

gummi und andere Verunreinigungen ausgefällt. Durch Eindampfen der Methanol-Aceton-Lösung wurden 90 mg Zuckersirup erhalten. Durch Kochen mit 100 mg p-Nitrophenylhydrazin in 8 cm³ absolutem Alkohol wurde das Nitrophenylhydrazon vom Smp. 181—182° erhalten, welches mit authentischem Rhamnose-nitrophenylhydrazon keine Schmelzpunktserniedrigung gab. Dieses Nitrophenylhydrazon ist für Rhamnose charakteristisch¹⁾.

Nachweis der Glucose: 93 mg des unvergorenen ursprünglichen Zuckersirups wurden mit Salpetersäure, wie sie *van der Haar*²⁾ beschreibt, zur Zuckersäure oxydiert und daraus das saure Kaliumsalz kristallisiert erhalten.

Aglucon: Das aus der sauren Hydrolyse erhaltene Aglucon wurde aus heissem 95-proz. Äthanol umkristallisiert, wobei das Emodin in langen Nadeln vom Smp. 247—249° erhalten wurde, die sich mit authentischem Emodin beim Mischschmelzpunkt als identisch erwiesen.

100 mg davon wurden in Pyridin mit Essigsäure-anhydrid acetyliert. Nach 3-maligem Umkristallisieren aus Äthanol und Chloroform-Äther wurden hellgelbe Nadeln vom Smp. 193—195° erhalten, die mit Emodin-triacetat keine Schmelzpunktserniedrigung gaben.

Alkalische Spaltung.

A. Mit Kalilauge: 100 mg Glucofrangulin wurden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit 5 cm³ 0,05-n. Kalilauge 40 Minuten auf dem siedenden Dampfbad erhitzt. Nach dem Abkühlen in Eis wurde vorsichtig mit n. Schwefelsäure schwach sauer gestellt (Kongo gerade positiv) und sofort wiederholt mit alkoholfreiem Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroform-Lösung wurde mit wenig Wasser gewaschen und über Sulfat getrocknet. Nach dem Eindampfen hinterblieben 5 mg Emodin; das entspricht einer Spaltung von 10% des eingesetzten Glucosides.

Der gleiche Versuch wurde während 80 Minuten ausgeführt und lieferte 6 mg Emodin entsprechend einer Spaltung von 12%.

B. Mit Borax: 100 mg Glucofrangulin wurden mit 15 cm³ 10-proz. Boraxlösung während 7 Stunden auf das Dampfbad gestellt. Die Aufarbeitung wie oben lieferte 7 mg Emodin, entsprechend einer 14-proz. Spaltung.

Laboratorium der *Gaba* A.G., Basel.

60. Über den Einfluss des Katalysators bei der Addition von aromatischen Kohlenwasserstoffen an α -Ketonsäuren und an cyclische Dicarbonylverbindungen

(Carbonylgruppen und aromatische Kohlenwasserstoffe, 4. Mitteilung³⁾)

von Jacques Wegmann und Hans Dahn.

(11. II. 46.)

Wie wir in früheren Mitteilungen⁴⁾ zeigten, können α -Diketone vom Typus des Diacetyls bei Verwendung von Aluminiumchlorid als Katalysator ein Mol eines aromatischen Kohlenwasserstoffes an eine Carbonylgruppe addieren und Arylketole bilden. Wir sind damit beschäftigt, diese Reaktion bei anderen Diketonen zu verfolgen.

¹⁾ A. Stoll, E. Suter, W. Kreis, B. B. Bussemaker, A. Hofmann, Helv. 16, 729 (1933).

²⁾ A. W. van der Haar, Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der Monosaccharide und Aldehydsäuren, Berlin 1920, S. 100.

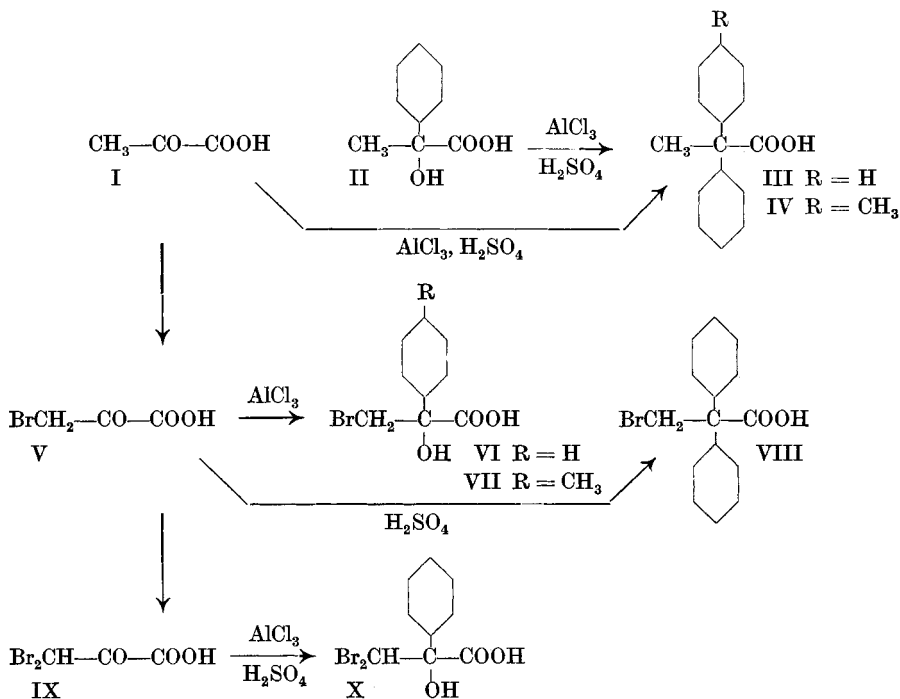
³⁾ 3. Mitt. P. Ruggli, H. Dahn und J. Wegmann, Helv. 29, 113 (1946).

⁴⁾ Helv. 29, 95, 101 (1946).

Für eine solche Addition *eines* Arylkernes konnten wir bei Diketonen in der Literatur kein Beispiel finden, jedoch sind bei α -Ketosäuren und ihren Estern ähnliche Additionen unter dem Einfluss von konz. Schwefelsäure und anderen Säuren bekannt. Es war nun abzuklären, ob die Reaktion mit Aluminiumchlorid einen Spezialfall dieser säurekatalytischen Addition darstellt oder ob sie einem anderen Reaktionstypus angehört; um diese Frage zu beantworten, stellen wir den zum Teil aus der Literatur bekannten Versuchen mit Schwefelsäure unsere eigenen Resultate mit Aluminiumchlorid gegenüber.

Wir begannen die Untersuchung in der Reihe der Brenztraubensäure (I). Aus der Umsetzung dieser Säure mit Benzol und Aluminiumchlorid erhielten wir α -Di-phenyl-propionsäure (III), die schon *C. Böttlinger*¹⁾ aus den gleichen Komponenten unter dem Einfluss von konz. Schwefelsäure statt Aluminiumchlorid erhalten hatte.

Da in der Diacetylreihe²⁾ Bromsubstitution die Additionsreaktion begünstigt hatte, setzten wir Dibrom-brenztraubensäure (IX) mit Benzol und Aluminiumchlorid um; es entstand, ebenso wie unter dem Einfluss von Schwefelsäure¹⁾, unter Addition von nur einem aromatischen Kern die erwartete Dibrom-atrolactinsäure (X).



¹⁾ B. 14, 1595, 1235 (1881); vgl. *A. Bistrzycki* und *E. Reintke*, B. 38, 839 (1905).

²⁾ Helv. 29, 103 (1946).

Dieser Unterschied in der Reaktionsweise der Brenztraubensäure (I) und ihres Dibromderivats (IX) veranlasste uns, das Verhalten der Monobrom-brenztraubensäure¹⁾ (V) zu untersuchen. Wir fanden, dass diese Säure wie in ihrem Bromgehalt, so auch in ihrer Reaktionsweise zwischen unbromierter und dibromierter Brenztraubensäure steht. Mit Schwefelsäure und Benzol erhielten wir durch Addition von zwei Phenylkernen β -Brom- α, α -di-phenylpropionsäure (VIII); mit Toluol und Schwefelsäure konnte kein krystallisiertes Produkt gefasst werden. Mit Benzol und Aluminiumchlorid entsteht weder Monobrom-atrolactinsäure (VI) noch α -Di-phenyl- β -brom-propionsäure (VIII), sondern in sehr schlechter Ausbeute ein Gemisch bromfreier Säuren. Die Umsetzung mit Aluminiumchlorid und Toluol führte dagegen unter einfacher Addition zu α -Tolyl- β -brom-milchsäure (VII).

