

Bernd Eistert, Willi Eifler^{*)} und Otto Ganster^{**)}

Umsetzungen von 1.2.3-Trioxo-2.3-dihydro-phenalen mit aliphatischen Diazoverbindungen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken
(Eingegangen am 7. Dezember 1968)

Das Triketon **1** reagiert mit Diazomethan zum Epoxid **6**, mit Diazoäthan, Phenyl Diazomethan und α -Diazo-propionsäure-äthylester zu den 1.3-Dioxolen **2**. ... Diazoessigester bildet mit **1** in Abwesenheit von Katalysatoren das aldolartige Additionsprodukt **12**, in Gegenwart von Zinkchlorid den Epoxid-ester **10**. Thermolyse von **12** liefert das Ring-erweiterungsprodukt **13**. Unter der Einwirkung von Salz- oder Schwefelsäure in Äther oder Dioxan werden sowohl **12** wie auch **13** in den Halbester **16** (R = II) umgewandelt, aus dem man durch Verseifen und Wasserabspaltung das Dicarbonsäure-anhydrid **15** erhält. Dessen Alkohololyse liefert die isomeren Halbester **14** (R = Alkyl). Durch Aminolyse von **15** entsteht das Amid **18**, das zum 3-Hydroxy-1-oxo-phenalen (**21**) abgebaut werden kann.

Im folgenden wird über Umsetzungen von 1.2.3-Trioxo-2.3-dihydro-phenalen (**1**) mit einigen aliphatischen Diazoverbindungen berichtet.

Bisher liegen nur wenige Arbeiten über Umsetzungen von vic. Tricarbonylverbindungen mit Diazoalkanen vor: Oxomalonsäureester und Alloxan werden durch ätherische Diazomethan-Lösung an der mittleren CO-Gruppe zu Spiro-oxirane (Epoxiden) methyleniert¹⁾. Mit Diazoessigester bildet Alloxan ein aldolartiges Additionsprodukt²⁾. 1.2.3-Trioxo-indan dagegen erfährt bei der Einwirkung von Diazomethan oder -äthan, Phenyl Diazomethan oder Diazoessigester Ringerweiterung zu 2-Hydroxy-naphthochinonen-(1.4) bzw. deren Derivaten³⁾. Aus Krokonsäure und überschüssigem Diazomethan entsteht, ebenfalls unter Ringerweiterung, 2.3.6-Trimethoxy-benzochinon⁴⁾.

Moubasher und Mitarbb.⁵⁾ hatten aus **1** und Diazomethan ein um CH₂ reicheres Öl erhalten, das sie als den Methyläther **2a**, also als ein Dioxol ansprachen. Wir

^{*)} W. Eifler, Dissertat., Univ. Saarbrücken 1964. Dort sind die Konstitutionen der Halbestere **14** und **16** und ihrer Derivate noch vertauscht.

^{**)} Teile aus der geplanten Dissertat. O. Ganster, Univ. Saarbrücken.

¹⁾ F. Arndt, B. Eistert und W. Ender, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 44 (1929).

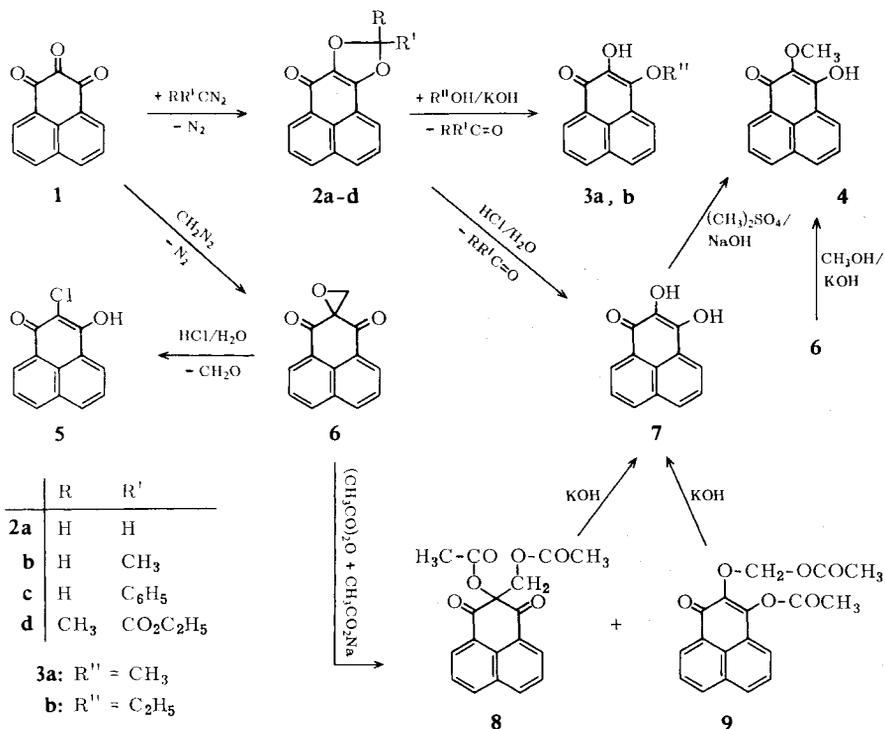
²⁾ H. Biltz und E. Kramer, Liebigs Ann. Chem. **436**, 154 (1924); B. Eistert und P. Donath, Chem. Ber. **102**, 1725 (1969).

³⁾ B. Eistert und R. Müller, Chem. Ber. **92**, 2071 (1959). Mit Diaryldiazomethanen entstehen Spiro-oxirane: A. Schönberg und K. Junghans, Chem. Ber. **96**, 3328 (1963).

⁴⁾ B. Eistert und G. Bock, unpubliziert; s. Dissertat. G. Bock, Techn. Hochschule Darmstadt 1958; K. Yamada und Y. Hirata, Bull. chem. Soc. Japan **31**, 550 (1958), C. A. **53**, 8011 i (1959).

⁵⁾ R. Moubasher, W. J. Awad, M. Ibrahim und A. M. Othman, J. chem. Soc. [London] **1950**, 1998.

erhielten dagegen bei Verwendung ätherischer Diazomethan-Lösungen, die aus umkristallisiertem Nitrosomethylharnstoff bereit waren, sowohl aus **1** wie auch aus seinem Hydrat oder Methanol-Addukt⁶⁾ in hoher Ausbeute hellgelbe Kristalle vom Schmp. 233°, deren IR-Spektrum zwei Keto-CO-Banden bei 1681 und 1702/cm und eine Dreiring-Bande bei 1160/cm zeigt; es lag also das *Epoxid 6* vor.



Mit Chlorwasserstoff bildete **6** nicht das erwartete Chlorhydrin, sondern unter Formaldehyd-Abspaltung das bereits bekannte⁷⁾, in verd. Natronlauge unverändert lösliche *2-Chlor-3-hydroxy-1-oxo-phenalen (5)*. Mit Acetanhydrid/Natriumacetat lieferte **6** nur kleine Mengen des erwarteten (farblosen) *2-Acetoxy-1.3-dioxo-2-acetoxy-methyl-2.3-dihydro-phenalens (8)* (Ringöffnung zwischen O und C); als Hauptprodukt entstand das isomere (gelbe) *2-Acetoxy-methoxy-3-acetoxy-1-oxo-phenalen (9)* (Ringöffnung zwischen C und C als Primärschritt). **8** und **9** gaben beim Erwärmen mit wäbr. Kalilauge blaue Lösungen, aus denen beim Ansäuern das rote *aci-Reduktion 7* ausfiel. Mit methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung bildete **6** das *3-Hydroxy-2-methoxy-1-oxo-phenalen (4)*, das beim Ansäuern in Form seines Hydrats⁸⁾ isoliert und identifiziert wurde.

6) B. Eistert, W. Eifler und H. Göth, Chem. Ber. **101**, 2162 (1968), und zwar S. 2172.

