

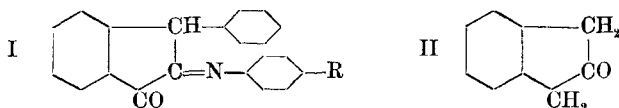
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

## Anile cyclischer Diketone

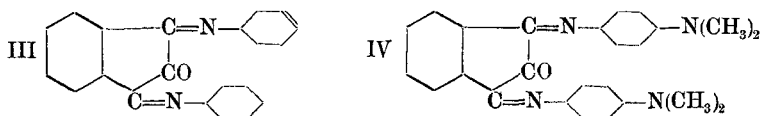
Von Paul Pfeiffer und Thusnelda Hesse

(Eingegangen am 15. März 1941)

Im Anschluß an die Arbeiten<sup>1)</sup> über die Autoxydation von Anilen des Typus I soll über die Darstellung einiger verwandter Anile berichtet werden.



Das Indanon-(2) von der Formel II, welches in farblosen Nadeln vom Schmp. 60—61° kristallisiert, läßt sich leicht mit Nitrosobenzol kondensieren. Es entstehen hierbei zwei Verbindungen, von denen nur das normale Umsatzprodukt III



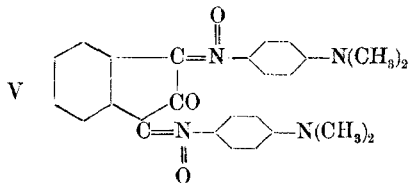
in kristallisierter Form erhalten werden konnte. Es bildet fast undurchsichtige Krystalle mit grünem Oberflächenglanz, die bei 204° schmelzen.

Die Einwirkung von p-Nitrosodimethylanilin auf Indanon-(2) ist bereits von S. Ruhemann<sup>2)</sup> untersucht worden. Er schreibt der von ihm erhaltenen Verbindung, die er aber nicht analysiert hat, die Konstitutionsformel IV zu, da er bei der Hydrolyse Triketo-hydrinden-hydrat erhielt. Wie aber die Analysen zeigen, enthält die Verbindung, die dunkelviolette Krystalle

<sup>1)</sup> P. Pfeiffer u. H. de Waal, Liebigs Ann. Chem. **320**, 185 (1935); P. Pfeiffer u. E. Milz, J. prakt. Chem. [2] **150**, 133 (1938).

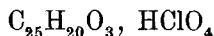
<sup>2)</sup> J. chem. Soc. (London) **99**, 797 (1911).

vom Schmp. 228° (unter Zersetzung) bildet, pro Molekül 2 Atome Sauerstoff mehr als der Ruhemannschen Formel entspricht. Es kommt ihr die Konstitutionsformel V zu, welche die Hydrolyse zum Triketohydrinden-hydrat ja ebenfalls leicht erklärt.



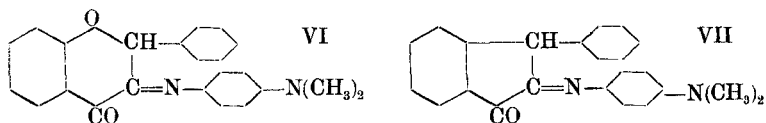
Die Bildung von Iminoxyden bei der Kondensation von Ketonen mit Nitrosokörpern ist in der letzten Zeit mehrfach beobachtet worden.

Mit Anisaldehyd geht das Indanon-(2) ganz normal in den Dianisalkörper vom Schmp. 165° (gelbe Nadeln) über, dessen tiefschwarzes Perchlorat die Zusammensetzung



besitzt.

Daß auch das Flavanon glatt mit Nitrosodimethylanilin reagiert, war zu erwarten. Das Kondensationsprodukt, das in einer orangeroten Form vom Schmp. 149° und einer dunkelroten Form vom Schmp. 153° auftritt, besitzt die Formel VI. Im Gegensatz zu dem konstitutionell nahverwandten Indanonkörper VII, der in Lösung spielend leicht durch den Luft-



sauerstoff oxydiert wird<sup>1)</sup>, ist der Flavanonkörper durchaus stabil gegen den Luftsauerstoff.

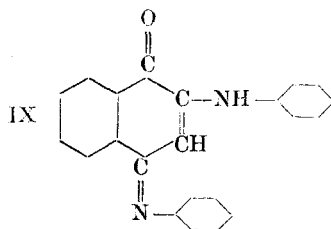
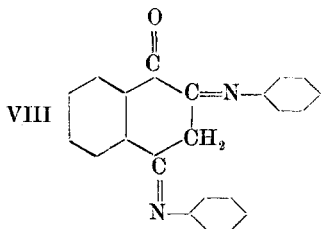
Über die Reaktion des  $\alpha$ -Tetralons mit Nitrosobenzol hat bereits P. Friedländer<sup>2)</sup> berichtet. Es entsteht der Dianilkörper VIII, der in tautomerer Schreibweise auch als Anilino-naphthochinon-monanil IX formuliert werden kann. Er ist identisch mit der von H. Euler<sup>3)</sup> aus  $\alpha$ -Naphthol und

<sup>1)</sup> Vgl. P. Pfeiffer u. H. de Waal, a. a. O.

