

leichtflüchtigen Oxydationsprodukte werden 6 cm<sup>3</sup> der Lösung in drei Fraktionen zu je 2 cm<sup>3</sup> abdestilliert und das Destillat mit einer Lösung von 150 mg Dinitro-phenylhydrazin in 0,5 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure und 2 cm<sup>3</sup> Alkohol versetzt. Man erhielt so 28 mg eines bei 124–125° schmelzenden Präparates, welches nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit Aceton-2,4-dinitro-phenylhydrazon identisch ist. Bei Berücksichtigung einer gleichzeitig durchgeführten Blindprobe errechnet sich die Ausbeute an Aceton auf 75% der Theorie.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. *W. Manser* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

## 253 Über die Synthese eines linearen Dioxo-dicyclopenteno-benzols.

(62. Mitteilung<sup>1</sup>) über Stickstoff-Heterocyclen)

von **P. Ruggli** † und **P. Bücheler**.

(23. X. 47.)

In einer Reihe von Arbeiten haben *P. Ruggli* und Mitarbeiter<sup>2</sup>) mehrere Synthesen von Anthrazolinen durchgeführt, die fast alle über verschiedene Dinitro-benzole verliefen. Solche Dinitroderivate waren indess meist schwer herzustellen; aus diesem Grunde sollte versucht werden, ein „doppelseitiges Hydrocarbostyryl“, also z. B. 1,2,3,4,5,6,7,8-Oktahydro-2,7-dioxo-1,8-anthrazolin, durch eine zweiseitige Ringerweiterung zu gewinnen, analog der *Beckmann*'schen Umlagerung von 1-Hydrindon-oxim, die zu Hydrocarbostyryl führt<sup>3</sup>). Eine weitere Möglichkeit läge in der Anwendung der *Schmidt*'schen Ringerweiterung mit Stickstoffwasserstoffsäure<sup>4</sup>). Für diese beiden Ringerweiterungen benötigt man ein „doppelseitiges (lineares) Hydrindon“, das als 1,6-Dioxo-lin.-dicyclopenteno-benzol oder s-Hydrindacen-1,6-dion (XV) zu bezeichnen ist. Seine Synthese war das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Wir versuchten zunächst, analog der Synthese von Hydrindon-(1)<sup>5</sup>), das Dichlorid der m-Phenylen-dipropionsäure (I) intramolekular zu cyclisieren. m-Phenylen-dipropionsäure ist nach *P. Ruggli* und *A. Staub*<sup>6</sup>) leicht durch Kondensation von Isophtalaldehyd mit Malonsäure und katalytische Hydrierung des Dimethylesters der entstehenden m-Phenylen-diacrylsäure erhältlich. Letztere Säure

<sup>1</sup>) 61. Mitt. *P. Ruggli, G. Geiger*, Helv. **30**, 2035 (1947).

<sup>2</sup>) Eine Übersicht findet sich in der Diss. *P. Bücheler*, Basel 1947.

<sup>3</sup>) *F. St. Kipping*, Soc. **65**, 489 (1894).

<sup>4</sup>) *C. Walls*, Soc. **1935**, 1405.

<sup>5</sup>) *J. Thiele, A. Wanscheidt*, A. **376**, 271 (1910).

<sup>6</sup>) Helv. **19**, 440 (1936).

