lösung von 21.1 g (0.1 Mol) *Aminoverbindung 12* in 500 ccm konz. *Schwefelsäure* gab man unter Rühren vorsichtig 200 g Eis und ließ dann bei 0 bis -5° (Eis/Kochsalz-Bad) allmählich die Lösung von 7.6 g (0.11 Mol) *Natriumnitrit* in 200 ccm Wasser zutropfen. Man rührte weitere 10 Min. und goß dann unter Rühren allmählich in 1500 ccm Eiswasser. Der gelbbraune, schaumige Niederschlag wurde abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 20.8 g (94%). Aus viel Methanol schwach grau schimmernde, seidige Nadeln vom Zers.-P. 191—195°.

IR (KBr): 1590, 1630, 1655, 2175 und 2250/cm.

$C_{13}H_6N_2O_2$  (222.2) Ber. C 70.3 H 2.72 N 12.6 Gef. C 70.3 H 2.79 N 12.8

*1.2.3-Trioxo-2.3-dihydro-phenalen-hydrat (13)*

a) *Aus der Aminoverbindung 12*<sup>8)</sup> (*verbesserte Vorschrift*): In einen 2-l-Kolben gab man 21.1 g staubfein gepulvertes und gesiebtes **12** sowie 600 ccm gesättigte wäßr. *Brom*-Lösung, hielt unter Rühren auf 50° und gab portionsweise insgesamt weitere 600 ccm der gleichen *Brom*-Lösung hinzu, und zwar nach 5 Min. 200, nach weiteren 10 Min. 200, nach weiteren je 10 Min. je 100 ccm, erhitze dann sofort zu beginnendem Sieden und goß durch ein Faltenfilter. Das Filtrat wurde zu lebhaftem Sieden erhitzt, bis die Hauptmenge des *Brom*-Überschusses verdampft war (kleine Mengen *Brom* müssen in der Lösung verbleiben; falls die Lösung rot wurde, mußte man soviel *Bromwasser* zugeben, bis sie wieder hellgelb war). Man beließ 24 Stdn. im Eisschrank, saugte die gelben Kristalle ab, wusch sie mit Eiswasser und kristallisierte sie aus 2proz. Essigsäure um, wobei man ein schwerlösliches Nebenprodukt (*6-Brom-1.2.3-trioxo-2.3-dihydro-phenalen-hydrat*<sup>17)</sup>) abfiltrierte. Ausb. ca. 16 g gelbe Nadeln von **13**, die beim Erhitzen ohne zu schmelzen unter Wasserabspaltung rot wurden und sich bei >266° zersetzten (vgl. l. c.<sup>8)</sup>).

b) *Aus der Bromverbindung 5*: 15.0 g reines **5** wurden feingepulvert in 130 ccm frisch gereinigtes und i. Vak. destilliertes *Dimethylsulfoxid* eingetragen und unter Rühren *allmählich* auf 125° erwärmt (bei raschem Erhitzen oder Selbsterwärmung muß man *sofort* kühlen!), wobei sich stetig *Dimethylsulfid* entwickelte. Nach 1 Stde. goß man die noch heiße Lösung unter Rühren in 500 ccm Wasser, saugte den Niederschlag ab, wusch und trocknete ihn. Ausb. 10.5 g. Er wurde mit 250 ccm 2-proz. Essigsäure aufgekocht und heiß filtriert. Auf dem Filter hinterblieben 4.6 g (43%) *Naphthalsäureanhydrid* vom Schmp. und Misch-Schmp. 274° (aus Xylol). Aus dem Filtrat schieden sich beim Abkühlen 4.0 g (32%) **13** aus.

Mit handelsüblichem technischem *Dimethylsulfoxid* entstand nur *Naphthalsäureanhydrid*.