Die Tribrom-brenztraubensäure²⁾ verhält sich bei der Additionsreaktion gleich wie das früher beschriebene³⁾ Hexabrom-diacetyl: sie wird unverändert zurück-erhalten.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass in erster Stufe in beiden Fällen primär eine Addition eines Arylkernes an die Carbonylgruppe stattfindet. Die so entstandene tertiäre Hydroxylgruppe kann in gewissen Fällen mit einer weiteren Molekel Kohlenwasserstoff Wasser abspalten. Zur Prüfung dieser Hypothese setzten wir Atrolactinsäure (II), die als Zwischenprodukt bei der Umsetzung von Benzol und Brenztraubensäure anzunehmen ist, unter den üblichen Reaktionsbedingungen mit Benzol um. Sowohl mit Aluminiumchlorid als auch mit konz. Schwefelsäure erhielten wir die zu erwartende α -Di-phenyl-propionsäure (III). Mit Hilfe dieser Reaktion können auch unsymmetrisch substituierte α -Di-arylpropionsäuren auf einfache Weise dargestellt werden; so erhielten wir mit Toluol α -Phenyl- α -p-tolyl-propionsäure⁴⁾ (IV).

Die Wasserabspaltung zwischen alkoholischen Hydroxylgruppen und aromatischen Kohlenwasserstoffen mittels Aluminiumchlorid ist schon seit langem bekannt und vor allem von *R. C. Huston* und Mitarbeitern⁵⁾ ausführlich untersucht worden. Sie stellten fest, dass Alkohole besonders leicht reagieren einerseits, wenn die Hydroxylgruppe tertiär gebunden ist und andererseits, wenn sich in Nachbarschaft zur Carbinolgruppe eine Doppelbindung befindet. Beide Bedingungen sind in unseren Beispielen erfüllt; daher kann das Eintreten dieser Sekundärreaktion nicht besonders überraschen. Ein anderer denkbarer Mechanismus dieser zweiten Reaktion wird weiter unten besprochen.

Bei der Umsetzung der Phenyl-brenztraubensäure (XI) mit Benzol und Aluminiumchlorid erhielten wir unter verschiedenen Bedingungen neben einem Neutralkörper Gemische von Säuren.

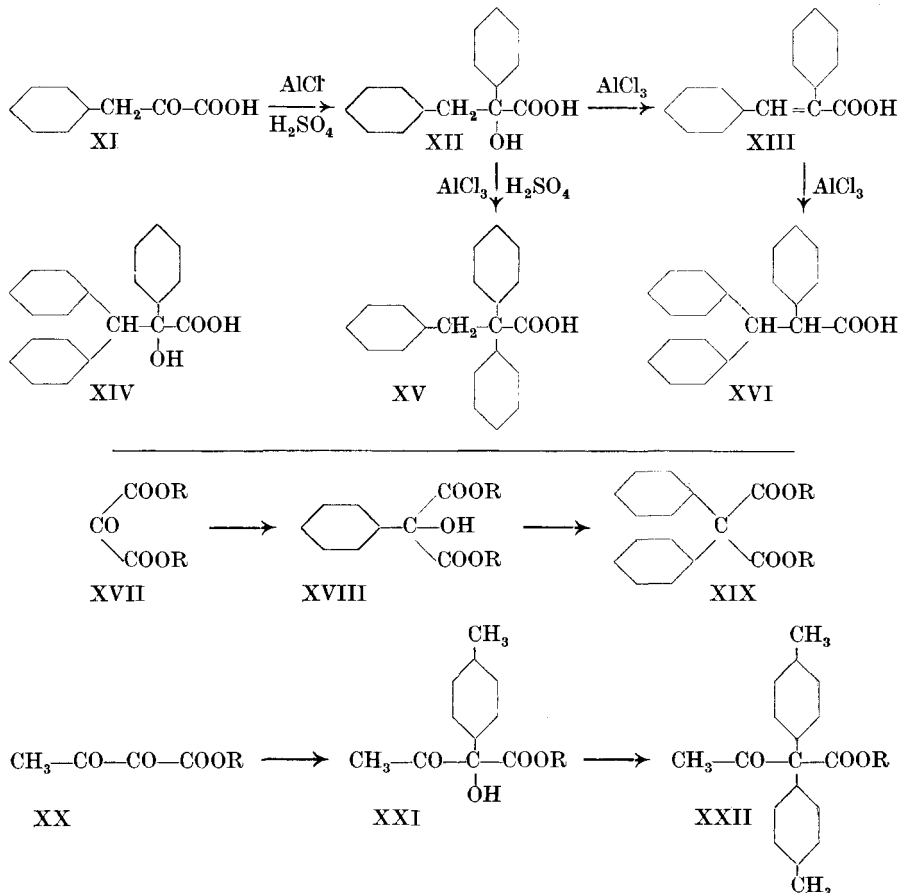
¹⁾ *Ch. F. Ward*, Soc. **123**, 2207 (1923) konnte als erster diese Säure krystallin erhalten. ²⁾ *C. Böttiger*, l. c. ³⁾ *Helv.* **29**, 104 (1946).

⁴⁾ *P. Ramart* und *Amagat*, C. r. **179**, 899 (1924).

⁵⁾ *R. C. Huston*, *W. B. Fox* und *M. N. Binder*, *J. Org. Chem.* **3**, 251 (1939); dort auch ältere Literatur. Vgl. *G. Kränzlein*, Aluminiumchlorid in der organischen Chemie (1939), S. 175.

Die Analysenwerte des Neutralkörpers stimmen mit denen des Ausgangsmaterials überein; es kann also keine Reaktion mit dem Kohlenwasserstoff eingetreten sein. Bei der Hydrolyse erhält man eine Säure, welche die Eigenschaften der Phenyl-brenztraubensäure (XI) zeigt. Wir vermuten daher, dass es sich bei dem Neutralkörper um ein Polymerisationsprodukt dieser Säure handelt.

Nach Methylierung des entstandenen Gemisches von Säuren mit Diazomethan wurde der Methylester der unumgesetzten Phenyl-brenztraubensäure (XI) mittels *Girard*-Reagens T entfernt; aus dem zurückbleibenden Gemisch wurden durch chromatographische Adsorption zwei Ester vom Smp. 161–162° bzw. 125–126° abgetrennt.



Die aus dem höherschmelzenden Ester erhaltene Säure vom Smp 217–218° bildete die Hauptmenge; sie erwies sich als α, β, β -Triphenyl-propionsäure¹⁾ (Phenyl-benzhydryl-essigsäure) (XVI). Bei der aus dem niedriger schmelzenden Ester isolierten Säure vom Smp. 130°

¹⁾ Kohler und Heritage, Am. Soc. **33**, 156 (1911), Smp. 211°; J. F. Eijkmann, Chem. Weekbl. **5**, 655 (1908), Smp. 222°; Methylester Smp. 159°.

handelt es sich um die isomere α, α, β -Triphenyl-propionsäure¹⁾ (Diphenyl-benzyl-essigsäure) (XV). Wir erklären diesen Befund damit, dass in erster Stufe wieder eine Addition des Benzolkernes an die Carbonylgruppe erfolgt ist. Die so gebildete α, β -Di-phenyl-milchsäure (XII) kann in der schon beschriebenen Weise mit einer zweiten Molekel Benzol Wasser abspalten und Benzyl-di-phenyl-essigsäure (XV) bilden. Die Wasserabspaltung aus (XII) kann aber auch intramolekular verlaufen²⁾; dabei entsteht α -Phenyl-zimtsäure (XIII), von der bekannt ist, dass sie unter den angewandten Reaktionsbedingungen Benzol an die Doppelbindung addiert, wobei Phenylbenzhydryl-essigsäure (XVI) gebildet wird. Da α -Phenyl-zimtsäure (XIII) Benzol einheitlich in β -Stellung addiert, kann Di-phenylbenzyl-essigsäure (XV) nicht über (XIII) als Zwischenprodukt entstanden sein.