7) I. c. 6), S. 2169.

8) I. c. 6), S. 2173.

Die Umsetzung von **1** mit ätherischer Diazoäthan-Lösung (aus umkristallisiertem Nitrosoäthylharnstoff) lieferte ein *rot*, kristallines, um C_2H_4 reicheres Produkt, dessen IR-Spektrum eine „En-on“-Bande bei 1637/cm aufweist. Es war also der Äthylidenäther **2b** (ein 2-Methyl-1.3-dioxol) entstanden. In analoger Weise bildete **1** mit Phenyldiazomethan den Benzylidenäther **2c**, und mit α -Diazo-propionsäureester den Dioxol-carbonsäure-(2)-ester **2d**. Alle Dioxole **2b–d** sind rot und zeigen ähnliche IR-Spektren; an der Luft zersetzen sie sich allmählich, was man bei **2b** und **c** bereits am Geruch nach Acet- bzw. Benzaldehyd erkennt. Kochen mit Salzsäure verseifte alle Dioxole zum *aci*-Redukton **7**. Kurze Einwirkung methanolischer Natrium-methylat-Lösung auf **2d** bei Raumtemperatur gab nach dem Ansäuern rote Kristalle von 2-Hydroxy-3-methoxy-1-oxo-phenalen (**3a**), das (im Gegensatz zu seinem Isomeren **4**) mit methanol. $FeCl_3$ -Lösung eine intensiv blaue, beständige Farbreaktion gibt⁸⁾. Bei Verwendung äthanolischer Natriumäthylat-Lösung entstand der 3-Äthyl-äther **3b**.

In der Absicht, durch Ringerweiterung zu einem Cyclohepten-Derivat (**13**) zu kommen, setzten wir **1** in anderweitig bewährter Weise⁹⁾ mit Diazoessigester unter Zusatz von Zinkchlorid um. Dabei entstand jedoch in mäßiger Ausbeute ein dem erwarteten isomeres Produkt, dem wir die Oxiran-Formel **10** zuschreiben. Sein IR-Spektrum zeigt außer der Ester-CO-Bande bei 1761/cm praktisch die gleichen Banden wie das oben beschriebene Epoxid **6**, nämlich eine Dreiring-Bande bei 1159/cm und zwei Arylketon-Banden bei 1683 und 1704/cm; Kochen mit konz. Salzsäure verwandelte **10** (analog **6**) in die Chlorverbindung **5**. Die Herstellung von **13** gelang dann auf einem anderen Wege (s. unten).

Beim Stehenlassen von **1** (wasserfrei oder Hydrat) mit unverdünntem Diazoessigester ohne Zusatz von Katalysatoren bildete sich nach wenigen Stdn. ohne merkliche N_2 -Entwicklung das aldolartige Additionsprodukt **12**. Zusatz von Basen (Diäthylamin u.a.), in anderen Fällen bewährt¹⁰⁾, ist hier nicht ratsam, weil er bisher ungeklärte Nebenreaktionen auslöst. Die Konstitution **12** ergibt sich vor allem aus dem IR-Spektrum, das eine kräftige Diazo-(bei 2102/cm), eine OH-(bei 3425/cm), eine Ester-CO-(bei 1724/cm) und zwei Arylketon-Banden (bei 1686 und 1704/cm) aufweist. Analoge Diazoessigester-Additionsprodukte wurden erstmals beim Alloxan²⁾, später bei Isatinen^{10, 11)} und beim 1.2.3-Triphenyl-cyclopenten-(1)-dion-(4.5) gefunden¹²⁾.

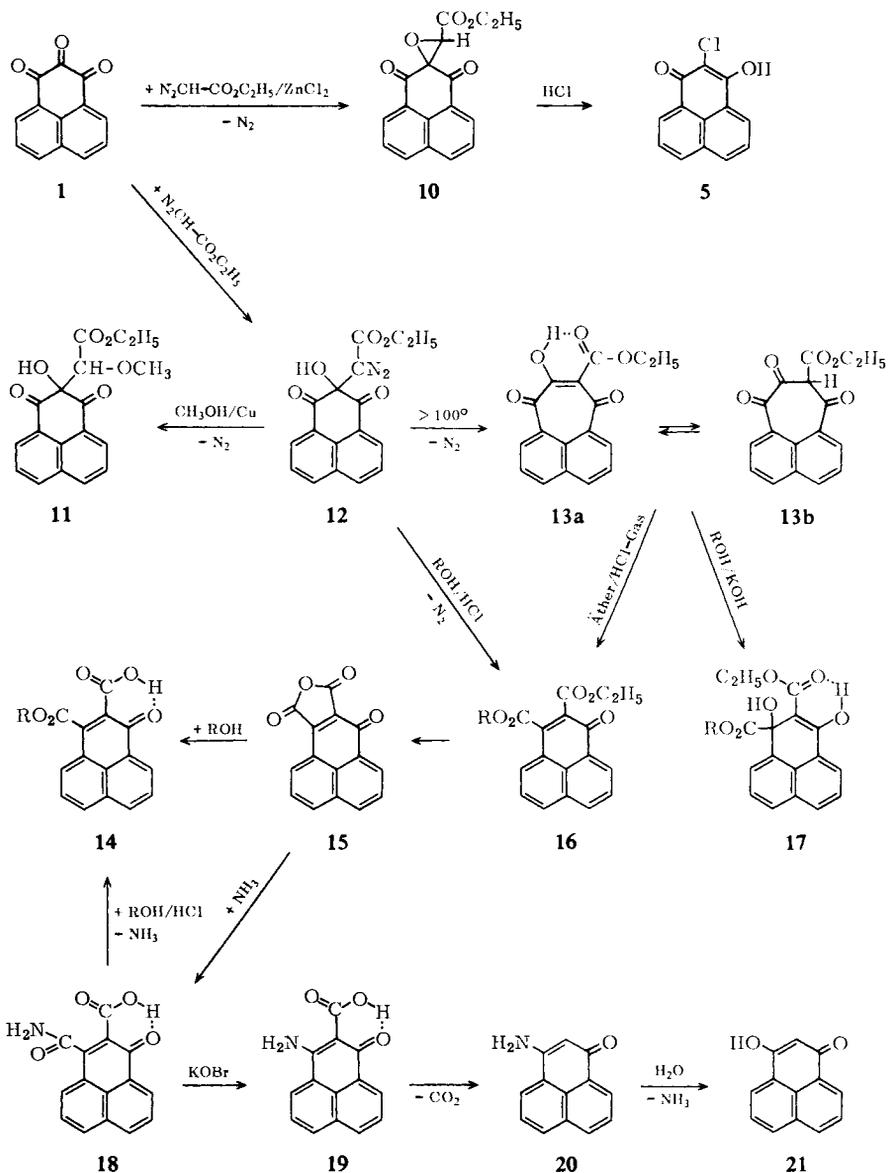
Beim Kochen von **12** mit Methanol unter Zusatz aktiven Kupferpulvers wurde die Diazogruppe durch H, OCH_3 ausgetauscht unter Bildung von 2-Hydroxy-1.3-dioxo-2-[methoxy-äthoxycarbonyl-methyl]-2.3-dihydro-phenalen (**11**). Das gleiche Produkt erhielten wir auch bei der Einwirkung von Kupferpulver auf die methanol. Lösung von **1** und Diazoessigester, allerdings in schlechterer Ausbeute, so daß hier der zweistufige Weg über das isolierte Additionsprodukt **12** vorteilhafter ist. Analoge Produkte wurden bereits mehrfach beim Kochen von *o*-Chinonen und α -Diketonen

9) B. Eistert und H. Selzer, Chem. Ber. **96**, 314 (1963).

10) B. Eistert und G. Borggreffe, Liebigs Ann. Chem. **718**, 142 (1968).

11) B. Eistert und H. Selzer, Chem. Ber. **96**, 1236 (1963).