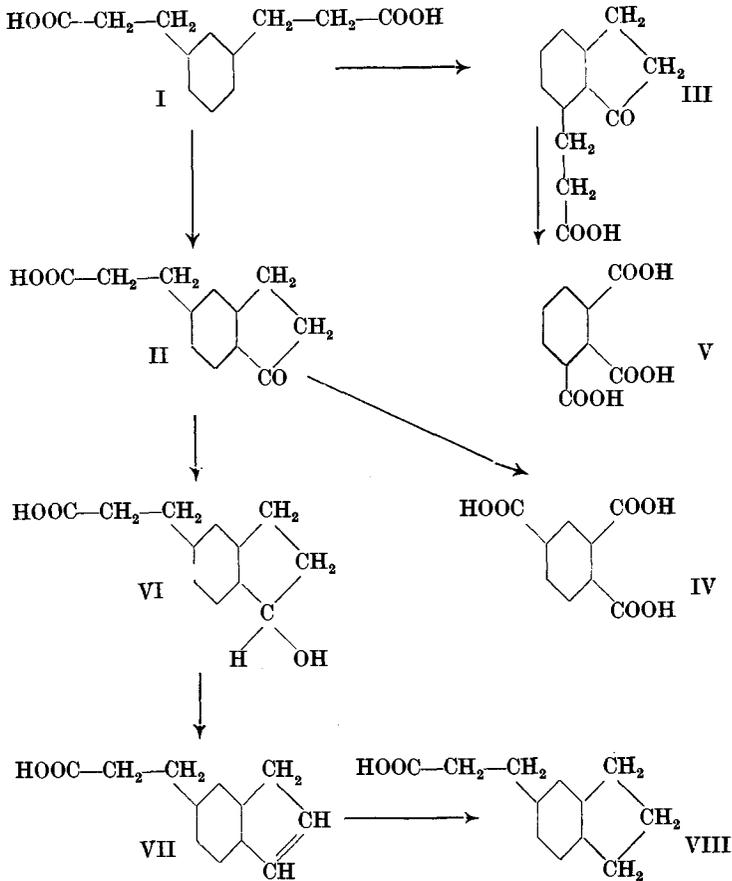
hydrierten wir mit *Raney-Nickel* in alkalischer Lösung bei 60° und setzten die so erhaltene m-Phenylen-dipropionsäure zum Säurechlorid um, wobei die Reaktionstemperatur nicht mehr als 60° betrug. Dabei erhielten wir ein rotbraunes zähflüssiges Öl, das nicht gereinigt werden konnte, da es sich bei der versuchten Destillation im Vakuum zersetzte. Das Rohprodukt musste deshalb direkt zur Umsetzung nach *Friedel-Crafts* verwendet werden. Diese Reaktion ergab neben größeren Mengen schwarzer amorpher Produkte zwei Säuren, die sich in ihrer Ätherlöslichkeit stark unterschieden und so getrennt werden konnten. Die in Äther schwer lösliche Säure vom Schmelzpunkt 166° erwies sich als 1-Oxo-indan-propionsäure-(5) (II), während die in Äther leicht lösliche Säure vom Schmelzpunkt 103° die isomere 1-Oxo-indan-propionsäure-(7) (III) war. Die Stellung der Propionsäuregruppe wurde durch Oxydation mit Salpetersäure festgestellt, wobei die Säure (II) Trimellithsäure (IV), die Säure (III) dagegen Hemimellithsäure (V) ergab. Ein zweiter Ringschluss, wie wir ihn erhofft hatten, blieb gänzlich aus, auch als wir andere Methoden zur Cyclisierung der m-Phenylendipropionsäure (I) anwendeten.

Zu den gleichen Produkten kamen wir auch nach einer anderen Methode, die in der Cyclisierung von substituierten Hydrozimtsäuren mit konz. Schwefelsäure besteht<sup>1</sup>). So konnten wir m-Phenylen-dipropionsäure (I) durch kurzes Erhitzen in konz. Schwefelsäure auf 160° in das Gemisch der beiden Indanon-propionsäuren überführen, wobei die Ausbeute mehr als doppelt so gross war als bei der *Friedel-Crafts*'-schen Reaktion.

Alle Versuche, durch Anwendung stärkerer Bedingungen den zweiten Ringschluss zu erzwingen, scheiterten. Er wird offenbar durch die negative CO-Gruppe des ersten Ringes verhindert. Um diesen störenden Einfluss auszuschalten, gedachten wir, die Oxo-Gruppe zu reduzieren. Dabei konnte allerdings nur eine Reduktion zu CHOH in Frage kommen, da an dieser Stelle die CO-Gruppe wieder regenerierbar sein musste. Die Hydrierung des Natriumsalzes der 1-Oxo-indan-propionsäure-(5) (II) in 10-proz. Natronlauge mit *Raney-Nickel* verlief glatt. Die Ausfällung der zu erwartenden Säure ergab aber keine einheitliche Substanz. Durch ganz vorsichtiges Ansäuern bei 0° unter intensivem Rühren wurde ein Produkt erhalten, das bei 110 bis 120° schmolz. Da durch Umkrystallisieren keine Reinigung erzielt werden konnte, versuchten wir, durch Vakuumdestillation zum Ziele zu gelangen. Die Substanz spaltete aber bei 120°<sub>14 mm</sub> Wasser ab und bei 190—193°<sub>14 mm</sub> ging ein farbloses Öl über, das zu einer weissen Krystallmasse erstarrte. Es erwies sich nach der Analyse als Inden-propionsäure-(5) (VII). Die erwartete 1-Oxo-indan-propionsäure-(5) (VI) wurde demnach bei der Hydrierung

<sup>1</sup>) *W. v. Miller, Rhode, B. 23, 1898 (1890); B. 25, 2095 (1892); Young, B. 25, 2104 (1892).*

der Indanon-propionsäure-(5) zwar gebildet; sie ging aber sehr leicht unter Wasserabspaltung in Inden-propionsäure-(5) über. Verschiedene Versuche, die rohe Oxysäure (VI) zu acetylieren, ergaben ebenfalls nur Inden-propionsäure-(5) (VII). Schliesslich hydrierten wir diese Säure mit *Raney*-Nickel in alkalischer Lösung bei 60° und erhielten dabei Indan-propionsäure-(5) (VIII).