Die Kondensation von Phenyl-brenztraubensäure (XI) und aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Schwefelsäure wurde von A. Bistrzycki und L. Mauron³⁾ untersucht. Mit Benzol konnten sie keine brauchbare Umsetzung erzielen⁴⁾. Dagegen erhielten sie mit Toluol und o-Xylol Säuren, die sie als Homologe der Di-phenylbenzyl-essigsäure (XV) formulierten⁵⁾.

Auch hier dürfte, wie bei der oben beschriebenen Reaktion mit Aluminiumchlorid, in erster Stufe eine Addition unter Bildung einer Oxyssäure (analog XII) erfolgt sein. Ein Unterschied zwischen den beiden Katalysatoren zeigt sich erst in der zweiten Reaktionsstufe, der Wasserabspaltung, die bei Schwefelsäure hier nur intermolekular vor sich geht, während mit Aluminiumchlorid inter- und intramolekulare Wasserabspaltung nebeneinander verlaufen.

Um den Einfluss der Bromsubstitution zu untersuchen, setzten wir α -Bromphenyl-brenztraubensäure mit Benzol und Aluminiumchlorid um. Aus dem entstandenen harzigen Gemisch konnte in geringer Ausbeute eine bromfreie Säure erhalten werden, die als Methyl ester gereinigt wurde. Es ist anzunehmen, dass das Bromatom nach einer echten *Friedel-Crafts*'schen Reaktion umgesetzt wurde; dies steht in Übereinstimmung mit unserer früheren Beobachtung⁶⁾, dass die Konfiguration $C_6H_5-CHBr-CO-$ diese Umsetzung besonders leicht eingeht. Analysendaten und Eigenschaften dieser Säure deuten auf α, β, β -Tri-phenyl-milchsäure (XIV) hin. Anschliessend an die *Friedel-Crafts*'sche Reaktion scheint also auch Addition eines Benzolkernes an die Carbonylgruppe erfolgt zu sein.

Beim Mesoxalester (XVII) ist die Addition von aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure schon

¹⁾ K. Ziegler und B. Schnell, A. **437**, 249 (1924); Methyl ester: W. Schlenk, H. Hillemann und I. Rodloff, A. **487**, 147 (1931).

²⁾ Intramolekulare Wasserabspaltung mit Aluminiumchlorid vgl. J. Zuckerwanik, C. **1936**, II, 2896. ³⁾ B. **43**, 2885 (1910).

⁴⁾ Bei der in einem Fall isolierten Säure vom Smp. 162° kann es sich nicht um die von ihnen vermutete Benzyl-di-phenyl-essigsäure (Smp. 132°) handeln.

⁵⁾ Die α -Stellung der beiden Arylkerne bewiesen sie im Falle eines analogen Umsetzungsproduktes mit Anisol durch oxydativen Abbau.

⁶⁾ Helv. **29**, 114 (1946).

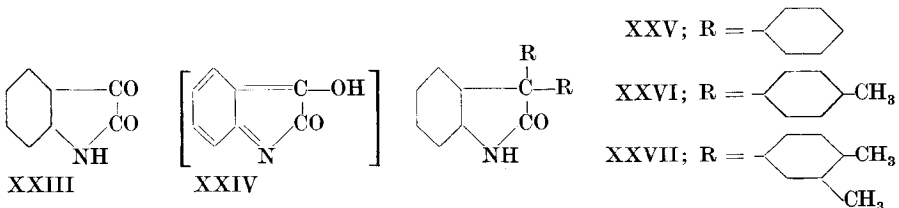
untersucht worden. *A. Guyot* und *G. Esteva*¹⁾ erhielten mit Benzol Gemische von Phenyl-tartronsäure-ester (XVIII) und Di-phenyl-malonsäure-ester (XIX), d. h. Umsetzung mit einem und zwei Mol Kohlenwasserstoff. Entsprechende Gemische erhielten sie auch mit Toluol und o-Xylol. Bei höherer Temperatur und längerer Einwirkungs-dauer überwiegt die Bildung des Diarylproduktes. Dieser Befund stützt unsere oben ausgeführte Auffassung, dass bei diesen Reaktionen in erster Stufe ein Mol Kohlenwasserstoff an die Carbonylgruppe angelagert wird und die Wasserabspaltung mit einem zweiten Mol Kohlenwasserstoff eine unabhängige Sekundärreaktion darstellt.

Beim Diketo-buttersäure-ester (XX) erhielten *A. Guyot* und *V. Badonnel*²⁾ analoge Resultate; mit Toluol und Schwefelsäure wurde ein Gemisch von α -p-Tolyl-acetyl-glykolsäure-methylester (XXI) und α -Di-p-tolyl-acetessigsäure-methylester (XXII) erhalten.

Eine kompliziertere Sekundärreaktion fanden *D. Vorländer* und *A. Pritzsche*³⁾ beim Benzoyl-ameisenester, der mit Benzol und Aluminiumchlorid Fluoren-9-carbonsäure liefert. Die intermediär zu vermutende Benzilsäure konnte qualitativ nachgewiesen werden. Sie geht unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls in Fluoren-9-carbonsäure über.

Cyclische Dicarbonylverbindungen.

Wir begannen unsere Untersuchungen an cyclischen Dicarbonylverbindungen beim *Isatin* (XXIII), das als inneres Amid einer α -Ketosäure aufgefasst werden kann. Aus der Umsetzung mit Benzol und Aluminiumchlorid erhielten wir das 3,3-Di-phenyl-oxindol⁴⁾ (XXV). *A. Baeyer* und *M. J. Lazarus*⁵⁾ hatten bereits festgestellt, dass diese Komponenten sich bei Gegenwart von Schwefelsäure (statt Aluminiumchlorid) nicht umsetzen. Die Stellung der eingetretenen Phenylkerne wiesen wir nach *S. Inagaki*⁴⁾ durch oxydativen Abbau nach. Mit Toluol und Aluminiumchlorid erhielten wir das analoge 3,3-Di-tolyl-oxindol (XXVI); in diesem Falle geht die Reaktion auch mit Schwefelsäure⁵⁾ vor sich. Mit o-Xylol entsteht das 3,3-Di-(3,4-xylyl)-oxindol (XXVII); mit Mischxylol bildet sich in selektiver Reaktion der gleiche Körper.



¹⁾ C. r. **148**, 564, 719 (1909).

²⁾ C. r. **148**, 847, 929 (1909).

³⁾ B. **46**, 1795 (1913).

⁴⁾ Diese Verbindung wurde von *S. Inagaki*, C. **1939**, I, 3890, aus Dichlor-oxindol nach einer normalen *Friedel-Crafts*'schen Reaktion dargestellt.

⁵⁾ B. **18**, 2638 (1885).

mehr bilden kann, muss die Reaktion auf direkter Addition an die Carbonylgruppe beruhen. Eine weitere Stütze dafür liegt in den schon erwähnten Umsetzungen des Mesoxalesters (XVII) und des Diketobuttersäure-esters (XX) mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure; hier ist ebenfalls keine Enolisation möglich.

Tetrabrom-o-chinon, das sich ebenfalls nicht enolisieren kann, zeigt nicht die erwartete Reaktion, sondern wird unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid und Benzol zu Tetrabrom-brenzcatechin (XXXI) hydriert¹⁾.

Beim Indandion-(1,2) erhielten wir mit Benzol und Aluminiumchlorid einen farblosen, schön krystallisierten Körper von der Summenformel $C_{27}H_{22}O$; es sind also drei Phenylkerne in die Molekel eingetreten. Eine analoge Umsetzung wurde mit Toluol erhalten. Die Reaktion ist in diesem Falle komplizierter verlaufen; wir sind weiterhin mit der Aufklärung der dabei entstandenen Produkte beschäftigt.