12) B. Eistert und E.-A. Hackmann, Liebigs Ann. Chem. **657**, 120 (1962).



mit Methanol und Diazoessigester unter Zusatz von Kupferpulver erhalten¹³, ohne daß man das als Zwischenprodukt angenommene aldolartige Additionsprodukt isolieren konnte. Im vorliegenden Falle wurden erstmals beide Stufen (12 und 11) dieser Reaktionsfolge in Substanz isoliert.

¹³ B. Eistert, R. Wollheim, G. Fink, H. Minas und L. Klein, Chem. Ber. **101**, 84 (1968), und zwar S. 89; B. Eistert, R. Müller und A. J. Thommen, Chem. Ber. **101**, 3138 (1968), und zwar S. 3140.

Die Konstitution **11** wurde, wie in anderen Fällen¹³⁾, NMR-spektroskopisch ermittelt. Man fand (neben den hier nicht zur Debatte stehenden Signalen) die für die Gruppe $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\overset{|}{\text{C}}\text{H}-\overset{|}{\text{C}}-\text{OH}$ charakteristischen Protonensignale, nämlich (in CDCl_3 , Trimethylsilan innerer Standard) ein CH-Singulett bei δ 5.79 ppm und ein OH-Singulett bei δ 5.48 ppm. In Dimethylsulfoxid erschienen diese beiden Signale, auch bei Zusatz von Natriumcarbonat, nur wenig verschoben. Eine isomere Formel (OH und OCH_3 vertauscht), bei der die OH- unmittelbar mit der CH-Gruppe verbunden wäre, ließe Spin-Spin-Kopplung erwarten.

Beim trockenen Erhitzen verpuffte das Additionsprodukt **12**. Kochen in indifferenten Flüssigkeiten (Cyclohexan, *o*-Xylol, Tetrahydronaphthalin) bewirkte allmähliche N_2 -Abspaltung, wobei zwei neue, N-freie Produkte entstanden: Ein orangerotes, grob kristallines, das wir wegen seiner geringen Menge (ca. 2%) nicht näher untersuchten, und als Hauptprodukt gelbe Flocken. Beide waren vom früher¹⁴⁾ beschriebenen isomeren 3-Hydroxy-1-oxo-2-äthoxalyl-phenalen verschieden.

Wir schreiben dem gelben Hauptprodukt die Konstitution eines Ringerweiterungsprodukts zu. Für dieses kommen die Triketoformel **13b** und zwei Enolformeln in Betracht, von denen wir **13a** den Vorzug geben. Das IR-Spektrum der festen Substanz zeigt (in KBr) Carbonyl-Absorption bei 1748/cm und eine wegen der Chelatisierung nach 1675/cm verschobene Ester-CO-Bande sowie breite OH-Absorption mit Spitze bei 2975/cm.

Das NMR-Spektrum einer 10proz. CDCl_3 -Lösung von **13** weist neben den Signalen der Äthyl- und der aromatischen Protonen das Signal eines chelatisierten OH-Protons bei δ -1.48 ppm auf. In 60proz. Dimethylsulfoxid-Lösung findet man daneben noch das CH-Signal der Ketoform **13b**. Aus der Flächen-Integration errechnet sich für die untersuchte DMS-Lösung ein Enolgehalt von ca. 65%.

Mit *o*-Phenylendiamin gab **13** ein Chinoxalin-Derivat, das sich von der Ketoform **13b** ableitet; andererseits erhielt man mit methanol. FeCl_3 -Lösung eine kräftige rotbraune Farbreaktion, mit Acetanhydrid ein Acetylderivat und mit Diazomethan einen Enolmethyläther. Letzterer bildete mit *o*-Phenylendiamin kein Chinoxalin-Derivat (womit Enolisierung im Sinne der Formel **13a** bestätigt wird); das IR-Spektrum des Enolmethyläthers zeigt keine OH-Absorption und keine chelatbedingte Verschiebung der Ester-CO-Bande.

Gab man zur methanolischen Suspension bzw. Lösung von **13** methanol. Kaliumhydroxid-Lösung, so erhielt man beim Ansäuern wechselnde, in jedem Falle aber geringe Ausbeuten an einem farblosen Produkt, das durch Benzilsäure-Umlagerung entstanden sein konnte. Es gab eine kirschrote FeCl_3 -Farbreaktion; sein IR-Spektrum zeigt keine „Enon“-Bande. Wir schreiben ihm deshalb die Formel **17** zu.

Sättigte man die absol.-ätherische Lösung von **13** mit trockenem Chlorwasserstoff und ließ einige Tage stehen, oder gab man zur Suspension des Diazoessigeste-Addukts **12** in Tetrahydrofuran einige Tropfen konz. Salzsäure, so erhielt man (im zweiten Falle unter allmählicher N_2 -Entwicklung) zwei kristalline Produkte. Beide zeigten im IR-Spektrum eine „Enon-Bande“ bei 1639/cm; die eine enthielt eine freie Carboxyl-

¹⁴⁾ I. c. ⁶⁾, S. 2169.

und eine Äthylester-Gruppe, die andere zwei Äthylester-Gruppen. Aus unten zu diskutierenden Gründen erteilen wir der ersten Verbindung die Halbester-Formel **16** ($R = H$); der Diäthylester (**16**, $R = C_2H_5$) ist offenbar ein Umesterungs-Disproportionierungsprodukt des Halbesters. Tatsächlich erhielten wir den Diäthylester **16** ($R = C_2H_5$) in hoher Ausbeute, als wir **12** in äthanolischer Lösung durch einige Tropfen Salzsäure zersetzten (**13** wird in Äthanol-Lösung durch Mineralsäure *nicht* verändert!). In analoger Weise ließen sich gemischte Diester (**16**, $R = n-C_3H_7$, $i-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $C_6H_5CH_2$) durch HCl-katalysierte Zersetzung von **12** in den entsprechenden Alkoholen herstellen.

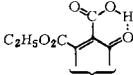
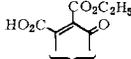
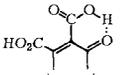
Alle Ester **16** (einschließlich des Halbesters $R = H$) wurden durch längere Einwirkung 5proz. methanolischer KOH-Lösung zur gleichen Dicarbonsäure **14** ($R = H$) verseift. Aus dieser entstand beim Kochen mit Acetanhydrid das Anhydrid **15** (bei Verwendung von Chlor-acetanhydrid entstand ebenfalls chlor-freies **15**). Mit wäßr. Alkalilauge ließ sich **15** wieder in die Dicarbonsäure **14** zurückverwandeln. Bei *kurzer* Einwirkung äthanolischer KOH-Lösung entstand aus **15** der mit **16** ($R = H$) isomere Halbester **14** ($R = C_2H_5$). Die analoge alkal. Methanolyse von **15** ergab den Monomethylester **14** ($R = CH_3$).

Aminolyse von **15** in flüss. Ammoniak lieferte das Halbamid **18**, aus dem durch Hofmann-Abbau mit Br_2/KOH die Aminocarbonsäure **19** entstand. Sie ließ sich zum bekannten¹⁵⁾ 3-Amino-1-oxo-phenalen (**20**) decarboxylieren, das bei weiterer Alkali-Einwirkung zum 3-Hydroxy-1-oxo-phenalen (**21**) verseift wurde. Säure-katalysierte Äthanalyse von **18** lieferte wieder **14**.

Da also die Alkoholyse von **15** in der gleichen Richtung verläuft wie die Aminolyse, ist damit die oben bereits benützte Zuordnung der aus **15** erhaltenen Halbester zur Formel **14** ($R = CH_3$ bzw. C_2H_5) gestützt. Daraus folgt für die aus **12** bzw. **13** erhaltenen Halbester und gemischten Ester die Formel **16** ($R = H$ bzw. Alkyl).

Die Zuordnung der Formeln **14** und **16** wird weiterhin durch die in der Tabelle zusammengestellten Eigenschaften gesichert.