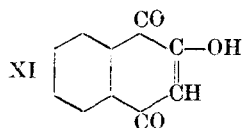
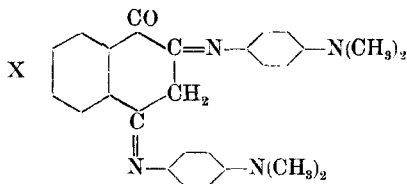
<sup>2)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 640 (1924).

<sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 1042 (1906).

Nitrosobenzol erhaltenen Verbindung. Bei der Hydrolyse des Anilino-anils entsteht nach Euler Anilino- $\alpha$ -naphthochinon.



Als wir p-Nitrosodimethylanilin auf Tetralon zur Einwirkung brachten, erhielten wir das Kondensationsprodukt X (tief dunkelviolette Nadeln vom Schmp. 217°), welches sich durch Kochen mit verd. Schwefelsäure leicht in das Oxynaphthochinon XI (gelbbraune Krystalle vom Schmp. 188–190°) überführen ließ.



## Versuche

### a) Kondensationsprodukte des Indanons-(2)

Zur Darstellung des Indanons-(2) wird Inden, in Anlehnung an eine Vorschrift von L. S. Walters<sup>1)</sup> zunächst in sein Bromhydrin übergeführt. Man verfährt zweckmäßig folgendermaßen: Man emulgiert 50 g frisch destilliertes Inden in 1,5 Liter Wasser und läßt langsam unter gutem Umrühren eine Lösung von 68 g (22 ccm) Brom in wäßriger Bromkaliumlösung (103 g KBr in 1,5 Liter Wasser) zufließen. Versuchsdauer etwa 6 Stunden. Die Reaktionsflüssigkeit soll stets fast farblos sein. Dann saugt man den Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus Benzol um. Feine, farblose Nadeln vom Schmp. 128–131°. Ausbeute 92% d. Th.

Das Bromhydrin wird nun etwa 2 Stunden lang mit stark 1 Mol alkoholischer Kalilauge gekocht; dann wird der Alkohol abdestilliert, der Rückstand 10–15 Minuten lang mit 20%iger

<sup>1)</sup> C. 1927, II, 69.

Schwefelsäure zum Sieden erhitzt und das Indanon mit Wasserdampf übergetrieben. Umkrystallisieren aus Alkohol oder Äther. Farblose Nadeln vom Schmp. 60—61°. Nach einigen Tagen beginnt die Substanz zu verharzen.

### Indanon und Nitrosobenzol

Bei der Kondensation von Indanon-(2) mit Nitrosobenzol entstehen 2 Verbindungen, eine rote und eine „grüne“, deren Mengenverhältnis von den Reaktionsbedingungen abhängt. Da die rote Verbindung nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, so haben wir uns darauf beschränkt, die „grüne“ näher zu untersuchen. Zu ihrer Darstellung löst man 0,5 g Indanon und 0,82 g Nitrosobenzol bei 60° in 20 ccm Alkohol und gibt 3 Tropfen einer Lösung von 0,2 g Natrium in 5 ccm Alkohol hinzu. Die Temperatur steigt dann auf etwa 80°, wobei sich in der Hauptsache die „grüne“ Verbindung bildet. Sie wird aus Alkohol umkrystallisiert. Fast undurchsichtige Krystalle mit grünem Oberflächenglanz, die bei 204° schmelzen. Gut löslich mit olivgrüner Farbe in Benzol, schwer löslich mit grüner Farbe in Ligroin. Alkohol löst mit roter, Chloroform mit dunkelroter, Aceton mit dunkel braunroter, Pyridin mit tief weinroter Farbe.

5,175 mg Subst.: 15,380 mg CO<sub>2</sub> und 2,130 mg H<sub>2</sub>O. — 3,038 mg Subst.: 0,241 ccm N (22,5°, 758 mm).

C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> ON <sub>2</sub>	Ber.	C 81,28	H 4,52	N 9,03
	Gef.	„ 81,04	„ 4,61	„ 9,14

### Indanon und Nitrosodimethylanilin

Man gibt zu einer alkoholischen Lösung von 1 g Indanon und 2,5 p-Nitrosodimethylanilin etwa 1 ccm 10%-iger Natronlauge. Es tritt sofort ein Farbenumschlag nach tief Dunkelrot ein. Nach längerem Stehen scheidet sich das Reaktionsprodukt krystallinisch ab. Aus Benzol umkrystallisiert: Dunkelviolette Krystalle, die bei 228° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Tetralin, löslich in Benzol und Alkohol.

4,528 mg Subst.: 11,670 mg CO<sub>2</sub> und 2,340 mg H<sub>2</sub>O. — 3,050 mg Subst.: 0,351 ccm N (23°, 758 mm).