Dagegen reagiert *Acenaphtenchinon* (XXXII), bei dem ebenfalls keine Enolform gebildet werden kann, leicht mit aromatischen Kohlenwasserstoffen. *M. Zuffa* stellte fest²⁾, dass die Reaktion mit Benzol zu 1,1-Di-phenyl-acenaphtenon-(2) (XXXIII) führt, das er jedoch besser aus Dichlor-acenaphtenon-(2) nach einer echten *Friedel-Crafts'schen* Reaktion darstellte.

Einfluss des Katalysators und Reaktionsmechanismus.

Wie wir an dem angeführten Material zeigen konnten, führt die Umsetzung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Carbonylverbindungen unter dem Einfluss sowohl von Aluminiumchlorid als auch von Schwefelsäure weitgehend zu den gleichen Produkten. Beide Katalysatoren scheinen hier also im gleichen Sinne zu wirken; wo Unterschiede in den Produkten auftreten, lassen sie sich auf verschiedenes Verhalten bei den sekundären Umsetzungen zurückführen. Dagegen dürften Unterschiede zwischen den beiden Katalysatoren bei der uns in erster Linie interessierenden Primärreaktion, der Addition des aromatischen Kernes an die Carbonylgruppe, nur quantitativer Natur sein und lediglich über Eintreten oder Ausbleiben der Reaktion entscheiden. Wir nehmen also an, dass Aluminiumchlorid bei diesem Reaktionstypus als saurer Katalysator wirkt.

Zum gleichen Typus der durch Säuren katalysierten Addition an Carbonylgruppen sind auch Umsetzungen der oben besprochenen und anderer Dicarbonylverbindungen mit Phenolen, Phenoläthern und tertiären aromatischen Aminen zu rechnen; dabei werden Schwefelsäure, Salzsäure, Zinkchlorid und Essigsäure als Katalysa-

¹⁾ Über Reduktionsreaktionen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid vgl. *G. Kränzlein*, Aluminiumchlorid in der organischen Chemie (1939), S. 160.

²⁾ B. 43, 2915 (1910).

toren verwendet¹⁾. Die Reaktion setzt am Benzolkern an den durch die Substituenten aktivierten Stellen ein; unter Umsetzung mit einem oder zwei Mol der aromatischen Komponente entstehen Produkte, die den oben beschriebenen analog sind. Entsprechend der grösseren Reaktionsfähigkeit der Phenole und Amine genügen hier schon schwächere Katalysatoren als bei den Kohlenwasserstoffen. Eine vergleichende Übersicht über dieses Material zeigt, dass das Eintreten der Reaktion durch drei Faktoren bestimmt wird: die Stärke des Katalysators, die Reaktionsfähigkeit der aromatischen Komponente und die Aktivität der Carbonylgruppe. Dabei ergibt sich für die Stärke des Katalysators etwas folgende (in abnehmendem Sinne geordnete) Reihenfolge: Aluminiumchlorid und Schwefelsäure, Salzsäure und Zinkchlorid, Eisessig.

Vorversuche mit Borfluorid und Eisen(III)-chlorid ergaben, dass diese Katalysatoren schwächer wirken als Aluminiumchlorid und Schwefelsäure; es wurden mit Dibromdiacetyl, Brenztraubensäure und Isatin und Kohlenwasserstoffen nur Ausgangsmaterial zurückerhalten. — Dibromdiacetyl, Isatin und Thio-isatin setzen sich mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid um, nicht dagegen mit Schwefelsäure. Dies deutet darauf hin, dass hier Aluminiumchlorid der stärkere Katalysator ist.

Die Reaktionsfähigkeit der aromatischen Komponente sinkt in der Reihenfolge: tert. Amine, Phenole und Phenoläther, Kohlenwasserstoffe (o-Xylol, Toluol, Benzol). Über die zur Aktivierung der Carbonylgruppe nötigen Faktoren gedenken wir nach Vorliegen weiterer experimenteller Resultate zu berichten.

Die gewonnenen Resultate gestatten auch, einen Mechanismus der Reaktion vorzuschlagen. Wie bereits angeführt, ist als erste Stufe die Addition des aromatischen Kernes an die Carbonylgruppe anzunehmen. Wir vermuten, dass unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid die für aromatische Substanzen normale kationische Substitution stattfindet; in Übereinstimmung damit erleichtern Elektronendonatoren (CH_3 -, HO -, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -) die Reaktion des Kernes. Die zur Reaktion nötige Aufrichtung der Carbonylgruppe wird einerseits durch aktivierend wirkende Nachbarsubstituenten befördert, andererseits durch den Katalysator, der sich mit seiner Elektronen-

¹⁾ Phenyl-brenztraubensäure: *A. Bistrzycki* und *L. Mauron*, B. **43**, 2885 (1910); *Lamoni*, Diss. Freiburg 1910. Brenztraubensäure: *C. Böttiger*, B. **16**, 2071, 2404 (1883); *B. Homolka*, B. **18**, 987 (1885). Mesoxalester: *A. Guyot* und *E. Michel*, C. r. **148**, 230 (1909); *A. Guyot* und *G. Esteva*, C. r. **148**, 719 (1909); *A. W. Dox* und *A. Thomas*, Am. Soc. **45**, 1813 (1923). Diketo-buttersäure-ester: *A. Guyot* und *G. Esteva*, C. r. **148**, 847 (1909); **149**, 929 (1909). Benzoyl-ameisensäure-ester: *A. Peter*, B. **18**, 539 (1885). Isatin: *A. Baeyer* und *M. J. Lazarus*, B. **18**, 2637 (1885); *S. Inagaki*, C. **1933**, II, 2133; **1939**, I, 3890. Thio-isatin: *C. Căndea*, C. **1923**, III, 218; **1939**, II, 1675. Acenaphtenchinon: *M. Zsuffa*, B. **43**, 2915 (1910); *I. Matei*, B. **62**, 2095 (1929); **65**, 1623 (1932); **67**, 1834 (1934); **71**, 2292 (1938). Phenanthrenchinon: D.R.P. 109344; C. **1900**, II, 360; *P. G. Sergejew*, C. **1937**, II, 3600.

Acenaphtenchinon (XXXII) mit m-Kresol und β -Naphthol Zwischenprodukte, die sie als Pinakone formulierten. Sie gaben jedoch keinen Beweis für die aufgestellte Struktur; ausserdem erscheint die von ihnen postulierte 7-Ring-Formel wenig wahrscheinlich. Im Fall der α -Ketosäuren ist eine derartige doppelte Addition ausgeschlossen; bei den meisten Umsetzungen von α -Diketonen ist sie unwahrscheinlich, da sich immer wieder zeigte, dass zur Addition die aktivierende Wirkung einer benachbarten Carbonylgruppe erforderlich ist; nach der Umsetzung der ersten Carbonylgruppe fehlt diese aktivierende Wirkung auf das zweite Carbonyl und das Produkt verhält sich wie ein Monoketon¹⁾.

Der eine von uns (J. W.) wünscht der *Ciba Aktiengesellschaft* auch an dieser Stelle für Unterstützung dieser Arbeit den verbindlichsten Dank auszusprechen.

Experimenteller Teil.

Brenztraubensäure (I).

Kondensation mit Benzol und Aluminiumchlorid. 2 g Brenztraubensäure werden mit 70 cm³ absolutem Benzol übergossen, unter Rühren mit 4 g gepulvertem Aluminiumchlorid (ca. 1 ½ Mol) versetzt und im Wasserbad innert einer halben Stunde von 30° auf 60° erwärmt; dabei ist eine starke Chlorwasserstoffentwicklung zu beobachten. Nach einer Stunde bei 60° lässt man erkalten, giesst die dunkelbraune Lösung samt dem schwarzen Rückstand in Eiswasser, fügt wenig Salzsäure hinzu und trocknet die abgetrennte orange, grünlich fluoreszierende Benzollösung mit Natriumsulfat und Natriumhydrogencarbonat. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein gelbes Pulver, das in Sodalösung gelöst und, nach Entfernen der neutralen Verunreinigungen mit Äther, durch 2-n. Salzsäure wieder ausgefällt wird. Man erhält 1 g einer farblosen Säure (Ausbeute: 18% der Theorie), die nach Umkrystallisieren aus absolutem Äther bei 170—171° schmilzt. α -Di-phenyl-propionsäure (III) (Lit.²⁾ Smp. 171—172°).