*1.2.3-Trioxo-2.3-dihydro-phenalen (16) und seine Alkoholate*: Durch 8stdg. Erhitzen des Hydrates **13** auf 130° entstand in quantitativer Ausb. das wasserfreie, karminrote *Triketon 16*, Zers.-P. >266°, das beim Umkristallisieren aus 2proz. Essigsäure wieder das Hydrat **13**, beim Umkristallisieren aus *Methanol*, *Äthanol* oder *Isopropylalkohol* die entspr. Alkoholate (**13**, statt einer der beiden OH- eine Alkoxy-Gruppe) lieferte. Die *Alkoholate* verloren bei längerem Erhitzen auf 130° den Alkohol und bildeten ebenfalls **16**.

Methylat:  $C_{14}H_{10}O_4$  (242.2) Ber. C 69.4 H 4.16 Gef. C 69.0 H 4.19

Äthylat:  $C_{15}H_{12}O_4$  (256.3) Ber. C 70.3 H 4.72 Gef. C 70.3 H 4.73

Isopropylat:  $C_{16}H_{14}O_4$  (270.3) Ber. C 71.1 H 5.22 Gef. C 70.6 H 5.22

IR (KBr):  $\nu_{OH}$  Methylat: 3460; Äthylat: 3448; Isopropylat: 3436; Hydrat: 3378/cm.

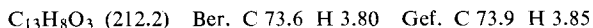
<sup>17)</sup> Näheres s. *W. Eifler*, Dissertat., Univ. Saarbrücken 1964.

*2.3-Dihydroxy-1-oxo-phenalen* („*aci-Redukton*“) (**15**)

a) *Durch Reduzieren von 13*: 1.14 g (5 mMol) **13** wurden unter Erwärmen in 100 ccm 2proz. Essigsäure gelöst und auf einmal mit der Lösung von 1.32 g (7.5 mMol) *Ascorbinsäure*<sup>10)</sup> in 25 ccm Wasser versetzt. Der sofort ausfallende voluminöse, hellrote Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. quantitativ (1.05 g). Schmp. 256° (aus Xylol oder Eisessig).

Analog kann man **13** auch mit *Phenylhydrazin*<sup>10)</sup> oder *N-Methyl-hydroxylamin* zu **15** reduzieren. Ausb. ebenfalls quantitativ.

b) *Durch Kupfer-katalysierte „Verkochung“ der Diazoverbindung 14*: 0.5 g **14** wurden mit 60 ccm 1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 0.1 g *Kupferpulver* unter Rückfluß und Rühren bis zur Beendigung der N<sub>2</sub>-Abspaltung (6 Stdn.) gekocht. Nach Erkalten wurde der Bodenkörper abgesaugt, gewaschen, getrocknet, mit Xylol zum Sieden erhitzt und durch Filtrieren vom Kupfer befreit. Beim Erkalten schieden sich 0.45 g (94%) **15** aus. Schmp. und Misch-Schmp. 256°.



IR (KBr): 1578, 1628, 1655 und 3325/cm.

Beim Eintropfen von (blauer) *Tillmans-Reagenzlösung* in die (rote) verd. methanol. Lösung von **15** verschwand die blaue Farbe sofort; nach Zugabe der ber. Menge Reagenz war die (rote) Lösung gelb (**13**) geworden.

Mit methanol. FeCl<sub>3</sub>-Lösung gab **15** die für *aci-Reduktone* charakteristische intensiv blaue, nach kurzer Zeit verblässende Farbreaktion.

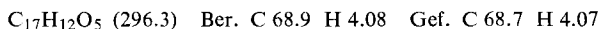
In Natriumcarbonatlösung ist **15** mit violetter, in Natronlauge mit blauer Farbe löslich (Mono- bzw. Di-Anion).

Mit Kupfer(II)-acetat bildete sich allmählich eine fast farblose Komplexverbindung, die durch Schwefelwasserstoff zu CuS und **15** gespalten wurde.

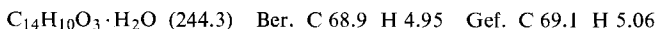
Durch Erwärmen mit Bromwasser wurde **15** wieder zu **13** dehydriert.