Zur Synthese des gesuchten Dioxo-dicyclopenteno-benzols (XV) suchten wir in der Folge nach einer Methode, bei welcher die Verknüpfungsstellen der beiden Fünfringe mit dem Benzolkern von vornherein festgelegt waren. Der Ringschluss sollte zwischen zwei orthoständigen Seitenketten erfolgen. Damit konnte auch die Bildung angular anellierter Systeme ausgeschaltet werden. Analoge Synthesen von  $\alpha$ -Hydrindon sind von *A. König*<sup>1)</sup> und *A. F. Tilley*<sup>2)</sup> durchgeführt worden.

<sup>1)</sup> A. 275, 341 (1893).

<sup>2)</sup> Soc. 1928, 2576.

Als Ausgangsmaterial benötigten wir die 1,3-Dialdehydo-benzol-4,6-dicarbonsäure (IX), die von *H. de Diesbach* und *G. Zurbriggen*<sup>1)</sup> durch Bromierung und anschliessende Verseifung des Dichlorids der 1,3-Dimethyl-benzol-4,6-dicarbonsäure ( $\alpha$ -Cumidinsäure) gewonnen worden ist. Durch Modifizieren der Bromierungsbedingungen des Säurechlorids gelang es uns, die Ausbeute auf 78% der Theorie zu steigern. Wir kondensierten die durch die Verseifung erhaltene Aldehydo-säure (IX) mit Malonsäure in Pyridin und erhielten durch direkt anschliessende Decarboxylierung das erwartete Dilacton der Benzol-1,3-di-( $\beta$ -oxy-propionsäure)-4,6-dicarbonsäure (X). Wir dampften dieses Dilacton mit überschüssiger Natronlauge zur Trockne ein und erhielten das Natriumsalz der Benzol-1,3-diacrylsäure-4,6-dicarbonsäure (XI). Durch Ansäuern der Lösung des Natriumsalzes konnte die freie Säure gewonnen werden. Sie liess sich jedoch nicht reinigen, da das Dilacton (X) sehr leicht zurückgebildet wurde, indem sich das orthoständige Carboxyl an die Doppelbindung der Acrylsäuregruppe anlagerte. Die analoge „einseitige“ Zimtsäure-o-carbonsäure ist wesentlich beständiger und geht erst beim Schmelzen in das entsprechende Lacton über<sup>2)</sup>.

Das rohe Natriumsalz der Benzol-1,3-diacrylsäure-4,6-dicarbonsäure (XI) wurde in alkalischer Lösung bei 60° mit *Raney*-Nickel hydriert und ergab Benzol-1,3-dipropionsäure-4,6-dicarbonsäure (XII).

Während Hydrozimtsäure-o-carbonsäure von *A. König*<sup>3)</sup> durch Vakuumdestillation mit ca. 60% Ausbeute zu  $\alpha$ -Hydrindon cyclisiert werden konnte, blieben analoge Versuche, die wir mit Benzol-1,3-dipropionsäure-4,6-dicarbonsäure (XII) durchführten, ergebnislos. Wir versuchten deshalb mit einer *Dieckmann*'schen Esterkondensation das Ziel zu erreichen. *A. F. Titley*<sup>4)</sup> gelang es mit Hilfe dieser Reaktion den Diäthylester der Hydrozimtsäure-o-carbonsäure in 1-Oxo-indan-2-carbonsäure-äthylester überzuführen, welcher letzteren er glatt zu  $\alpha$ -Hydrindon verseifen und decarboxylieren konnte.

Der Tetramethylester der Benzol-1,3-dipropionsäure-4,6-dicarbonsäure (XIII) liess sich aus der Säure leicht und quantitativ mit Diazomethan herstellen. Wir setzten ihn mit Kalium-Natrium-Legierung in Toluol um und erhielten mit 60% Ausbeute den 1,6-Dioxo-lin.-dicyclopenteno-benzol-2,5-dicarbonsäure-dimethylester (XIV), während bei analogen Versuchen mit Natrium allein nur eine teilweise Verseifung des Ausgangsmaterials eintrat. Eine alkoholische Lösung des frisch hergestellten Esters (XIV) gibt eine intensive blaviolette Eisen(III)-chlorid-Reaktion. Die Substanz schmilzt bei 152 bis 154°, wird beim Weitererhitzen wieder fest und schmilzt erneut bei 179 bis 181°. Diesen Schmelzpunkt zeigt sie auch nach

1) *Helv.* **8**, 546 (1925).