Atrolactinsäure (II).

Die Darstellung erfolgte nach K. Freudenberg, Todd und Seidler³⁾. Die Entwässerung der Säure beschreibt C. Böttinger⁴⁾.

Kondensation mit Benzol und Aluminiumchlorid. 2 g Atrolactinsäure (II) werden in 80 cm³ absolutem Benzol gelöst, unter Rühren mit 2,4 g Aluminiumchlorid versetzt und eine Stunde auf 65° erhitzt. Die gelb-braune Lösung wird nach Erkalten samt dem schwarzen Rückstand in der üblichen Weise aufgearbeitet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein gelbes Öl zurück, das beim Anreiben krystallin wird; die Krystallisation wird durch Verreiben mit 5 cm³ Petroläther vervollständigt. Man erhält 1,5 g (Ausbeute: 55% der Theorie) farbloses Pulver. Es wird zuerst über das Natriumsalz gereinigt und dann aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert. Smp. 170—171°: α -Di-phenyl-propionsäure (III).

Kondensation mit Benzol und Schwefelsäure. 2 g Atrolactinsäure (II) werden in 10 cm³ auf 0° abgekühlter konz. Schwefelsäure suspendiert und unter kräftigem Rühren und Eiskühlung 3 cm³ absolutes Benzol zugetropft. Die Atrolactinsäure geht in Lösung und die Masse färbt sich orange-rot. Nach einer Stunde wird sie in Eiswasser eingerührt und die Di-phenyl-propionsäure in Äther aufgenommen. Aufarbeitung wie oben beschrieben. Die Ausbeute ist wegen teilweiser Verharzung schlechter als bei Verwendung von Aluminiumchlorid. Nach Umkrystallisieren liegt der Smp. bei 170—171°. α -Di-phenyl-propionsäure (III).

¹⁾ Helv. **29**, 113 (1946).

²⁾ C. Böttinger, B. **14**, 1595 (1881). Kondensation mit Schwefelsäure.

³⁾ A. **501**, 214 (1933).

⁴⁾ B. **14**, 1235 (1881).

Kondensation mit Toluol und Aluminiumchlorid. 2 g Atrolactinsäure (II) und 2,4 g Aluminiumchlorid in 80 cm³ absolutem Toluol werden wie oben beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Es hinterbleibt nach Abdestillieren des Lösungsmittels ein gelbes Öl, das beim Anreiben krystallisiert. Nach Verreiben mit 5 cm³ Petroläther erhält man 1 g farblose Säure (Ausbeute: 35% der Theorie). Sie wird aus verdünntem Methanol und anschliessend aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert und schmilzt bei 131—132°. α -Phenyl- α -p-tolyl-propionsäure (IV) (Lit.¹) Smp. 128°).

Monobrom-brenztraubensäure (V).

Diese Säure wurde zuerst von *Ch. F. Ward*²) krystallisiert erhalten. Da er keine genaue Vorschrift angibt, beschreiben wir die Bromierung ausführlicher:

Zu 13,9 cm³ Brenztraubensäure (I) (0,2 Mol) werden in einem Dreihalskolben unter kräftigem Rühren und Durchleiten eines schnellen Stromes von trockenem Kohlendioxyd 10,2 cm³ trockenes Brom zugetropft. Dabei entweichen reichliche Mengen von Bromwasserstoff. Man hält die Temperatur noch 20 Minuten bei 40° und extrahiert dann die Mischung nach Stehen über Naecht viermal mit je 50 cm³ heissem, aber nicht siedendem Benzol. Es bleiben ca. 2 cm³ Brenztraubensäure ungelöst. Unter Durchleiten von Kohlendioxyd wird das Lösungsmittel abdestilliert. Nach drei Tagen Stehen bei 0° ist der farblose Rückstand völlig krystallisiert. Man erhält ca. 23 g (Ausbeute: 70% der Theorie) an Monobrom-brenztraubensäure, die, aus Benzol umkrystallisiert, lange Nadeln vom Smp. 54—56° bildet.

Kondensation mit Benzol und Aluminiumchlorid. 3 g Brom-brenztraubensäure (V) werden mit 4,9 g Aluminiumchlorid in 100 cm³ absolutem Benzol versetzt. Versuchsanordnung wie beschrieben; nach Zersetzen und Aufarbeiten wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert; es bleibt ein gelbes Öl, das in Sodalösung aufgenommen wird. Mit Äther werden die neutralen Verunreinigungen (gelbes Öl) entfernt. Beim Ansäuern mit 2-n. Salzsäure fällt die Säure in weissen Krystallen aus. Sie wird in Äther aufgenommen und aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert. Nach mehrfachem Umkrystallisieren bleibt der Schmelzpunkt unscharf bei 117—140°. Die Substanz enthält kein Brom mehr, daher wurde das Gemisch nicht näher untersucht.

Kondensation mit Benzol und Schwefelsäure. 2 g Brom-brenztraubensäure werden in 10 cm³ auf 0° abgekühlter konz. Schwefelsäure suspendiert und unter starkem Rühren tropfenweise mit 3 cm³ absolutem Benzol versetzt. Die Säure geht in Lösung; diese färbt sich allmählich dunkelrot und wird zähflüssig. Nach einer Stunde Rühren scheidet sich ein weisser Niederschlag ab. Man lässt 4 Stunden stehen und zersetzt dann durch vorsichtiges Eingiessen in Eiswasser. Die abgeschiedene Säure ist leicht violett gefärbt. Nach Reinigen über das Natriumsalz erhält man 3,5 g weisse Substanz (Ausbeute: 90% der Theorie). Die Säure ist in Benzol schwer, in Alkohol leichter löslich und schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 197—198° (unter Abgabe von Kohlendioxyd). Farblose Nadeln. Es handelt sich um α -Di-phenyl- β -brom-propionsäure (VIII).

3,650 mg Subst. gaben 2,329 mg AgBr

C₁₅H₁₃O₂Br Ber. Br 26,19 Gef. Br 27,17%

Das Natriumsalz der Säure ist in Wasser mässig löslich und krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 79—80° schmelzen.

Kondensation mit Toluol und Aluminiumchlorid. 2 g Brom-brenztraubensäure (V) werden in 100 cm³ absolutem Toluol gelöst und mit 5 g (2 Mol) Aluminiumchlorid unter Rühren wie beschrieben umgesetzt. Die dunkelbraune Lösung wird durch Eingiessen in Eiswasser zersetzt. Aus der abgetrennten grünlichen Toluollösung werden die Säuren mit Sodalösung extrahiert. Nach Abdestillieren des Toluols bleibt ein Neutralkörper zurück. Die Sodalösung wird angesäuert und mit Äther ausgezogen. Nach Abtrennen, Trocknen und Abdestillieren des Äthers bleibt ein blassgelbes Öl, das nach

¹) *P. Ramart und Amagat*, C. r. **179**, 899 (1924).

²) *Soc.* **123**, 2207 (1923); Smp. 56—59°, farblose Nadeln.

längerem Anreiben teilweise krystallisiert. Es wird in Benzol aufgenommen und durch sukzessives Zufügen von Petroläther und längeres Stehenlassen krystallin erhalten. Nach zweimaligem Umlösen aus Benzol-Petroläther liegt der Smp. bei 129—131°. p-Methyl- β -brom-atrolactinsäure (α -p-Tolyl- β -brom-milchsäure) (VII).

6,428; 5,290 mg Subst. gaben 4,676; 3,914 mg AgBr

$C_{10}H_{11}O_3Br$ Ber. Br 30,84 Gef. Br 30,96; 31,49%

Methylester. 0,3 g α -p-Tolyl- β -brom-milchsäure (VII) werden in überschüssige ätherische Diazomethanlösung eingetragen und drei Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Beim Abdunsten resultiert ein Öl, das nach zwei Tagen Stehen zu farblosen Krystallen erstarrt. Sie sind in Alkohol und Methanol sehr leicht löslich und krystallisieren aus verdünntem Methanol in farblosen Blättchen vom Smp. 71—72°.