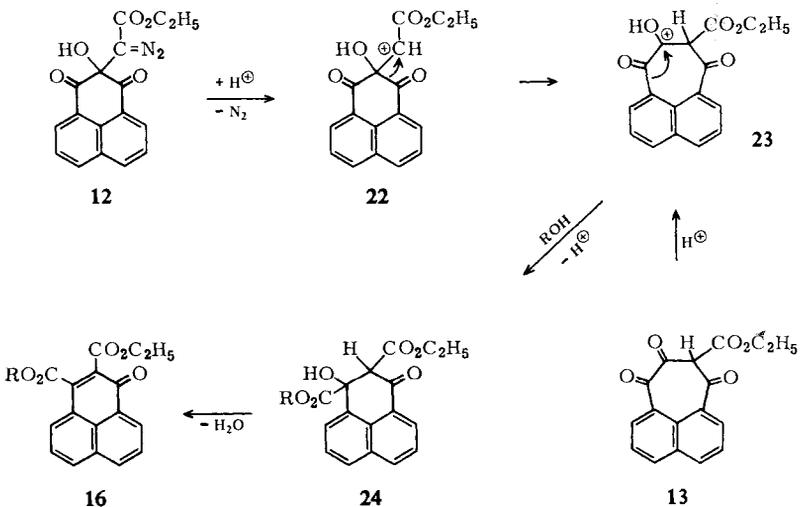
Vergleich einiger Eigenschaften der isomeren Halbester **14** und **16** und der Dicarbonsäure

	 14 ($R = C_2H_5$)	 16 ($R = H$)	 14 ($R = H$)
Schmp.	190°	210°	220°
Farbe	rotorange	orangegelb	bräunlichgelb
pK _a	ca. 5.0	ca. 3.1	—
IR (OH)	2600/cm (breit, geringe Intensität)	2900—3000/cm (breit, stark)	2500—3300/cm (breit, stark)
Löslichkeit			
in CHCl ₃	gut	wenig	—
in CH ₃ OH	wenig	gut	—

15) H. Silberman und S. Silberman, Austral. J. Sci. **16**, 147 (1954), C. A. **49**, 1686 g (1955).

Der Halbester **16** ($R = H$) zeigt die Eigenschaften einer freien, nicht-chelatisierten Carbonsäure, insbesondere hohen Schmelzpunkt, hohe Acidität, geringe Löslichkeit in $CHCl_3$, gute in Methanol, und kräftige OH-Banden (im IR). Der Halbester **14** ($R = C_2H_5$) dagegen besitzt infolge der hier möglichen Chelatisierung einen tieferen Schmelzpunkt, geringere Acidität und schwächere OH-Absorption (im IR), jedoch bessere Löslichkeit in $CHCl_3$ und geringere in Methanol.

Der Befund, daß unter der Einwirkung von Mineralsäure sowohl aus dem aldolartigen Diazoessigester-Additionsprodukt **12** wie auch aus dem Ringerweiterungsprodukt **13** das gleiche **16** entsteht, läßt sich wohl so erklären, daß beide Umwandlungen über ein gemeinsames Zwischenprodukt verlaufen. Wir halten den folgenden Weg für wahrscheinlich¹⁶⁾:



Danach entsteht durch Protonierung von **12** unter N_2 -Abspaltung das instabile **22**, das sich zu **23** umlagert. Dieses entsteht auch bei der Protonierung von **13** und erleidet unter Deprotonierung und Addition von $R-OH$ Ringverengung zu **24**¹⁷⁾. Durch Wasserabspaltung entsteht das Endprodukt **16**.

Wir haben versucht, dieses Reaktionsschema UV-spektroskopisch zu stützen: Bei Zugabe weniger Tropfen 20proz. Schwefelsäure zur Dioxan-Lösung von **13** ($c = 9.84 \cdot 10^{-5}$ Mol/l) verloren dessen Absorptions-Maxima (335 und 353 $m\mu$) rasch an Höhe, während sich unter Ausbildung isosbestischer Punkte ein neues Maximum bei 290 $m\mu$ aufbaute. Dieses verschwand rasch erst bei Zugabe weiterer Schwefelsäure zugunsten der Maxima des Endprodukts **16**, die zwischen 360 und 420 $m\mu$ liegen.

¹⁶⁾ Dieser Weg wurde von Herrn Dr. K. Schank in einer Diskussion erstmals vorgeschlagen.

¹⁷⁾ Eine sauer katalysierte „Benzilsäure-Umlagerung“ wurde für die Ringverengung des 10.11-Dihydro-dibenzothiepin-dions-(10.11), also ebenfalls eines aromatisch kondensierten 7-Ringes, gefunden. A. Lüttringhaus und G. Creutzburg, Angew. Chem. **80**, 115 (1968), Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 128 (1968).

In der Dioxan-Lösung von **12** ($c = 6.35 \cdot 10^{-5}$ Mol/l) verschwanden ebenfalls mit wenigen Tropfen 20proz. Schwefelsäure die Maxima des Ausgangsstoffs (bei 325 und 333 m μ), und es bildete sich wieder das relativ stabile Maximum bei 290 m μ . Hier waren die isosbestischen Punkte jedoch weniger ausgeprägt, was anscheinend auf dem gleichzeitigen Vorhandensein von **12** und **13** beruht. Auch hier entstand erst bei Zugabe weiterer Mineralsäure rasch das Spektrum des Endprodukts **16**. In Äthanol-Lösung ließ sich nur **12** zum Diäthylester **16** ($R = C_2H_5$) umlagern; **13** blieb unverändert (s. S. 1993).

Das relativ stabile Maximum bei 290 m μ , das einer α -Naphthylketon-Gruppe zukommt¹⁸⁾, entspricht danach dem Umlagerungsprodukt **24** vor der Wasserabspaltung.

Die vorliegende Untersuchung wurde durch Sachmittel der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert, wofür wir auch an dieser Stelle verbindlichst danken. Ferner danken wir Herrn Prof. *W. Walisch* und seinen Mitarbeitern für die Elementaranalysen, Herrn *J. Müller* für die Aufnahme der UV-, IR- und NMR-Spektren sowie den Herren *Dr. H.-G. Hahn* und *Dr. H. Dürr* für die Diskussion der Spektren.

Beschreibung der Versuche

Die C,H,N- und Halogenanalysen wurden nach Ultramikro-Verfahren von *Walisch*¹⁹⁾ ausgeführt, die IR- und UV-Spektren mit einem Beckman-IR-4- bzw. -DK-1-Gerät, die NMR-Spektren mit einem Varian-A-60-Gerät aufgenommen. Die angegebenen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte sind unkorrigiert.

Zur Messung der pK_a -Werte (s. Tab.) diente ein pH-Meter Typ 390 der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten, Weilheim (Oberbayern).

1.2.3-Trioxo-2.3-dihydro-phenalen (**1**) wurde zunächst nach l.c.⁶⁾ durch Umsetzen von 2-Amino-3-hydroxy-1-oxo-phenalen mit Brom, später nach *Regitz* und *Adolph*²⁰⁾ durch Diazogruppen-Übertragung auf 3-Hydroxy-1-oxo-phenalen mit Tosylazid und Umsetzen des 1.3-Dioxo-2-diazo-2.3-dihydro-phenalens mit tert.-Butylhypochlorit hergestellt.

Als Hinweis auf die wahrscheinliche Konstitution der neuen Verbindungen diente der Befund, daß Phenalene mit einer „Enon“-Gruppe gelb bis orange, Dihydrophenalene dagegen farblos bis gelblich sind.