*Derivate des aci-Reduktions 15*:

*2.3-Diacetoxy-1-oxo-phenalen*: 1.0 g **15** wurden mit 50 ccm *Acetanhydrid* 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten goß man unter Rühren in 300 ccm Wasser, wobei sich binnen 2 Stdn. Kristalle abschieden. Ausb. 1.3 g (93%) gelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 202° (aus Methanol).

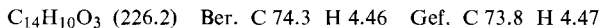


*3-Hydroxy-2-methoxy-1-oxo-phenalen (21)*: Zur Suspension von 6.4 g (0.03 Mol) fein gepulvertem **15** ließ man unter Rühren die Lösung von 1.85 g (0.033 Äquivv.) *Kaliumhydroxid* in 20 ccm Wasser und gleichzeitig 4.15 g *Dimethylsulfat* (0.033 Mol) derart tropfen, daß das Reaktionsgemisch schwach alkalisch war. Aus der allmählich schwach sauer werdenden Lösung schieden sich glänzende, goldgelbe Blättchen aus. Man machte alkalisch, filtrierte kleine Mengen Dimethyläther **23** ab, säuerte das Filtrat mit 50proz. Essigsäure an, saugte die tiefgelben Blättchen von **21**-Hydrat ab und trocknete sie bei Raumtemp. i. Vak. über konz. Schwefelsäure. Ausb. 5.4 g (73%). Zur Analyse wurde aus Äthanol/Wasser (1 : 1) umkristallisiert. Das Hydrat verlor bei ca. 90° das Kristallwasser, sinterte dann bei 116° und bildete bei 130° eine klare Schmelze. Mit FeCl<sub>3</sub> keine Farbreaktion.

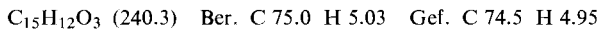


*2-Hydroxy-3-methoxy-1-oxo-phenalen (22)*: Zur Lösung von 4.25 g (0.02 Mol) **15** in 100 ccm frisch gereinigtem Tetrahydrofuran ließ man unter Rühren und Eiskühlung 50 ccm (ca. 0.025 Mol) äther. *Diazomethan*-Lösung (aus 5.0 g Nitrosomethylharnstoff) tropfen, rührte noch ca. 5 Min. weiter und verdampfte dann i. Vak. die Lösungsmittel. Der Rückstand wurde

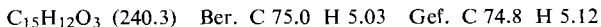
mit 100 ccm 1*n* NaOH aufgenommen. Nach Filtrieren und Ansäuern des Filtrats mit 50proz. Essigsäure erhielt man 3.9 g (86%) rote Kristalle vom Schmp. 146° (aus Äthanol/Wasser 1 : 1). Mit methanol. FeCl<sub>3</sub>-Lösung tief blaue, lange Zeit beständige Farbreaktion.



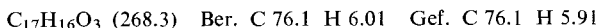
*2-Hydroxy-3-äthoxy-1-oxo-phenalen* (**22**, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> statt OCH<sub>3</sub>): Wie vorstehend, aber mit *Diazoäthan*. Nach Verdampfen der Lösungsmittel hinterblieb ein dunkles Öl, das beim Aufkochen mit Petroläther (Sdp. 60–100°) eine kleine Menge roter Kristalle vom Schmp. 149° abschied. Ausb. ca. 20%, mit methanol. FeCl<sub>3</sub>-Lösung tiefblaue, beständige Farbreaktion.



*2,3-Dimethoxy-1-oxo-phenalen* (**23**): Zur Suspension von 4.25 g (0.02 Mol) **15** in 50 ccm Äther ließ man bei 0° unter Rühren allmählich 100 ccm (ca. 0.05 Mol) äther. *Diazomethan*-Lösung (aus 10 g Nitrosomethylharnstoff) tropfen. Nachdem die stürmische N<sub>2</sub>-Entwicklung nachgelassen hatte (ca. 3 Min.), gab man 10 ccm Methanol hinzu, worauf sie wieder lebhafter wurde. Man rührte noch 2 Stdn. bei Raumtemp., ließ über Nacht stehen, filtrierte und verdampfte die Lösungsmittel i. Vak. Der aus Kristallen und Öl bestehende Rückstand gab beim Umkristallisieren aus Petroläther goldgelbe Nadeln vom Schmp. 85°. Ausb. 3.0 g (62%). Mit FeCl<sub>3</sub> keine Farbreaktion.