3,704 mg Subst. gaben 6,577 mg CO_2 und 1,609 mg H_2O

5,447 mg Subst. gaben 3,631 mg AgBr

$C_{11}H_{13}O_3Br$ Ber. C 48,35 H 4,80 Br 29,29%

Gef. „ 48,46 „ 4,86 „ 28,37%

Kondensation mit o-Xylol und Schwefelsäure. 2 g Brom-brenztraubensäure (V) werden in 10 cm³ konz. Schwefelsäure von 0° gelöst und tropfenweise unter Rühren mit 2 cm³ o-Xylol versetzt, wobei sich die Lösung rot färbt. Nach einer halben Stunde hat sich ein dicker weisslicher Brei abgeschieden. Nach Eingiessen in Eiswasser fällt eine rote, zähe Masse aus. Die Lösung wird abdekantiert und der Niederschlag in Sodalösung aufgenommen. Aus dieser werden die neutralen Anteile mit Äther extrahiert. Nach Ansäuern der Sodalösung werden die Säuren in Äther aufgenommen. Aus dieser Ätherfraktion resultiert nur wenig gelbes, nicht krystallisierendes Öl. Dagegen werden aus der neutralen Ätherfraktion 0,8 g gelbe, krystalline Substanz erhalten. Die noch bromhaltigen Krystalle werden in Alkohol gelöst und bilden farblose Nadeln vom Smp. 141—143°.

Gef. C 80,03 H 7,17%

Dibrom-brenztraubensäure (IX)¹.

Kondensation mit Benzol und Aluminiumchlorid. 4 g Dibrom-brenztraubensäure (IX) werden in 150 cm³ absolutem Benzol gelöst und unter Rühren mit 4 g (2 Mol) Aluminiumchlorid versetzt. Nach einstündigem Erwärmen ist die Lösung dunkelbraun. Sie wird zusammen mit dem dunklen Rückstand in Eiswasser eingerührt und die Benzollösung nach Zufügen von wenig Salzsäure abgetrennt. Die Säure wird mit Sodalösung ausgeschüttelt, und diese Lösung nach Ansäuern ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers erhält man 3,5 g (Ausbeute: 67% der Theorie) an grauer Dibrom-atrolactinsäure (X). Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform resultieren farblose Nadeln vom Smp. 165—167°. Dibrom-atrolactinsäure: (Lit.¹) Smp. 167°.

$C_9H_8O_3Br_2$ Ber. C 33,37 H 2,49%

Gef. „ 33,01 „ 2,93%

Phenyl-brenztraubensäure (XI).

Die Darstellung erfolgte nach Org. Synth.²) aus Acetamino-zimtsäure.

Kondensation mit Benzol und Aluminiumchlorid. 4 g Phenyl-brenztraubensäure werden in 140 cm³ absolutem Benzol gelöst und mit 7 g Aluminiumchlorid versetzt. Die orange-braune Lösung wird unter Rühren in einer halben Stunde auf 75° erhitzt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten³). Es findet lebhaft Chlorwasserstoffentwicklung statt. Nach Abkühlen und Zersetzen wird die milchig-trübe Benzollösung abgetrennt; mit verdünnter Natriumcarbonatlösung werden die Säuren ausgeschüttelt (s. u.). Die Benzollösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum

¹) C. Böttinger, B. 14, 1235 (1881).

²) Coll. Vol. II, 519.

³) Bei milderer Bedingungen bleibt ziemlich viel Ausgangsmaterial unumgesetzt.

eingedampft. Es bleibt ein gelbes, zähes Öl zurück, das nach längerem Stehen und Anreiben krystallin erhalten wird. Ausbeute an Neutralkörper 0,7 g. Er ist in Benzol leicht, in Alkohol und Petroläther schwer löslich. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther farbloses Pulver vom Smp. 255° (Rotfärbung ab 245°).

4,271 mg Subst. gaben 10,171 mg CO₂ und 1,971 mg H₂O

(C ₉ H ₈ O ₃) _n	Ber. C 65,85	H 4,92%
	Gef. „ 64,99	„ 5,16%

Die Analysenwerte deuten auf ein Polymeres der Phenyl-brenztraubensäure hin.

Der Sodaauszug der sauren Anteile wird mit verdünnter Salzsäure versetzt und mit Äther mehrmals extrahiert. Nach Trocknen und Abdstillieren bleibt ein Öl, das beim Anreiben fast vollständig krystallisiert. Es wird mit 10 cm³ Benzol verrieben, abfiltriert und auf Ton getrocknet. Man erhält 3,5 g farblose Säure (Ausbeute: 48% der Theorie). Der Schmelzpunkt des Rohproduktes von 125—180° zeigt, dass keine einheitliche Substanz vorliegt; die grüne Färbung mit Eisen(III)-chlorid deutet auf Beimischung von Ausgangsmaterial hin. Durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol kann eine Säure isoliert werden, die nach neunmaligem Umkrystallisieren bei 213—215° schmilzt, frei von Ausgangsmaterial ist, aber noch geringe Mengen einer weiteren Säure enthält. Durch folgende Aufarbeitung können die Komponenten rein isoliert werden:

3 g des rohen Säuregemisches werden in eine ätherische Lösung von Diazomethan (aus 6 g Nitroso-methylharnstoff) eingetragen. Nach 3 Stunden Stehen fallen 2 g farblose Krystalle aus. Sie werden von der Ätherlösung getrennt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methanol ist der Smp. bei 162° konstant.

Verseifung. 0,25 g Ester werden in 15 cm³ 80-proz. Methanol mit 7 g Kaliumhydroxyd¹⁾ 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten wird die klare Lösung mit Äther von neutralen Verunreinigungen befreit. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung erhält man 0,15 g einer Säure, die über das Natriumsalz und anschliessend durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt den Smp. 217—218° zeigt. α,β,β-Triphenyl-propion-säure (XVI) (Lit.²⁾ Smp. 211; 222°. Ester Smp. 159°).

C ₂₁ H ₁₈ O ₂	Ber. C 83,42	H 6,01%
	Gef. „ 83,75	„ 6,17%

Das ätherische Filtrat von der beschriebenen ersten Esterkrystallisation wird mit wenig verdünnter Salzsäure von überschüssigem Diazomethan befreit, mit Wasser und Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und auf 10 cm³ eingeeengt; beim Erkalten fallen farblose derbe Krystalle vom Roh-Smp. 116—126°; durch Umkrystallisieren lässt sich der Schmelzpunkt nicht verbessern. Durch Behandlung mit *Girard*-Reagens T werden 0,1 g Phenyl-brenztraubensäure-methylester entfernt. Der Schmelzpunkt der ketonfreien Ester liegt darauf bei 117—120°. Zur definitiven Reinigung werden 0,3 g Estergemisch an 30 g³⁾ Aluminiumoxyd adsorbiert und mit Hexan eluiert. Aus den ersten 200 cm³ Eluat werden 0,2 g Ester erhalten, die nach Umkrystallisieren aus Methanol bei 125—126° schmelzen. In den folgenden Hexanfraktionen sind nur Gemische enthalten; nach deren Entfernung werden mit Hexan-Benzol (9:1) 0,05 g Ester vom Smp. 160—162° eluiert, die mit dem oben beschriebenen Ester keine Schmelzpunkts-erniedrigung geben. Der Ester vom Smp. 125—126° wurde zur Analyse im Vakuum getrocknet.

C ₂₂ H ₂₀ O ₂	Ber. C 83,49	H 6,37%
	Gef. „ 82,93	„ 6,46%

Verseifung. 0,15 g des Esters vom Smp. 125—126° werden mit 5 cm³ 50-proz. wässriger Kalilauge und 5 cm³ Methanol 3 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Erkalten wird die klare Lösung angesäuert; es fallen 0,12 g einer farblosen Säure, deren Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther bei 130° liegt.

¹⁾ 1-n. methanolische Kalilauge bewirkt keine Verseifung.

²⁾ *I. F. Eijkman*, C. 1908, II, 1100; *E. P. Kohler*, Am. Soc. 33, 156 (1911).