1'.3'-Dioxo-oxiran-2-spiro-2'-(2'.3'-dihydro-phenalen) (**6**): Zur Aufschlammung von 2.1 g (10 mMol) feingepulvertem wasserfreiem *Triketon 1* in 100 ccm absol. Äther ließ man bei 0° unter Rühren 100 ccm (ca. 0.05 Mol) äther. *Diazomethan*-Lösung (aus 10 g umkristallisiertem Nitrosomethylharnstoff) fließen, rührte nach Aufhören der N₂-Entwicklung noch 15 Min. ohne Kühlung, ließ über Nacht stehen und dampfte dann die Hauptmenge des Äthers i. Vak. ab. Der rote Rückstand wurde mit wenig eiskaltem Äther auf eine Nutsche gebracht. Roh-

¹⁸⁾ Das Absorptionsmaximum des 1-Acetyl-naphthalins liegt (in Äthanol) bei ca. 290 m μ : *R. Huisgen* und *U. Rietz*, Chem. Ber. **90**, 2768 (1957), und zwar S. 2773, Abbild. 1.

¹⁹⁾ *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961); *W. Walisch* und *O. Jaenicke*, Mikrochim. Acta [Wien] **1967**, 1147.

²⁰⁾ *M. Regitz* und *H. G. Adolph*, Z. Naturforsch. **23b**, 1269 (1968).

ausb. 1.85 g (78%). Aus Äthanol hellgelbe Nadeln vom Schmp. 233° (enthält das Produkt noch Spuren von Beimengungen, so zersetzte es sich schon unterhalb 230° zu einer dunklen Masse).

IR (KBr): 1681 und 1702 (aufgespaltene Ketonbande), 1160/cm (Epoxid).

$C_{14}H_8O_3$ (224.2) Ber. C 75.0 H 3.60 Gef. C 75.0 H 3.53

Spaltung von 6 mit Chlorwasserstoff zu 2-Chlor-3-hydroxy-1-oxo-phenalen (5): Die Suspension von 3.0 g **6** in 800 ccm absol. Äther wurde unter Eiskühlung mit trockenem *HCl*-Gas gesättigt, worauf man die entstandene Lösung gut verschlossen ca. 7 Tage im Fisschrank stehen ließ. Dabei fielen 2.7 g gelbe Nadeln von **5** aus; Schmp. und Misch-Schmp. mit einem authent. Präparat⁷⁾ 181°. Aus dem Filtrat erhielt man durch Einengen i. Vak. eine zähe Masse, aus der sich durch Umlösen aus Methanol weitere 0.3 g **5** gewinnen ließen. Gesamtausb. 97%.

Spaltung von 6 mit methanol. Kaliumhydroxid-Lösung: Zur Suspension von 0.20 g **6** in 40 ccm Methanol gab man unter Rühren 10 ccm 5proz. methanol. *KOH*-Lösung, wobei sich alles mit roter Farbe löste. Man rührte 24 Stdn. bei Raumtemp., verdampfte das Methanol i. Vak., löste den Rückstand in 10 ccm Wasser und säuerte mit einigen Tropfen 15proz. Salzsäure an. Das ausfallende Produkt gab aus Wasser gelbe Nadelchen des Monohydrats von *3-Hydroxy-2-methoxy-1-oxo-phenalen (4)*, identisch mit einem authent. Präparat⁸⁾: Sie verloren ab 90° ihr Kristallwasser, sinterten bei 116° und lieferten bei 130° eine klare Schmelze. Ausb. ca. 0.09 g.

Acetolyse von 6: 2.24 g (10 mMol) **6** wurden mit 5 ccm *Acetanhydrid* und 0.4 g wasserfreiem *Natriumacetat* 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Die beim Erkalten ausgefallenen Kristalle wurden alsbald abfiltriert (Filtrat s. unten) und mit wenig Äther gewaschen. Ausb. 2.3 g (70%) gelbe feine Nadelchen vom Schmp. 154° (aus Methanol) von *2-Acetoxy-methoxy-3-acetoxy-1-oxo-phenalen (9)*.

$C_{18}H_{14}O_6$ (326.3) Ber. C 66.3 H 4.33 Gef. C 66.1 H 4.41

Aus dem obigen *Acetanhydrid*-Filtrat fielen nach einigen Stdn. 0.2 g (6%) farblose Blättchen des isomeren *2-Acetoxy-1,3-dioxo-2-acetoxymethyl-2,3-dihydro-phenalens (8)* aus; Schmp. 175° (aus Glykoldimethyläther).

$C_{18}H_{14}O_6$ (326.3) Ber. C 66.3 H 4.33 Gef. C 66.0 H 4.28

8 und **9** ließen sich durch Erwärmen mit methanol. *KOH*-Lösung und Ansäuern der blauen Lösung zum roten *aci-Redukton 7* (2,3-Dihydroxy-1-oxo-phenalen) verseifen; Schmp. und Misch-Schmp. 256° (aus Xylol).

2,3-Äthylidendioxy-1-oxo-phenalen (2b): In die mit Eis gekühlte Suspension von 4.2 g (20 mMol) **1** in 30 ccm absol. Äther destillierte man ca. 80 ccm (40 mMol) einer über *KOH*-Pillen getrockneten, aus 10 g umkristallisiertem Nitrosoäthylharnstoff und ca. 120 ccm Äther bereiteten *Diazoäthan*-Lösung. Dabei begann sofort stetige N_2 -Entwicklung. Man ließ 3 Stdn. bei Raumtemp. stehen und saugte dann den roten Niederschlag ab. Ausb. 1.8 g (38%) rote Kristalle vom Schmp. 127° (aus Benzin F).

$C_{15}H_{10}O_3$ (238.2) Ber. C 75.6 H 4.23 Gef. C 75.9 H 4.33

Das Produkt zersetzte sich allmählich, wobei Geruch nach Acetaldehyd auftrat.

2,3-Benzylidendioxy-1-oxo-phenalen (2c): Zu 2.1 g (10 mMol) **1** gab man in einem Guß 60 ccm (ca. 30 mMol) einer aus 10 g 1-Nitroso-3-nitro-1-benzyl-guanidin bereiteten²¹⁾ äther.

²¹⁾ Verbesserte Vorschrift von *W. Eifler*; s. *B. Eistert, M. Regitz, G. Heck* und *H. Schwall* in *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. X/4, S. 543, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

Phenyldiazomethan-Lösung und rührte ca. 2 Stdn. bei Raumtemp. Unter N₂-Entwicklung entstand ein dunkles Harz, das allmählich zu roten Kristallen erstarrte. Ausb. 1.9 g (63%) leuchtend rote, feine Kriställchen vom Schmp. 148° (aus absol. Benzin F).

C₂₀H₁₂O₃ (300.3) Ber. C 80.0 H 4.03 Gef. C 80.0 H 4.04

Auch dieses Produkt zersetzte sich allmählich, besonders an feuchter Luft, wobei Geruch nach Benzaldehyd auftrat.

2.3-[1-Äthoxycarbonyl-äthylidendioxy]-1-oxo-phenalen (2d): In 12.8 g (100 mMol) unverdünnten *α*-Diazo-propionsäure-äthylester²²⁾ trug man unter Rühren und Kühlen mit Eis/Kochsalz 3.15 g (15 mMol) **1** ein, wobei sofort stürmische N₂-Entwicklung erfolgte und ein rotes Produkt entstand. Es wurde abgesaugt (aus dem Filtrat konnte durch Vakuumdestillation unumgesetzter Diazoester zurückgewonnen werden), mit wenig Äther gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 3.75 g (81%) rote Nadeln vom Schmp. 143°.

C₁₈H₁₄O₅ (310.3) Ber. C 69.7 H 4.55 Gef. C 69.2 H 4.50

Saure Hydrolyse der Dioxole 2: Je 0.2–0.5 g **2** wurden mit 20 ccm Dioxan/konz. Salzsäure (5:1) 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Man goß die roten Lösungen in ca. 200 ccm Wasser und saugte das entstandene *aci-Redukton 7* ab. Ausb. fast quantitativ. Schmp. und Misch-Schmp. 256°.