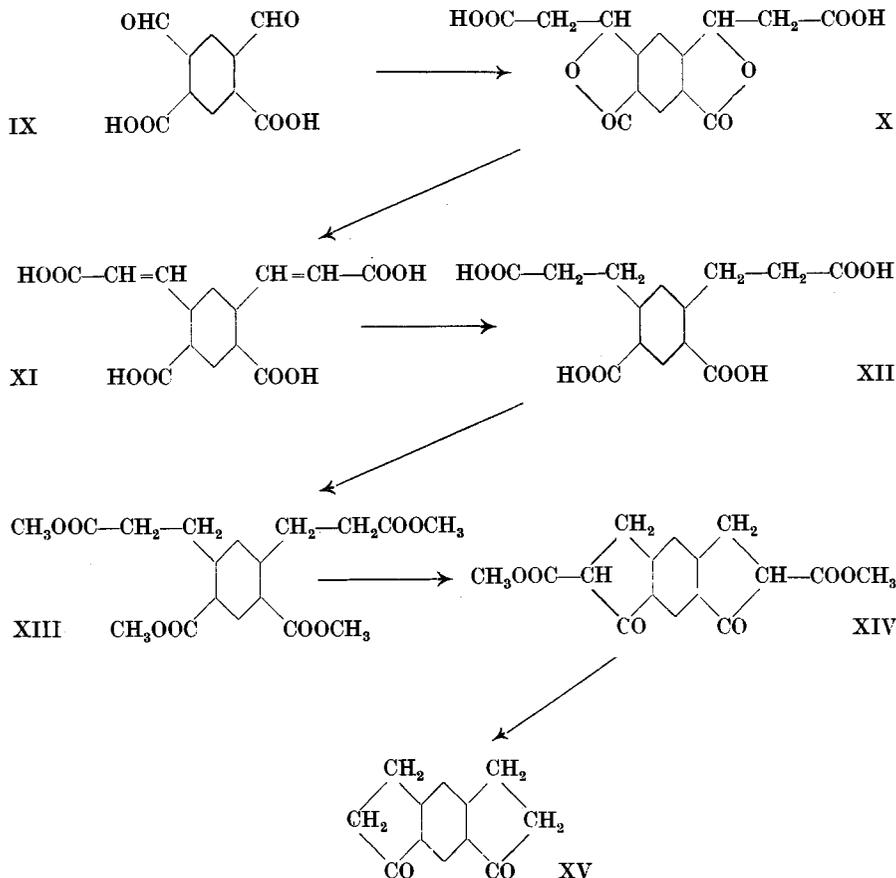
2) *Gabriel, Michael*, *B.* **10**, 2204 (1877).

3) *A.* **275**, 341 (1893).

4) *Soc.* **1928**, 2576.

eintägigem Stehenlassen. Ihre alkoholische Lösung gibt dann auch keine Eisen(III)-chlorid-Reaktion mehr. Offenbar liegt dann nur noch die Ketoform vor.

Durch Kochen mit 10-proz. Schwefelsäure wurde der Dimethylester (XIV) verseift, wobei er gleichzeitig decarboxyliert wurde. Aus der schwefelsauren Lösung krystallisierte das 1,6-Dioxo-lin-dicyclopenteno-benzol (XV) in Form länglicher weisser Blättchen vom Schmelzpunkt 245 bis 246° (unter Zersetzung).



Während das analoge Indanon-(1) gar keine Enolisierungstendenz zeigt, liess sich aus der heissen alkoholischen Lösung des Dioxo-dicyclopenteno-benzols (XV) durch Zugabe von methylalkoholischer Kalilauge ein Monokaliumsalz ausfällen. Zur weiteren Charakterisierung stellten wir das Di-phenylhydrazon her. Das Diketon (XV) liess sich auf die übliche Weise leicht oximieren. Dabei entstand aber ein Gemisch, das wahrscheinlich aus den drei möglichen stereoisomeren Oximen bestand und dessen Trennung sich als eine schwierige

Aufgabe erwies. Von ihrer Lösung dürfte auch eine allfällige *Beckmann'sche* Umlagerung zu 1,2,3,4,5,6,7,8-Oktahydro-2,7-dioxo-1,8-anthrazolin, wie wir sie am Anfang erwähnten, abhängen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *T. Reichstein* für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse sowie Herrn Dr. *H. Dahn* für die Hilfe bei der Abfassung des Manuskriptes.

### Experimenteller Teil.

#### m-Phenylen-dipropionsäure (I).

40 g m-Phenylen-diacrylsäure<sup>1)</sup> werden in 400 cm<sup>3</sup> 2-n. Natronlauge gelöst und mit *Raney-Nickel* bei 60° hydriert. In 6 Stunden werden 8,25 Liter (ber.: 8,1 Liter) Wasserstoff aufgenommen. Aus der vom Katalysator abfiltrierten Lösung wird mit 50 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure die m-Phenylen-dipropionsäure als glänzende weisse Blättchen ausgefällt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus der zehnfachen Menge Wasser, wobei nach dem Lösen 5 cm<sup>3</sup> Eisessig zugefügt werden, beträgt die Ausbeute 35 g (= 87% der Theorie). Smp. 146–147°<sup>1)</sup>.