³⁾ Kürzere Säulen genügen nicht zur Reinigung.

Benzyl-di-phenyl-essigsäure (XV) (Lit.¹) Smp. 130—132°, Methylester Smp. 125—127°).

$C_{21}H_{18}O_2$	Ber. C 83,42	H 6,01%
	Gef. „ 83,52	„ 6,40%

Brom-phenyl-brenztraubensäure²).

Kondensation mit Benzol und Aluminiumchlorid. 1 g Brom-phenyl-brenztraubensäure wird in 100 cm³ absolutem Benzol gelöst und mit 1,5 g Aluminiumchlorid versetzt. Die Lösung ist nach Erwärmen schwarz und enthält einen beträchtlichen Niederschlag. Bei der üblichen Aufarbeitung verbleibt nach Abdestillieren des Benzols ein schmieriger Krystallkuchen, der in Sodalösung aufgenommen wird. Die Lösung wird ausgeäthert, mit 2-n. Salzsäure angesäuert und erneut ausgeäthert. Der neutrale Extrakt liefert ein nicht krystallisierendes Öl, während der saure Äthertheil mit Harz vermischte Krystalle ergibt, die sich nur schwierig reinigen lassen. Daher werden sie mit Diazomethan verestert; der Methylester wird aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert. Es werden kleine farblose Nadeln vom Smp. 174—175° erhalten. Die Substanz ist bromfrei. α , β , β -Tri-phenyl-milchsäure-methylester (XIV)³).

3,826 mg Subst. gaben 11,233 mg CO₂ und 2,127 mg H₂O

$C_{22}H_{20}O_3$	Ber. C 79,49	H 6,07%
	Gef. „ 80,12	„ 6,22%

Die Kondensation mit Schwefelsäure+Benzol wie auch mit Toluol+Aluminiumchlorid führte nicht zu krystallisierten Produkten.

Cyclische Dicarboxylverbindungen.

3,3-Di-phenyl-oxindol (XXV).

3 g Isatin werden in 200 cm³ absolutem Benzol suspendiert und mit 5,5 g (2 Mol) gut gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Die Temperatur wird während einer Stunde bei 75° gehalten, wobei sich die Lösung allmählich dunkel rotbraun färbt. Nach Erkalten wird sie samt dem schwarzen Rückstand in Eiswasser eingerührt und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum bleiben 4 g leicht gelbliche, krystallisierte Substanz. (Ausbeute: 69% der Theorie). Das Di-phenyl-oxindol (XXV) ist in Petroläther schwer, in Benzol leicht löslich. Zum Umkrystallisieren löst man es in Benzol und überschichtet mit Petroläther, wobei man farblose Prismen vom Smp. 225—226° erhält (Lit.⁴) Smp. 230—231°).

$C_{20}H_{15}ON$	Ber. N 4,91	Gef. N 4,60%
------------------	-------------	--------------

Der Beweis der Struktur wurde durch oxydativen Abbau erbracht.

Oxydation zu 3,3-Di-phenyl-isatosäure-anhydrid. 1 g 3,3-Di-phenyl-oxindol (XXV) wird in 8 cm³ Eisessig warm gelöst und nach Erkalten mit 1 cm³ einer 50-proz. wässrigen Chromtrioxidlösung versetzt. Man erwärmt die dunkle Lösung eine Stunde lang auf dem Wasserbad, worauf beim Abkühlen ein Teil des Säure-anhydrids ausfällt; eine weitere Menge wird durch vorsichtiges Ausfällen mit Wasser erhalten. Aus Eisessig krystallisiert die Substanz in farblosen Nadeln vom Smp. 238—239° (Lit.⁴) 239—240°. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt 0,7 g (67% der Theorie).

$C_{20}H_{15}O_2N$	Ber. N 4,65	Gef. N 4,29%
--------------------	-------------	--------------

Das Säure-anhydrid löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und unter Kohlendioxydentwicklung, wobei es in o-Amino-triphenyl-carbinol übergeht.

¹) K. Ziegler und B. Schnell, A. 437, 249 (1924); W. Schlenk, H. Hillemann und I. Rodloff, A. 487, 147 (1931).

²) B. Sobin und G. B. Bachmann, Am. Soc. 57, 2458 (1935).

³) E. P. Kohler und N. Weiner, Am. Soc. 56, 434 (1934).

⁴) S. Inagaki, C. 1933, II, 2133; J. Pharm. Soc. Japan, 53, 133 (1933).

3,3-Di-p-tolyl-oxindol (XXVI).

Gleiche Versuchsanordnung wie oben. Aus 2 g Isatin und 3 g Aluminiumchlorid in 100 cm³ absolutem Toluol werden 3,8 g (90% der Theorie) eines roten Öls erhalten, das beim Abkühlen erstarrt und zu einem weisslichen Pulver zerstoßen werden kann. Man erhält den Körper krystallin, wenn man das Pulver in Benzol löst, mit Petroläther überschichtet und langsam (2 Tage) auskrystallisieren lässt, ohne dass das Lösungsmittel eindunstet. Der Schmelzpunkt liegt bei 199° (Lit.¹⁾ Smp. 200°).

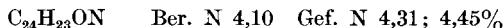


3,3-Di-(o-xylol)-oxindol (XXVII).

2 g Isatin werden mit 3,5 g Aluminiumchlorid in 140 cm³ trockenem, technischem Xylol umgesetzt. Versuchsanordnung und Aufarbeitung wie oben beschrieben. Nach Abdestillieren des Xylols im Vakuum erhält man das Oxindolderivat (XXVII) als farbloses Krystallpulver in einer Ausbeute von 3,5 g (77% der Theorie). Aus Alkohol krystallisieren farblose, opaleszierende Blättchen vom Smp. 219—220° aus.

Ein entsprechender Versuch im kleinen Masstab mit reinem o-Xylol ergab das gleiche Produkt vom Smp. 219—220°; mit dem aus Mischxylol erhaltenen Produkt ergab eine Mischprobe keine Schmelzpunktserniedrigung. Damit ist erwiesen, dass auch in diesem Falle, wie in der Diacetylreihe, das o-Xylol das reaktionsfähige Isomere ist und dass aus dem Mischxylol nur dieses reagiert.

4,37; 3,49 mg Subst. gaben 1,68; 1,39 cm³ N₂ (24°, 741; 740 mm)

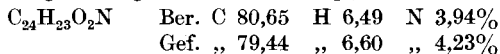


Oxydation zu 3,3-Di-(o-xylol)-isatosäure-anhydrid. 1 g 3,3-Di-(o-xylol)-oxindol (XXVII) wird in 20 cm³ Eisessig gelöst, 1 cm³ 50-proz. wässrige Chromtrioxydlösung zugegeben und eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Mit Wasser wird ein zähes Produkt ausgefällt, das getrocknet, pulverisiert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird. Die Rohausbeute beträgt 0,7 g (67% der Theorie). Der Schmelzpunkt liegt nach dreimaligem Umkrystallisieren konstant bei 199—200°.

Das Säure-anhydrid ist in Benzin, Petroläther, Dioxan und Essigester sehr leicht löslich. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit roter Farbe unter Entwicklung von Kohlendioxyd.

3,790 mg Subst. gaben 11,033 mg CO₂ und 2,235 mg H₂O

7,122 mg Subst. gaben 0,263 cm³ N₂ (17,5°, 741 mm)

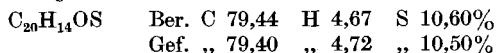


3,3-Di-phenyl-2-oxo-thionaphtan (XXIX).

1 g Thio-isatin (XXVIII) wird in 50 cm³ absolutem Benzol gelöst, mit 1 g Aluminiumchlorid versetzt und unter Rühren eine Stunde bei 70° gehalten. Nach Erkalten rührt man die dunkelbraune Lösung samt Rückstand in Eiswasser ein und arbeitet wie üblich auf. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bleiben 1,4 g (77% der Theorie) orange, krümelige Substanz zurück, die mit Methanol in kleinen Portionen extrahiert werden. Beim Erkalten fallen aus der Lösung 1,3 g fast farblose Krystalle aus. Nach Umkrystallisieren aus Methanol schmelzen sie bei 128°.