C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Ber.	C 70,09	H 5,61	N 13,09
	Gef.	„ 70,29	„ 5,78	„ 13,23

### Indanon und Anisaldehyd

Man gibt zu einer alkoholischen Lösung von 0,5 g Indanon und 1 g Anisaldehyd 3 Tropfen einer Natriumäthylatlösung (hergestellt aus 0,2 g Natrium und 5 ccm Alkohol) und läßt das Gemisch verdunsten. Es hinterbleibt ein gelbes Öl, das nach mehreren Wochen weitgehend krystallinisch erstarrt. Man preßt auf Ton ab, wäscht mit wenig Alkohol und krystallisiert aus Alkohol um. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 165°, die sich leicht in Benzol, Pyridin und Chloroform lösen.

5,267 mg Subst.: 15,695 mg CO<sub>2</sub> und 2,690 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 81,51 H 5,44 Gef. C 81,26 H 5,72

Der Anisalkörper gibt in Eisessiglösung mit 70%-iger wäßriger Überchlorsäure ein tiefschwarzes Perchlorat, das sehr feuchtigkeitsempfindlich ist und sich an der Luft schnell zersetzt. Wasser spaltet die Verbindung sofort in die Komponenten; die freigewordene Überchlorsäure läßt sich mit n/100-Natronlauge titrieren.

0,0492, 0,0245 mg Subst. verbrauchten 10,1, 4,7 ccm n/100-NaOH.

C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> Ber. HClO<sub>4</sub> 21,6 Gef. HClO<sub>4</sub> 20,4, 20,2

#### b) Kondensationsprodukt des Flavanons

Man gibt zu einer alkoholischen Lösung von 1 g Flavanon und 0,67 g p-Nitrosodimethylanilin 2 ccm einer 10%-igen Natronlauge. Aus dem braunen Reaktionsgemisch krystallisiert nach einiger Zeit ein orangerotes Produkt aus. Aus einer konz. Ligroinlösung des Rohprodukts erhält man beim schnellen Abkühlen die Verbindung in feinen orangeroten Nadeln vom Schmp. 149,5°. Aus der Lösung dieser Nadeln in Alkohol oder viel Ligroin krystallisieren beim langsamen Abkühlen dunkelrote Krystalle aus, die bei 153° schmelzen. Zur Analyse trocknen i. V. bei 100°.

Orangerote Form.

4,983 mg Subst.: 14,175 mg CO<sub>2</sub> und 2,540 mg H<sub>2</sub>O. — 5,242 mg Subst.: 0,354 ccm N (20°, 755,5 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 77,54 H 5,62 N 7,86  
 Gef. „ 77,58 „ 5,70 „ 7,89

**Dunkelrote Form.**

5,369 mg Subst.: 15,250 mg CO<sub>2</sub> und 2,770 mg H<sub>2</sub>O. — 6,322 mg Subst.: 0,434 ccm N (21,5°, 760 mm).

C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 77,54	H 5,62	N 7,86
	Gef. „ 77,45	„ 5,77	„ 7,96

**e) Kondensationsprodukt des  $\alpha$ -Tetralons**

Man gibt zu der alkoholischen Lösung von 1 g  $\alpha$ -Tetralon und 2,05 g p-Nitrosodimethylanilin etwa 1 ccm 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ige Natronlauge. Nach einigem Stehen scheiden sich tieffarbige Krystalle ab, die aus Ligroin, dem etwas Benzol zugesetzt ist, umkrystallisiert werden. Tief dunkelviolette Nadelchen, die leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Dioxan, leicht löslich in Benzol und Aceton, schwer löslich in Alkohol und Ligroin sind. Schmelzpunkt 217°.

4,655 mg Subst.: 13,000 mg CO<sub>2</sub> und 2,680 mg H<sub>2</sub>O. — 3,624 mg Subst.: 0,435 ccm N (24°, 759 mm).

C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> ON <sub>4</sub>	Ber. C 76,10	H 6,34	N 13,66
	Gef. „ 76,37	„ 6,44	„ 13,77

Kocht man die Verbindung mehrere Stunden lang mit verd. Schwefelsäure und läßt erkalten, so scheidet sich ein dunkelbrauner Niederschlag ab, der aus Benzol umkrystallisiert wird. Gelbbraune Krystalle vom Schmp. 188—190°, die stickstofffrei sind. Es liegt das 2-Oxy- $\alpha$ -naphthochinon vor, dessen Schmelzpunkt zu 190° angegeben wird. Entsprechend einer Angabe von Graebe über das Verhalten des 2-Oxy- $\alpha$ -naphthochinons läßt sich unser Spaltprodukt in ein in roten Nadeln krystallisierendes Silbersalz überführen.

4,791 mg Subst.: 12,145 mg CO<sub>2</sub> und 1,570 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	Ber. C 68,97	H 3,45	Gef. C 69,14	H 3,67
---	--------------	--------	--------------	--------