Säurechlorid: 6 g Säure werden mit 9 g Thionylchlorid versetzt und auf 45° erwärmt. Nach 10 Minuten ist alles gelöst. Nach weiteren 15 Minuten Erwärmen auf 60° wird das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum abdestilliert. Das rohe Säurechlorid bleibt als braunrote, zähe Flüssigkeit zurück, die nicht gereinigt werden kann.

#### 1-Oxo-indan-propionsäuren.

##### a) Nach *Friedel-Crafts*.

Das aus 6 g m-Phenylen-dipropionsäure erhaltene rohe Säurechlorid wird in Portionen zu 6 g Aluminiumchlorid in 25 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol zugegeben, so dass die heftig einsetzende Reaktion im Gange bleibt. Nach Zugabe alles Chlorids hat sich die Temperatur auf ca. 60° gesteigert. Unter zeitweiligem Umschütteln wird 30 Minuten bei 60° gehalten. Das Reaktionsprodukt trägt man nach dem Erkalten in 75 cm<sup>3</sup> Wasser ein, spült mit 25 cm<sup>3</sup> Wasser und destilliert nach Zugabe von 25 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure solange mit Wasserdampf, bis kein Nitrobenzol mehr übergeht. Die zurückbleibende Lösung wird abdekantiert und auf 5° abgekühlt, wobei 0,6 g gelbes Produkt auskrystallisieren. Man saugt ab und kocht mit der Mutterlauge den braunschwarzen Rückstand der Wasserdampfdestillation noch zweimal je eine Stunde aus, wobei noch 1,1 g extrahiert werden können, so dass insgesamt 1,7 g (= 36% der Theorie) des Gemisches der beiden Säuren erhalten werden.

##### b) Schwefelsäuremethode.

10 g m-Phenylen-dipropionsäure werden in 50 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure von 140° eingetragen. Die organische Säure löst sich mit dunkelroter Farbe. Es wird eine Minute bei 160° gehalten und sofort in dünnem Strahl auf 500 g feines Eis gegossen, wobei 8,5 g (= 92% der Theorie) des Gemisches der beiden Säuren ausgefällt werden.

#### 1-Oxo-indan-propionsäure-(5) (II).

8,5 g des Gemisches der beiden Indanon-propionsäuren werden zweimal mit je 50 cm<sup>3</sup> Äther 10 Minuten ausgekocht. Man saugt ab, krystallisiert aus 80 cm<sup>3</sup> Wasser um und erhält so 3,8 g weisse Prismen vom Smp. 165–166°.

Zur Analyse wurde die Säure noch aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert.

3,114 mg Subst. gaben 7,992 mg CO<sub>2</sub> und 1,623 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C	70,56	H	5,92%
	Gef. „	70,35	„	5,83%

<sup>1)</sup> *P. Ruggli, A. Staub, Helv. 19, 440 (1936).*

Methylester. 0,5 g Säure wird in 25 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst und bis zur dauernden Gelbfärbung mit ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Man lässt 4 Stunden stehen, destilliert Äther und Alkohol ab, nimmt in 20 cm<sup>3</sup> Äther auf und schüttelt mit Hydrogencarbonatlösung aus. Nach Abdestillieren des Äthers bleibt der Ester als gelbes Öl zurück, das beim Reiben erstarrt. Nach Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol liegt der Schmelzpunkt bei 78–79°.

3,942 mg Subst. gaben 10,297 mg CO<sub>2</sub> und 2,285 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 71,54 H 6,47%  
Gef. „ 71,28 „ 6,49%

#### Oxydation zu Trimellithsäure.

1 g 1-Oxo-indan-propionsäure-(5) wurde mit 20 cm<sup>3</sup> konz. Salpetersäure + 1 cm<sup>3</sup> Wasser im Bombenrohr 6 Stunden auf 150° erhitzt. Beim Erkalten krystallisierte die Trimellithsäure aus. Sie wurde aus Wasser umkrystallisiert. Smp. 214–216°. Ein Mischschmelzpunkt ergab keine Erniedrigung.

#### 1-Oxo-indan-propionsäure-(7) (III).

Von dem bei der Isolierung der 1-Oxo-indan-propionsäure-(5) erhaltenen ätherischen Filtrat wird der Äther abdestilliert. Es bleiben 4,5 g Substanz zurück, die mit 50 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff aufgeköcht werden. Man filtriert heiss von dem ungelöst gebliebenen 0,5 g m-Phenylen-dipropionsäure ab. Aus dem Tetrachlorkohlenstoff krystallisieren beim Erkalten 3,5 g weisse Prismen vom Smp. 102–103°. Aus der Mutterlauge können weitere 0,5 g weniger reines Produkt gewonnen werden.