Spaltung von 2d mit Natriumäthylat: Man trug 6.2 g (20 mMol) **2d** allmählich unter Rühren bei Raumtemp. in die Lösung von 0.5 g Natrium in 100 ccm absol. Äthanol ein und gab zu der dunkelroten Lösung nach ca. 5 Min. unter weiterem Rühren tropfenweise 0.54 g (30 mMol) Wasser, filtrierte durch eine Glasfritte und säuerte das Filtrat mit 2*n* HCl schwach an. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 3.9 g (81%) Schmp. und Misch-Schmp. mit authent.⁸⁾ *2-Hydroxy-3-äthoxy-1-oxo-phenalen (3b)*: 149° (aus Benzin F). Mit methanol. FeCl₃-Lösung tiefblaue Farbreaktion.

In analoger Weise erfolgte die Spaltung von **2d** mit Natriummethylat zum *2-Hydroxy-3-methoxy-1-oxo-phenalen (3a)*. Da sich beim Ansäuern kein Niederschlag ausschied, wurde mit viel Wasser verdünnt. Das zunächst ölige Produkt erstarrte allmählich zu roten Kristallen vom Schmp. 146° (aus Äthanol), die mit einem authent. Präparat⁸⁾ keine Depression gaben. Mit methanol. FeCl₃-Lösung tiefblaue beständige Farbreaktion.

1'.3'-Dioxo-3-äthoxycarbonyl-oxiran-2-spiro-2'-[2'.3'-dihydro-phenalen] (10): Zur Lösung von 2.1 g (10 mMol) *Triketon 1* in 80 ccm absol. Tetrahydrofuran gab man unter Rühren 0.68 g (5 mMol) wasserfreies *Zinkchlorid* und dann tropfenweise die Lösung von 1.26 g (11 mMol) *Diazoessigester* in 20 ccm absol. Tetrahydrofuran, wobei schwache N₂-Entwicklung begann. Man rührte 5 Stdn., gab dann 1 ccm konz. Salzsäure hinzu (wobei sich die braune Lösung unter reger N₂-Entwicklung aufhellte), und verdünnte nach 30 Min. mit 500 ccm Wasser. Das zunächst ölig ausfallende Produkt erstarrte bei schwachem Erwärmen. Ausb. 1.2 g (41%) schwach gelbe Kristalle vom Schmp. 186° (aus Äthanol).

C₁₇H₁₂O₅ (296.3) Ber. C 68.9 H 4.08 Gef. C 69.0 H 4.19

IR (KBr): 1761 (Ester-CO), 1683 und 1704 (aufgespaltene Keton-Bande), 1160/cm (Oxiran).

Zersetzung von 10 mit Salzsäure zum 2-Chlor-3-hydroxy-1-oxo-phenalen (5): Zu 20 ccm eines Gemisches aus 5 Vol.-Teilen Dioxan und 1 Vol.-Teil konz. Salzsäure gab man 0.50 g **10** und kochte 1 Stde. unter Rückfluß. Beim Eingießen in 100 ccm Wasser fielen 0.18 g (46%) gelbe Nadelchen, Schmp. und Misch-Schmp. 181° (aus Methanol).

²²⁾ Hergestellt in Anlehnung an C. S. Marvel und W. A. Noyes, J. Amer. chem. Soc. **42**, 2270 (1920).

2-Hydroxy-1.3-dioxo-2-[diazoo-äthoxycarbonyl-methyl]-2.3-dihydro-phenalen (**12**): 21 g (0.1 Mol) **1** (oder die entspr. Menge seines Hydrats) wurden mit 38 g (0.3 Mol) *Diazoessigester* vermischt und ohne Ausschluß des Tageslichts bei Raumtemp. stehengelassen. Nach einigen Tagen hatten sich dicke, glasklare, gelbe Kristalle abgeschieden. Sie wurden abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 26 g (80%), Zers.-P. 124°.

IR (KBr): 2102 (Diazo), 3425 (OH), 1724 (Ester-CO), 1686 und 1704/cm (aufgespaltene Ketonbande).

$C_{17}H_{12}N_2O_5$ (324.3) Ber. C 63.0 H 3.73 N 8.6 Gef. C 63.0 H 3.75 N 8.5

2-Hydroxy-1.3-dioxo-2-[methoxy-äthoxycarbonyl-methyl]-2.3-dihydro-phenalen (**11**): 3.0 g **12** wurden in 60 ccm *Methanol* nach Zugabe einer Spatelspitze aktivierten *Kupferpulvers*¹³⁾ bei Raumtemp. gerührt. Nach einiger Zeit begann N_2 -Entwicklung, die immer lebhafter wurde, ohne daß sich das Gemisch merklich erwärmte. Nach deren Aufhören (ca. 2 Stdn.) wurde vom *Kupfer* abfiltriert, mit wenig *Methanol* nachgespült und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand gab aus *Benzin F* oder *Isopropylalkohol* 2.2 g (72%) farblose Nadeln vom Schmp. 141°.

$C_{18}H_{16}O_6$ (328.3) Ber. C 65.9 H 4.91 Gef. C 65.3 H 4.84

1.2.4-Trioxo-3-äthoxycarbonyl-1.2.3.4-tetrahydro-cyclohepta[d.e]naphthalin (**13b**) (bzw. Enolform **13a**): 10 g **12** wurden unter Rühren mit 50 ccm *o*-Xylol im Ölbad allmählich erwärmt, bis schwache N_2 -Entwicklung begann. Als diese nach einiger Zeit nachließ, kochte man schließlich 5–10 Min. unter Rückfluß, ließ 3–4 Tage bei Raumtemp. stehen und saugte den kristallinen Niederschlag ab. Bei seiner erschöpfenden Extraktion im Soxhlet-Gerät mit Äther hinterblieb eine kleine Menge (<2%) rotorangefarbener Kriställchen vom Zers.-P. 208°, die nicht näher untersucht wurden. Eindampfen der äther. Extrakte lieferte ein gelbes Produkt; aus *Cyclohexan* flockiges Pulver vom Schmp. 129°. Ausb. 8.5 g (93%). Mit *methanol. FeCl₃-Lösung* kräftige rotbraune Farbreaktion.

$C_{17}H_{12}O_5$ (296.3) Ber. C 68.9 H 4.08 Gef. C 68.5 H 4.16

Das Produkt zersetzte sich beim Aufbewahren nach einiger Zeit zu schwarzgrünen Massen.

Chinoxalin-Derivat aus 13b: Man löste 0.3 g **13** und 0.1 g *o*-Phenylendiamin in der eben erforderlichen Menge Äthanol, erwärmte 10 Min. unter Rückfluß und kühlte mit Eiswasser. Fast farblose Kristalle vom Schmp. 187°. Ausb. fast quantitativ.

$C_{22}H_{16}N_2O_3$ (352.3) Ber. C 75.0 H 4.54 N 7.9 Gef. C 75.0 H 4.35 N 7.3

Acetylderivat von 13a: Zum Gemisch aus 20 ccm *Essigsäure* und 20 ccm *Acetanhydrid* gab man 2.0 g **13**, erhitzte 1 Stde. unter Rückfluß und goß nach Erkalten unter Rühren in 500 ccm *Wasser*. Das zunächst ölige Produkt erstarrte rasch zu gelblichen Kristallen vom Schmp. 159° (aus *Benzin F*). Ausb. 1.85 g (81%). Mit *methanol. FeCl₃-Lösung* keine Farbreaktion.

$C_{19}H_{14}O_6$ (338.3) Ber. C 67.5 H 4.17 Gef. C 67.5 H 4.17

Enolmethyläther von 13a: 2.95 g (10 mMol) **13** wurden mit 150 ccm (ca. 75 mMol) einer auf 0° gekühlten äther. *Diazomethan-Lösung* (aus 15 g umkristallisiertem Nitrosomethylharnstoff) versetzt. Die lebhafteste N_2 -Entwicklung war nach ca. 10 Min. beendet. Man dampfte i. Vak. ein und kristallisierte aus *Petroläther* um. Hellgelbe Kristalle vom Schmp. 134°. Ausb. 2.5 g (81%). Mit *methanol. FeCl₃-Lösung* keine Farbreaktion, mit *o*-Phenylendiamin keine *Chinoxalin-Bildung*.