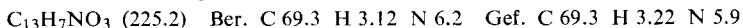
*2,3-Diäthoxy-1-oxo-phenalen*: 2.1 g (0.01 Mol) **15** wurden mit 100 ccm (ca. 0.05 Mol) einer auf –10° gekühlten äther. *Diazoäthan*-Lösung (aus 10 g Nitrosoäthylharnstoff) übergossen, wobei sich sofort stürmische N<sub>2</sub> entwickelte. Nach 5 Stdn. wurde filtriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Das hinterbleibende Öl wurde mit Petroläther aufgeköcht; aus der Lösung schieden sich 0.4 g (15%) rote Kristalle vom Schmp. 89° aus.



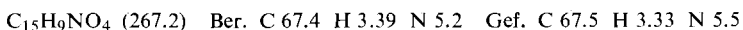
*1,3-Dioxo-2-oximino-2,3-dihydro-phenalen* (**18**): Zur Lösung von 9.8 g (0.05 Mol) **1** in 200 ccm 5proz. Natronlauge gab man 3.8 g (0.055 Mol) *Natriumnitrit* und ließ unter Rühren und Kühlen (im Eisbad) allmählich 17proz. *Salzsäure* bis zur sauren Reaktion zutropfen. Man rührte weitere 30 Min., saugte den entstandenen Niederschlag ab, wusch ihn mit Wasser und trocknete ihn. Ausb. 11.25 g (ca. 100%).

Umsetzen von **1** mit *Isoamylnitrit/Salzsäure* lieferte schlechtere Ausbeuten eines weniger reinen Produkts.

Zur Reinigung wurde das Oxim **18** in Tetrahydrofuran kurze Zeit mit Kohle gekocht und die filtrierte Lösung mit Cyclohexan oder Petroläther versetzt. Die so erhaltenen Kristalle waren für weitere Umsetzungen genügend rein. Für die Analyse wurden sie (verlustreich) aus Dioxan umkristallisiert. Derbe, gelbe Kristalle, die sich bei 160° dunkel färbten und bei 170° zersetzten. Mit methanol. FeCl<sub>3</sub>-Lösung fiel ein unlöslicher grüner Komplex aus.



*1,3-Dioxo-2-acetoximino-2,3-dihydro-phenalen*: Man erhitzte 1.0 g **18** mit 20 ccm *Eisessig* und 20 ccm *Acetanhydrid* 30 Min. unter Rückfluß und rührte die erkaltete Lösung in 400 ccm Wasser ein. Der entstandene Niederschlag (1.1 g) wurde in Tetrahydrofuran mit Kohle gekocht; aus der filtrierte Lösung wurde das gereinigte Produkt mit Cyclohexan oder Benzin ausgefällt. Es färbte sich ab 170° dunkel und zersetzte sich bei 175°. Mit FeCl<sub>3</sub> keine Farbreaktion.



*8-Hydroxy-7-oxo-8,9-dihydro-7H-phenaleno[2,1-d]oxazol* (**19**): 4.5 g (0.02 Mol) *Oxim* **18** wurden mit 100 ccm (ca. 0.05 Mol) äther. *Diazomethan*-Lösung (aus 10 g Nitrosomethylharnstoff) übergossen, wobei sofort stürmische N<sub>2</sub>-Entwicklung einsetzte. 15 Min. nach deren

Abklingen dampfte man i. Vak. ein. Es hinterblieben 4.4 g (92%) eines rotbraunen Pulvers, das wegen seiner Wärmeempfindlichkeit durch mehrfaches Lösen in kaltem Tetrahydrofuran und Ausfällen mit Cyclohexan gereinigt wurde. Es zersetzte sich ab 133° und war bei 150° geschmolzen.

IR (KBr):  $\nu_{\text{OH}}$  3461;  $\nu_{\text{CO}}$  1637/cm.