4,218 mg Subst. gaben 10,883 mg CO<sub>2</sub> und 2,285 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 70,56 H 5,92%  
Gef. „ 70,41 „ 6,06%

Methylester. 0,5 g Säure wird in 25 cm<sup>3</sup> Äther gelöst und bis zur dauernden Gelbfärbung mit ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Man lässt 4 Stunden stehen, schüttelt mit Hydrogencarbonatlösung aus und destilliert den Äther ab. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus je 4 cm<sup>3</sup> Petroläther erhält man weisse Prismen vom Smp. 57–58°.

3,811 mg Subst. gaben 9,952 mg CO<sub>2</sub> und 2,195 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 71,54 H 6,47%  
Gef. „ 71,31 „ 6,44%

#### Oxydation zu Hemimellithsäure.

1 g 1-Oxo-indan-propionsäure-(7) wurde mit 20 cm<sup>3</sup> konz. Salpetersäure + 1 cm<sup>3</sup> Wasser im Bombenrohr 6 Stunden auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurden 5 cm<sup>3</sup> Wasser zugesetzt und auf dem Wasserbad auf 5 cm<sup>3</sup> eingedampft. Die beim Erkalten auskrystallisierte Hemimellithsäure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 188–189°. Ein Mischschmelzpunkt ergab keine Erniedrigung.

#### 1-Oxy-indan-propionsäure-(5) (VI).

8 g 1-Oxo-indan-propionsäure-(5) werden in 50 cm<sup>3</sup> Wasser + 5 cm<sup>3</sup> konz. Natronlauge gelöst und mit *Raney*-Nickel hydriert. In 80 Minuten wird die berechnete Menge Wasserstoff (880 cm<sup>3</sup>) aufgenommen. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung zeigt eine schwach blau-violette Fluoreszenz. Man kühlt auf –3° und versetzt langsam unter intensivem Rühren mit 2-n. Salzsäure bis zur schwach alkalischen Reaktion, wonach durch langsames Zutropfen von 0,5-n. Salzsäure ein weisser Niederschlag der 1-Oxy-indan-propionsäure-(5) ausgefällt wird, deren Schmelzpunkt nach Trocknen auf Ton zwischen 110 und 120° liegt. Die Ausbeute beträgt 75 bis 80% der Theorie.

#### Inden-propionsäure-(5) (VII).

3,5 g rohe 1-Oxy-indan-propionsäure-(5) werden im Vakuum destilliert. Bei 120°<sub>14</sub> mm spaltet sie Wasser ab und bei 190–193°<sub>14</sub> mm destilliert Indenpropionsäure-(5) als farb-

loses Öl über, das beim Erkalten zu einer kompakten Krystallmasse erstarrt. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Methanol-Wasser (1:4) liegt der Schmelzpunkt bei 100 bis 101°. Ausbeute: 80% der Theorie.

3,596 mg Subst. gaben 10,190 mg CO<sub>2</sub> und 2,202 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C	76,57	H	6,43%
	Gef. „	76,57	„	6,43%

#### Indan-propionsäure-(5) (VIII).

0,5 g Inden-propionsäure-(5) werden in 30 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Natronlauge gelöst und mit Raney-Nickel bei 60° hydriert. Die berechnete Menge Wasserstoff (59 cm<sup>3</sup>) wird in 2 Stunden aufgenommen. Die Säure wird aus der vom Katalysator abfiltrierten Lösung durch 2-n. Salzsäure gefällt. Man stellt 2 Stunden in den Kühlschrank, saugt ab und krystallisiert aus 20-proz. Alkohol um. Smp. 80–81°. Ausbeute: 90% der Theorie.

3,868 mg Subst. gaben 10,733 mg CO<sub>2</sub> und 2,586 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C	75,76	H	7,42%
	Gef. „	75,72	„	7,48%

#### Dichlorid der $\alpha$ -Cumidinsäure.

50 g  $\alpha$ -Cumidinsäure<sup>1)</sup> werden mit 100 g Thionylchlorid 6 Stunden zum Sieden erhitzt, worauf das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert wird. Das Säurechlorid geht bei der anschließenden Destillation im Vakuum bei 164–166°<sub>14 mm</sub> über und erstarrt beim Erkalten zu einer kompakten weissen Krystallmasse, deren Schmelzpunkt bei 81–82° liegt, was den Angaben *H. de Diesbach's* und *G. Zurbriggen's* entspricht<sup>2)</sup>.