$C_{18}H_{14}O_5$ (310.3) Ber. C 69.7 H 4.55 Gef. C 69.6 H 4.61

Umwandlung des Enolmethyläthers von 13a in das 1-Oxo-3-methoxycarbonyl-2-äthoxycarbonyl-phenalen (16, R = CH₃): Zur Suspension von 1.0 g **13a-Methyläther** in 40 ccm *Methanol* gab man unter Rühren 40 ccm 5proz. methanol. *KOH*-Lösung, fügte nach 15 Min. das doppelte Volumen Wasser hinzu und säuerte mit konz. Salzsäure an. Der Niederschlag wurde gewaschen, getrocknet und aus *Methanol* umkristallisiert. Ausb. 0.75 g (75%), Schmp. und Misch-Schmp. mit dem aus **12** erhaltenen Präparat (s. unten) 121°.

Benzilsäure-Umlagerung von 13 zum 1.3-Dihydroxy-1-methoxycarbonyl-2-äthoxycarbonyl-phenalen (17, R = CH₃): Zur Suspension von 2.0 g **13** in 40 ccm *Methanol* gab man unter Rühren 40 ccm 5proz. methanol. *KOH*-Lösung, wobei sich sofort alles löste. Nach einigen Min. schied sich eine kleine Menge eines farblosen Niederschlages aus. Man verdünnte nach 15 Min. mit 250 ccm Wasser und neutralisierte die entstandene klare Lösung sofort mit konz. Salzsäure, wobei ein Öl ausfiel, das schließlich erstarrte. Ausb. wechselnd zwischen ca. 5 und 65%, Farblose Nadeln vom Schmp. 99° (aus Benzin F), die mit methanol. FeCl₃-Lösung kirschrote Farbreaktion gaben.

C ₁₈ H ₁₆ O ₆ (328.3)	Ber. C 65.9 H 4.91	OCH ₃ 9.45	OC ₂ H ₅ 13.7
	Gef. C 65.9 H 4.90	OCH ₃ 9.15	OC ₂ H ₅ 13.3 ²³⁾

1-Oxo-2-äthoxycarbonyl-phenalen-carbonsäure-(3) (16, R = H)

a) Zur Suspension von 5.0 g **12** in 25 ccm Tetrahydrofuran gab man unter Rühren 0.5 ccm konz. *Salzsäure*, wobei sich sofort N₂ entwickelte, rührte 3 Stdn. bei Raumtemp. weiter und dampfte die rote Lösung im Rotationsverdampfer ein. Das hinterbleibende Öl wurde mit 30 ccm Äther aufgekocht, wobei sich Kristalle bildeten. Man stellte über Nacht in den Kühlschrank und filtrierte die Kristalle ab. Ausb. ca. 1.5 g gelbe Kristalle des *Halbesters 16* (R = H) vom Zers.-P. 210°.

C ₁₇ H ₁₂ O ₅ (296.3)	Ber. C 68.9 H 4.08	Gef. C 68.9 H 4.13
--	--------------------	--------------------

Aus dem äther. Filtrat ließen sich durch Säulenchromatographie an Kieselgel/CH₂Cl₂ ca. 1.5 g *Diäthylester 16* (R = C₂H₅) isolieren; Schmp. und Misch-Schmp. mit dem in der Tab. S. 2000, oben beschriebenen Produkt 88°.

b) In die Lösung von 1.0 g **13** in 350 ccm absol. Äther leitete man bis zur Sättigung trockenen *Chlorwasserstoff* ein, ließ 3 Tage verschlossen stehen und dampfte dann i. Vak. ein. Der Rückstand wurde in wenig Tetrahydrofuran gelöst, die Lösung mit Kohle aufgekocht und nach Filtrieren allmählich unter Rühren mit Cyclohexan versetzt. Man erhielt ca. 0.5 g gelbe Kristalle, deren IR-Spektrum und sonstige Eigenschaften mit dem nach a) erhaltenen *Halbester 16* (R = H) übereinstimmten.

Säure-katalysierte Umwandlungen von 12 zu 1-Oxo-2-äthoxycarbonyl-3-alkoxycarbonyl-phenalenen 16 (R = Alkyl)

Allgemeine Arbeitsweise: Je 1.0 g **12** wurden in jeweils 5 ccm *Methanol*, *Äthanol*, *Propanol*, *Butanol*, *Isopropylalkohol* bzw. *Benzylalkohol* suspendiert und unter Rühren mit je einigen Tropfen konz. *Salzsäure* versetzt, wobei sich allmählich N₂ entwickelte. Man rührte bei ca. 35°, bis die Reaktion beendet war (2–3 Stdn.), kühlte und regte durch Anreiben oder Animpfen die Kristallbildung an. Ausb. je ca. 75%. Zur Analyse wurde aus den entsprechenden Alkoholen umkristallisiert. Alle Produkte waren gelb.

²³⁾ Die Methoxyl- und Äthoxyl-Bestimmungen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium *Pascher*, Bonn, ausgeführt.

16 (R =)	-phenalen	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H
CH ₃	1-Oxo-3-methoxycarbonyl- 2-äthoxycarbonyl-	121°	C ₁₈ H ₁₄ O ₅ (310.3)	Ber. 69.7 4.55 Gef. 69.5 4.62
C ₂ H ₅	1-Oxo-2.3-bis-äthoxy- carbonyl-	88°	C ₁₉ H ₁₆ O ₅ (324.3)	Ber. 70.4 4.97 Gef. 70.4 4.93
n-C ₃ H ₇	1-Oxo-2-äthoxycarbonyl- 3-propyloxycarbonyl-	98°	C ₂₀ H ₁₈ O ₅ (338.4)	Ber. 71.0 5.36 Gef. 71.0 5.36
n-C ₄ H ₉	1-Oxo-2-äthoxycarbonyl- 3-butyloxycarbonyl-	83°	C ₂₁ H ₂₀ O ₅ (352.4)	Ber. 71.6 5.72 Gef. 71.7 5.60
i-C ₃ H ₇	1-Oxo-2-äthoxycarbonyl- 3-isopropyloxycarbonyl-	106°	C ₂₀ H ₁₈ O ₅ (338.4)	Ber. 71.0 5.36 Gef. 70.8 5.25
CH ₂ C ₆ H ₅	1-Oxo-2-äthoxycarbonyl- 3-benzyloxycarbonyl-	153°	C ₂₄ H ₁₈ O ₅ (386.4)	Ber. 74.6 5.70 Gef. 74.3 5.88

Verseifung der Ester 16 (einschließlich des Halbesters R = H) zur 1-Oxo-phenalen-dicarbon-säure-(2.3) (14, R = H): Je 2.0 g eines Esters 16 wurden bei Raumtemp. mit je 100 ccm 5proz. methanol. KOH-Lösung 24 Stdn. gerührt. Das ausgefallene Kaliumsalz wurde abfil-triert, mit etwas Methanol und Äther gewaschen, getrocknet, in Wasser gelöst und die Lösung mit konz. Salzsäure angesäuert, wobei sich 14 (R = H) in fast quantitativer Ausb. ausschied. Aus Dioxan/Kohle derbe, tiefgelbe Nadeln, die sich ab 195° dunkel färbten und >220° zersetzten.