3,767 mg Subst. gaben 10,96 mg CO₂ und 1,59 mg H₂O

2,912 mg Subst. verbr. 0,954 cm³ 0,02-n.KJO₃



¹⁾ A. Baeyer und M. J. Lazarus, B. 18, 2637 (1885); S. Inagaki, C. 1939, I, 3890.

3,3-Di-p-tolyl-2-oxo-thionaphtan (XXX).

1 g Thio-isatin (XXVIII) wird in 50 cm³ absolutem Toluol gelöst und mit 2 g Aluminiumchlorid versetzt. Versuchsanordnung und Aufarbeitung wie beschrieben. Nach Abdestillieren des Toluols bei 10 mm bleibt ein gelbes Öl zurück, das beim Anreiben mit Petroläther kristallisiert. Nach Abfiltrieren und Trocknen auf Ton erhält man 1,2 g Krystalle (68% der Theorie). Aus Methanol umkrystallisiert farblose, leicht opaleszierende, feine Nadeln vom Smp. 140—141°.

3,977 mg Subst. gaben 11,64 mg CO₂ und 1,92 mg H₂O

3,710 mg Subst. verbr. 1,114 cm³ 0,02-n. KJO₃

C ₂₂ H ₁₈ OS	Ber. C 79,96	H 5,49	S 9,71%
	Gef. „ 79,87	„ 5,40	„ 9,63%

Tetrabrom-o-chinon.

Umsetzung mit Benzol und Aluminiumchlorid. 2 g Tetrabrom-o-chinon¹⁾ werden in 70 cm³ absolutem Benzol gelöst, unter Rühren mit 1,5 g Aluminiumchlorid versetzt und eine Stunde auf 60—70° erhitzt. Dabei färbt sich die Lösung schwarz-rot. Beim Zersetzen mit Eiswasser fällt ein dicker Niederschlag aus, der sich bei Zufügen von weiteren 70 cm³ Benzol löst. Das Lösungsmittel wird nach Entsäuern und Trocknen mit Natriumsulfat im Vakuum abdestilliert; es bleiben 1,1 g (55% der Theorie) an brauner Substanz zurück. Das Pulver wird in Benzol gelöst und langsam erkalten gelassen. Die erste braune, flockige Krystallisation wird verworfen und das Filtrat mit Petroläther versetzt; dabei erhält man farblose Nadelchen vom Smp. 190° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Benzol und Alkohol, sehr leicht in Aceton. Gibt mit Eisen(III)-chlorid eine tiefblaue Färbung. Es handelt sich um Tetrabrom-brenzcatechin (XXXI) (Lit.²⁾ Smp. 192—193°).

C ₆ H ₂ O ₂ Br ₄	Ber. Br 75,09	Gef. Br 75,61%
--	---------------	----------------

Indandion-(1,2)³⁾.

Umsetzung mit Benzol und Aluminiumchlorid. Zur Suspension von 5,5 g Aluminiumchlorid in 20 cm³ Benzol werden 2 g Indandion-(1,2) gegeben. Unter Selbsterwärmung tritt lebhafte Reaktion ein, die durch einstündiges Erwärmen auf 70° vervollständigt wird. Bei der üblichen Aufarbeitung hinterbleibt nach Abdestillieren des Benzols ein bräunliches Öl, das bald kristallisiert. 3,15 g (63% der Theorie) an farblosen Krystallen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol oder Methanol bei 97° schmelzen. Rechteckige Blättchen.

3,864 mg Subst. gaben 12,637 mg CO₂ und 1,915 mg H₂O

C ₂₇ H ₂₂ O	Ber. C 89,46	H 6,12%
	Gef. „ 89,25	„ 5,54%

Die Substanz wird durch Chromtrioxyd in Eisessig auch in der Hitze nicht verändert; Erhitzen bis etwa 300° verändert sie ebenfalls nicht. Mit Methyl-Magnesiumjodid-Lösung keine Methan-Entwicklung.

Umsetzung mit Toluol und Aluminiumchlorid. 1 g Indandion-(1,2), 70 cm³ absolutes Toluol und 2 g Aluminiumchlorid werden wie oben umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält 2 g Krystalle, die nach Umkrystallisieren aus Methanol bei 111—112° schmelzen. Lange derbe Prismen.

3,988 mg Subst. gaben 12,800 mg CO₂ und 2,198 mg H₂O

C ₃₀ H ₂₈ O	Ber. C 89,07	H 6,98%
	Gef. „ 88,96	„ 6,36%

¹⁾ Jackson und Flint, Am. **39**, 83 (1908).

²⁾ Th. Zincke, B. **20**, 1778 (1887).

³⁾ Darstellung nach S. Gabriel und R. Stelzner, B. **29**, 2604 (1896) und W. Perkin, W. Roberts und R. Robinson, Soc. **101**, 234 (1912).

Mit *o*-Xylol und Aluminiumchlorid gab Indandion nur harzige Produkte; mit Benzol und Schwefelsäure erfolgte keine Umsetzung. 3,3-Dibrom-indandion-(1,2)¹⁾ gab mit Benzol und Aluminiumchlorid nur zähe bis ölige Produkte.

Versuche mit Borfluorid. Dibrom-diacetyl, Isatin und Brenztraubensäure wurden jedes in Benzol-Äther (9:1) gelöst, bei Zimmertemperatur mit Borfluorid gesättigt und eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Bei der Aufarbeitung wurde in allen Fällen nur Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Die Analysen wurden z. T. in unserem Laboratorium durch Frl. *U. Waldner*, z. T. im analytischen Laboratorium der *Ciba Aktiengesellschaft* (Dr. *H. Gubser*) ausgeführt.

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

61. Gestalt und Grösse gelöster Fadenmolekel aus Streulichtdepolarisationsmessungen

(Vorläufige Mitteilung)

von **Hans Kuhn**.

(11. II. 46.)

Es zeigt sich, dass der Depolarisationsgrad des Streulichts von Fadenmolekellösungen auf Grund des von *Werner Kuhn*²⁾ begründeten Bildes des statistischen Knäuels berechnet und zur Bestimmung der Gestalt und Grösse gelöster Fadenmolekel verwendet werden kann.

Wir betrachten dazu eine verdünnte Fadenmolekellösung vom Volumen V , welche G Fadenmolekel pro cm^3 , also insgesamt $G \cdot V$ Fäden gelöst enthält. Jede Molekel sei aus N_m statistischen Vorzugselementen der Länge A_m zusammengesetzt³⁾. Die einzelnen statistischen Vorzugselemente seien durch die Polarisierbarkeit α_1 parallel und α_2 senkrecht zur Achse eines herausgegriffenen Elements gekennzeichnet⁴⁾.

Die Lösung werde mit linear polarisiertem Licht der Intensität J_0 bestrahlt, dessen elektrischer Vektor in der z -Richtung schwingt (Fig. 1). Wir fragen nach der Intensität und dem Polarisationszustand des Streulichts, welches in einer beliebigen, durch die Polar-

¹⁾ *F. C. Koelsch* und *H. Hochmann*, *J. Org. Chem.* **3**, 503 (1939).

²⁾ *W. Kuhn*, *Kolloid-Z.* **76**, 258 (1936); *Angew. Chem.* **51**, 640 (1938).

³⁾ Über die genauere Bedeutung der Grössen A_m und N_m s. *W. Kuhn* und *H. Kuhn*, *Helv.* **26**, 1394 (1943). Die Längen A_m der statistischen Vorzugselemente sind für Fadenmolekel ein und derselben polymerhomologen Reihe charakteristisch und nur noch vom Lösungsmittel abhängig. Die Zahl N_m der statistischen Vorzugselemente ist gleich $N_m = Zb/A_m$, wobei Z den Polymerisationsgrad und b die hydrodynamische Länge eines monomeren Restes darstellt. Die Grösse b ist für eine polymerhomologe Reihe von Fadenmolekeln charakteristisch und leicht aus röntgenometrischen Daten berechenbar.

⁴⁾ Vgl. *W. Kuhn* und *F. Grün*, *Kolloid-Z.* **101**, 248 (1942).