#### 1,3-Bis-(dibrommethyl)-benzol-4,6-dicarbonsäure-dibromid.

Die Bromierung von  $\alpha$ -Cumidinsäure-dichlorid wurde nach den Angaben *H. de Diesbach's* und *G. Zurbriggen's*<sup>2)</sup> vorgenommen. Durch Belichtung mit einer 1000-Watt-Lampe, Verwendung frisch destillierten Säurechlorids und raschem Einblasen des Bromdampfs in dessen Schmelze zu Beginn der Reaktion gelingt es, in 5 Stunden die Aufnahme der theoretischen Menge Brom (12,5 g) zu erreichen, wobei die Schmelze klar bleibt. Die Ausbeute an krystallbenzol freiem Produkt beträgt 78% der Theorie. Smp. 102–104°<sup>2)</sup>.

#### 1,3-Dialdehydo-benzol-4,6-dicarbonsäure (IX).

Die Verseifung des 1,3-Bis-(dibrommethyl)-benzol-4,6-dicarbonsäure-dibromids nach der Vorschrift von *H. de Diesbach* und *G. Zurbriggen*<sup>2)</sup> lieferte uns die Aldehydo-Säure (IX) als schwach gelbliche Prismen vom Smp. 246–247°.

#### Benzol-1,3-di( $\beta$ -oxypropionsäure)-4,6-dicarbonsäure-dilacton (X).

3,7 g 1,3-Dialdehydo-benzol-4,6-dicarbonsäure werden mit 6 g Malonsäure verrieben und in 10 cm<sup>3</sup> trockenes Pyridin eingetragen. Man erwärmt 2 Stunden auf 60° und weitere 6 Stunden auf 98°, wobei der grösste Teil unter Decarboxylierung in Lösung geht. Die Reaktionsmasse wird nach dem Erkalten in 40 cm<sup>3</sup> Wasser + 15 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure eingetragen und 15 Stunden bei 5° stehen gelassen. Der krystalline Niederschlag wird abgesaugt und solange mit 120 cm<sup>3</sup> 0,5-n. Schwefelsäure gekocht, bis alles in Lösung gegangen ist. Bei eintägigem Stehen im Kühlschrank krystallisiert das Dilacton in schwach gelblichen Prismen, die bei 227–228° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 67% der Theorie.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus Alkohol umkrystallisiert.

4,141 mg Subst. gaben 8,276 mg CO<sub>2</sub> und 1,371 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>8</sub>	Ber. C	54,88	H	3,29%
	Gef. „	54,55	„	3,56%

<sup>1)</sup> *H. de Diesbach*, *Helv.* **6**, 540 (1923).

<sup>2)</sup> *Helv.* **8**, 553 (1925).

## Benzol-1,3-diacrylsäure-4,6-dicarbonsäure (XI).

5 g Dilacton der Benzol-1,3-di-( $\beta$ -oxypropionsäure)-4,6-dicarbonsäure werden mit 12 cm<sup>3</sup> konz. Natronlauge zur Trockne eingedampft, wobei die Temperatur 150° nicht übersteigen darf. Die feste Masse wird in 50 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und filtriert. Diese Lösung kann direkt zur Hydrierung verwendet werden. Die freie Säure erhält man durch tropfenweises Ansäuern mit Essigsäure. Durch Absaugen des Niederschlages und Umkrystallisieren aus Wasser erhält man weisse Prismen, die bei 272–275° schmelzen. Die Säure lagert sich in kurzer Zeit wieder ins Dilacton der Benzol-1,3-di-( $\beta$ -oxypropionsäure)-4,6-dicarbonsäure um.

## Benzol-1,3-dipropionsäure-4,6-dicarbonsäure (XII).

Die aus 5 g Dilacton (X) hergestellte rohe Lösung des Natriumsalzes der Benzol-1,3-diacrylsäure-4,6-dicarbonsäure wird mit 50 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt und bei 60° mit *Raney*-Nickel hydriert, wobei die berechnete Menge Wasserstoff (740 cm<sup>3</sup>) in 4 Stunden aufgenommen wird. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wird mit konz. Salzsäure angesäuert, worauf die Säure in weissen schillernden Blättchen auskrystallisiert. Nach Umkrystallisieren aus wenig Alkohol liegt der Schmelzpunkt bei 254–255°. Die Ausbeute beträgt 90% der Theorie.

3,807 mg Subst. gaben 7,587 mg CO<sub>2</sub> und 1,708 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub>	Ber. C	54,20	H	4,55%
	Gef. „	54,39	„	5,02%

Tetra-methylester (XIII). 2,5 g Benzol-1,3-dipropionsäure-4,6-dicarbonsäure werden in 20 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst, bis zur dauernden Gelbfärbung mit ätherischer Diazomethanolösung versetzt und zwei Stunden stehen gelassen. Nach Abdestillieren des Äthers und des Methanols bleibt der Ester als schwach gelbes Öl zurück, das beim Reiben krystallisiert. Nach Umkrystallisieren aus wenig Alkohol erhält man feine weisse Nadelchen die bei 81° schmelzen.