C₁₅H₈O₅ (286.2) Ber. C 67.2 H 3.01 Gef. C 67.0 H 3.02

1-Oxo-phenalen-dicarbon-säure-(2.3)-anhydrid (15): 1.0 g Dicarbon-säure 14 (R = H) wurde mit einem Gemisch aus 20 ccm Essigsäure und 20 ccm Acetanhydrid 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Die beim Erkalten ausfallenden langen roten Nadeln wurden abgesaugt und mit Äther gewaschen; aus Essigsäure/Kohle 0.85 g (91%) glänzende rote Kristallschuppen, die sich ab 210° dunkler färbten und >230° schmolzen.

C₁₅H₆O₄ (250.2) Ber. C 72.0 H 2.42 Gef. C 71.9 H 2.48

Bei Verwendung von Chlor-acetanhydrid entstand das gleiche chlorfreie Produkt.

Hydratisierung des Anhydrids 15 zur Dicarbon-säure 14 (R = H): Man trug 0.25 g 15 in 5 ccm 1n NaOH ein, rührte 30 Min., brachte den ausgefallenen Niederschlag durch Wasser in Lösung, filtrierte und säuerte das Filtrat an. Das in fast quantitativer Ausb. ausfallende Produkt erwies sich als identisch mit 14, R = H.

Alkoholyse des Anhydrids 15 zu den Halbestern 14 (R = Alkyl): Je 2.5 g 15 wurden mit jeweils 50 ccm 5proz. methanol. bzw. äthanolischer KOH-Lösung bei Raumtemp. 15 Min. gerührt. Dann gab man je 150 ccm Wasser hinzu, wobei sich der gelbe Niederschlag (Kalium-salz des Halbesters) löste, und säuerte mit Salzsäure an. Ausb. 58–60%. Zur Analyse wurde aus Essigsäure umkristallisiert.

14 (R =)	-phenalen- carbonsäure-(2)	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H
CH ₃	1-Oxo-3-methoxycarbonyl-	208°	C ₁₆ H ₁₀ O ₅ (282.3)	Ber. 68.1 3.57 Gef. 68.3 3.51
C ₂ H ₅	1-Oxo-3-äthoxycarbonyl-	190°	C ₁₇ H ₁₂ O ₅ (296.3)	Ber. 68.9 4.08 Gef. 68.3 4.16

Zur *Verseifung* der Halbestere **14** ($R = \text{Alkyl}$) wurden je 0.5 g mit 50 ccm 1 *n* NaOH 3 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Aus der klaren gelben Lösung fiel beim Ansäuern mit *Salzsäure* in fast quantitativer Ausb. die *Dicarbonsäure* **14** ($R = \text{H}$) aus, die sich als identisch mit der oben beschriebenen erwies.

Ammonolyse des Anhydrids 15 zur 1-Oxo-3-carbamoyl-phenalen-carbonsäure-(2) (18): Auf 1.6 g **15** wurden unter Kühlen mit Aceton/Kohlendioxid ca. 5 ccm *Ammoniak* kondensiert. Die roten Kristalle von **15** wurden rasch hellgelb. Man rührte ca. 5 Min., ließ dann das überschüss. *Ammoniak* verdampfen, löste den gelben Rückstand (*Ammoniumsalz* von **18**) in 20 ccm Wasser, säuerte mit 2 *n* HCl an und erhielt 1.2 g (71 %) eines gelben, sehr feinkörnigen Niederschlags, der sich $>200^\circ$ zersetzte. Zur Analyse wurde aus viel Äthanol umkristallisiert.

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{NO}_4$ (267.3) Ber. C 67.1 H 3.39 N 5.3 Gef. C 66.8 H 3.18 N 5.2

Äthanalolyse von 18 zum Halbester 14 ($R = \text{C}_2\text{H}_5$): 0.2 g **18** wurden in 20 ccm absol. Äthanol suspendiert und nach Zugabe von 4 Tropfen konz. Schwefelsäure 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, wobei sich alles löste. Beim Abkühlen fielen 0.15 g (68 %) rotorangefarbene Kriställchen von **14** ($R = \text{C}_2\text{H}_5$) aus; Schmp. und Misch-Schmp. 190° (aus Äthanol).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_5$ (296.3) Ber. C 68.9 H 4.08 Gef. C 68.7 H 4.07

Hofmann-Abbau von 18 zur 3-Amino-1-oxo-phenalen-carbonsäure-(2) (19): Zur eisgekühlten Lösung von 1.2 g *Kaliumhydroxid* in 11 ccm Wasser ließ man vorsichtig unter gutem Rühren 0.7 g *Brom* tropfen. Sobald sich dieses völlig gelöst hatte, gab man 1.2 g **18** hinzu und rührte 3 Stdn. unter Eiskühlung. Dann fügte man 20 ccm 5proz. Kalilauge hinzu und rührte noch 30 Min. bei 60° . Nach Abkühlen filtrierte man durch eine Glasfritte und säuerte das braune Filtrat mit 15proz. *Salzsäure* an. Dabei fiel unter CO_2 -Entwicklung ein braungelber Niederschlag aus, den man abfiltrierte und kurze Zeit mit Äthanol auskochte, um die braunen Beimengungen herauszulösen. Es hinterblieben 0.80 g (91 %) eines gelben Pulvers, aus Nitrobenzol zu Büscheln vereinigte gelbe Nadelchen vom Zers.-P. 248° .

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_3$ (195.2) Ber. C 70.2 H 3.76 N 5.9 Gef. C 70.0 H 3.64 N 6.1

Alkalische Decarboxylierung von 19 zur 3-Amino-1-oxo-phenalen (20): 0.65 g **19** wurden in 35 ccm 10proz. *Kalilauge* 45 Min. auf 100° erhitzt. Der dabei ausfallende gelbbraune Niederschlag wurde nach Abkühlen abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Ausb. 0.40 g (56 %). Aus 50proz. Äthanol lange, braunorangefarbene Nadeln des *Monohydrats* von **20**. Zur Analyse wurde es 12 Stdn. bei Raumtemp. über Calciumchlorid i. Vak. getrocknet; dabei blieben die Kristalle unverändert.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (213.2) Ber. C 73.2 H 5.20 N 6.67 Gef. C 72.6 H 5.10 N 6.34

Eine weitere Probe des umkristallisierten *Monohydrats* wurde 12 Stdn. bei 80° über *Diphosphorpentoxid* i. Vak. getrocknet. Dabei zerfielen die Nadeln zu einem gelbbraunen Pulver vom Zers.-P. 238° (Lit.¹⁵⁾: $235-237^\circ$). Den gleichen Zers.-P. zeigte auch das *Monohydrat*.

Hydrochlorid von 20: Eine weitere Probe **20**-*Monohydrat* wurde aus 15proz. *Salzsäure* umkristallisiert. Man erhielt mit ca. 70 % Ausb. gelbe Kriställchen, die sich zwischen 220 und 240° zersetzten.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NOCl}$ (231.7) Ber. C 67.4 H 4.36 Cl 15.3 N 6.0
Gef. C 67.5 H 4.41 Cl 15.8 N 5.7

Hydrolyse von 20 zu 3-Hydroxy-1-oxo-phenalen (21): 0.20 g **20**-Hydrat wurden mit 10 ccm 10proz. *Kalilauge* unter Rückfluß gekocht, bis sich alles gelöst hatte. Man verdünnte die noch heiße Lösung mit dem gleichen Vol. heißem Wasser, kochte kurz mit Kohle auf, filtrierte und säuerte das braune Filtrat mit 15proz. *Salzsäure* an. Ausb. 0.15 g (82%), nach Schmp. und Misch-Schmp. 255° (Zers.) sowie aufgrund des IR-Spektrums identisch mit **21** ⁶⁾.

Direkte Umwandlung von 19 in 21: 0.20 g **19** wurden mit 10 ccm 10proz. *Kalilauge* 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die erhaltene braune Lösung wurde nach Abkühlen mit 10 ccm Wasser verdünnt und durch eine Glasfritte filtriert. Durch Ansäuern wurden 0.15 g (ca. 80%) **21** erhalten.

[557/68]