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_3$  (239.2) Ber. C 70.3 H 3.80 N 5.9 Gef. C 70.2 H 3.93 N 6.1

Umsetzung von **18** mit Formaldehyd/Salzsäure zum „*aci-Redukton*“ **15**: 2.25 g (0.01 Mol) **18** wurden mit einem Gemisch aus 10 ccm Eisessig, 6.5 ccm 40proz. Formaldehyd-Lösung und 2 ccm konz. Salzsäure 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit 30 ccm Wasser versetzt. Dabei fielen 1.7 g (80%) rotes **15** aus; Schmp. und Misch-Schmp. 256° (aus Xylol).

1,3-Dioxo-2-methoximino-2,3-dihydro-phenalen: 2.1 g (0.01 Mol) *Triketon* **16** wurden in 100 ccm frisch gereinigtem, absol. Tetrahydrofuran unter Rühren mit 0.84 g (0.01 Mol) *O-Methyl-hydroxylamin-hydrochlorid* und 1.58 g (0.02 Mol) absol. *Pyridin* 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen und Filtrieren wurde die Lösung i. Vak. zur Trockne eingedampft. Der Rückstand lieferte aus Cyclohexan ein gelblich-braunes Pulver vom Schmp. 176° (unter Schwarzfärbung), das sich nicht völlig reinigen ließ.

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_3$  (239.2) Ber. C 70.3 H 3.80 N 5.9 Gef. C 69.4 H 3.84 N 5.9

Redox-Disproportionierung des *Triketon-hydrats* **13**: Eine gewogene Probe **13** (ca. 1 g) wurde in ein mit Einleitungs- und Ableitungsrohr versehenes, mit Schliff verschleißbares, ca. 6 cm langes Rohr eingetragen. An das Ableitungsrohr war ein mit Magnesiumperchlorat (zur Bindung von Wasser) und ein mit Natronkalk (zur Bindung von Kohlendioxid) beschicktes und gewogenes Röhrchen angeschlossen. Durch die ganze Apparatur wurde ein schwacher, trockener  $\text{N}_2$ -Strom geleitet.

Man erhitzte das Schliffrohr mit dem darin befindlichen trockenen **13** in einem Ölbad auf 240°. Nach ca. 90 Min. war der Bodenkörper völlig verschwunden, während sich am Einleitungsrohr ein aus **15** und *Acenaphthenchinon* (**24**) bestehendes Sublimat niedergeschlagen hatte. Die beiden Produkte ließen sich, nach Entfernen der Absorptionsröhrchen, durch fraktionierte Sublimation i. Wasserstrahlvak. bequem trennen und auswiegen.

In grundsätzlich gleicher Weise wurde **13** auch in verschiedenen Lösungsmitteln erhitzt, wobei nur das 2. Absorptionsröhrchen ( $\text{CO}_2$ ) ausgewogen wurde und dann die Zersetzungsprodukte von **13** im  $\text{N}_2$ -Strom vom Lösungsmittel befreit wurden, bevor man sie durch fraktionierte Sublimation trennte (s. Tab.).

Redox-Disproportionierung **13**  $\rightarrow$  **15** + **24** +  $\text{CO}_2$  +  $\text{H}_2\text{O}$

Solvens	Einwaage <i>Triketon-</i> <i>hydrat</i> <b>13</b> g	$\text{CO}_2$		<i>Acenaphthenchinon</i> ( <b>24</b> ) <i>aci-Redukton</i> <b>15</b>			
		mg	%	mg	%	mg	%
trocken	1.0432	97.5	97	390.9	97	465.5	96
Wasser	0.5310	51.8	98	199.2	94	243.0	96
	0.6000	66.9	97	321.7	95	267.7	96
Eisessig	0.7463	69.8	97	328.1	96	332.9	96
	0.4989	46.64	97	189.0	95	217.8	94
Äthanol	0.5138	94.76	97	196.7	96	227.0	95
	0.9074	116.10	95	340.1	95	396.4	94
2n HCl	1.0022	48.5	98	380.0	95	468.5	96
	1.2563	83.0	97	476.7	95	514.5	92