3,800 mg Subst. gaben 8,221 mg CO<sub>2</sub> und 2,156 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub>	Ber. C	59,01	H	6,05%
	Gef. „	59,04	„	6,35%

## 1,6-Dioxo-lin.-dicyclopenteno-benzol-2,5-dicarbonsäure-dimethylester (XIV).

1,4 g Kalium und 0,6 g Natrium werden unter siedendem Toluol zusammengesmolzen. Die Legierung wird durch intensives Rühren fein zerteilt. Nach Abkühlen auf 60° werden 3 g Tetramethylester (XIII) zugesetzt, die sich sofort lösen. Nach Zugabe eines Tropfens Methanol lässt man zwei Stunden bei 65° intensiv weiter rühren, wobei sich ein grauer Niederschlag bildet. Ein kleiner Teil der Kalium-Natrium-Legierung bleibt unverändert und wird nach Beendigung der Reaktion durch vorsichtige Zugabe von Methanol zersetzt. Darauf wird die Reaktionsmasse in 2-n. Salzsäure eingetragen und gut durchgerührt. Man saugt ab und erhält 1,2 g schon ziemlich reines Produkt. Die zur Zersetzung verwendete Salzsäure wird vom Toluol abgetrennt und dreimal mit je 30 cm<sup>3</sup> Chloroform ausgeschüttelt. Die mit dem Toluol vereinigten Chloroformauszüge werden mit Hydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt und getrocknet. Nach Abdestillieren des Chloroforms und des Toluols im Vakuum bleiben 0,3 g Substanz zurück, die mit 5 cm<sup>3</sup> Äther versetzt und abfiltriert werden. Die Gesamtausbeute beträgt somit 1,5 g (60% der Theorie). Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol schmilzt die Substanz bei 152–154°, wird beim Weitererhitzen wieder fest und schmilzt erneut bei 179–181°. Lässt man sie ein paar Tage stehen, so kann sie besser aus Alkohol umkrystallisiert werden und man erhält weisse Prismen, die bei 180–182° schmelzen. Die alkoholische Lösung

des frisch hergestellten Esters gibt mit Eisen(III)-chlorid eine intensiv blau-violette Färbung.

4,001 mg Subst. gaben 9,217 mg CO<sub>2</sub> und 1,675 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	Ber. C	63,57	H	4,67%
	Gef. „	62,87	„	4,69%

#### 1, 6-Dioxo-lin.-dicyclopenteno-benzol (XV).

1 g 1,6-Dioxo-lin.-dicyclopenteno-benzol-2,5-dicarbonensäure-dimethylester wird in 20 cm<sup>3</sup> Wasser und 5 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure 2 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei der grössere Teil in Lösung geht. Nach Abkühlen auf 4° saugt man ab und krystallisiert das Rohprodukt aus viel Wasser um. So erhält man das Diketon in Form weisser zugespitzter Blättchen, die bei 245—246° schmelzen (unter Zersetzung). Die Ausbeute beträgt 0,48 g (78% der Theorie).

3,942 mg Subst. gaben 11,181 mg CO<sub>2</sub> und 2,010 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C	77,40	H	5,41%
	Gef. „	77,41	„	5,71%

Mono-kaliumsalz. Eine heisse alkoholische Lösung des Diketons wird tropfenweise mit heisser methylalkoholischer Kalilauge versetzt. Man saugt ab und wäscht mit Alkohol und Wasser wiederholt aus. Das so erhaltene leicht graue Pulver zersetzt sich bei 300° ohne zu schmelzen.

Zur Analyse gelangte ein Produkt, das mehrfach mit Alkohol aufgeköcht und gewaschen und bei 120° getrocknet worden war. Die Verbrennung wurde unter Zusatz von Dichromat ausgeführt.

4,101 mg Subst. gaben 9,700 mg CO<sub>2</sub> und 1,878 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> K	Ber. C	64,31	H	4,51%
	Gef. „	64,49	„	4,59%

Di-phenylhydrazon. Zu einer auf 60° erwärmten Lösung des Diketons in Alkohol gibt man einen Überschuss an Phenylhydrazin und erhitzt 2 Stunden zum Sieden. Man kühlt auf -14° und saugt ab. Durch Umkrystallisieren aus viel Alkohol erhält man das Di-phenylhydrazon als gelbe Nadelchen, die bei 213—215° unter Zersetzung schmelzen.

1,965 mg Subst. gaben 5,508 mg CO<sub>2</sub> und 1,022 mg H<sub>2</sub>O

1,891 mg Subst. gaben 0,261 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 743 mm)

C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub>	Ber. C	78,66	H	6,05	N	15,29%
	Gef. „	78,06	„	5,82	„	15,77%

Die Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium unseres Instituts ausgeführt.

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.