Ueber Condensationsproducte des o-Phtalaldehyds;

von *Johannes Thiele* und *Josef Schneider*.

[Zweite Mittheilung.]

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingelaufen am 16. August 1909.)

Theoretischer Theil.

Wie in der ersten Mittheilung¹⁾ angegeben, condensirt sich o-Phtalaldehyd mit Aceton und Acetophenon zu Acetyl- und Benzoylhydrindon. Die gleiche Condensirbarkeit fanden wir bei der Brenztraubensäure, sie liefert glatt *Hydrindonoxalsäure*, die sich als β -Diketon leicht in Hydrindon und Oxalsäure spalten und aus den Spaltstücken wieder aufbauen liess:

Durch Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure geht die Hydrindonoxalsäure in ein lactonartiges Acetat über, vielleicht von der Formel

Ein solcher Körper wäre ein Analogon der Acetyl-lävulinsäure.

¹⁾ Diese Annalen **347**, 112 (1906).

Bei allen Condensationen von Methylketonen mit Phtalaldehyd zu Hydrindonen wurde die Entstehung eines gelben in Alkali unlöslichen Körpers beobachtet.²⁾ Man kann denselben leicht durch Condensation von Phtalaldehyd mit Hydrindon darstellen, er zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem Fluorenon, bildet ein *Hydrazon*, er ist also als das bisher unbekannte *o-Phenylen-β,β-naphtylenketon*³⁾ (*Isochrysoketon*⁴⁾) anzusehen.

Seine Bildung aus Phtalaldehyd und Methylketonen erklärt sich daraus, dass die zuerst entstandenen Acylhydrindone durch das Alkali theilweise in Hydrindon und Säure gespalten werden.

Acetondicarbonsäureester condensirt sich ebenfalls sehr leicht mit Phtalaldehyd. Da hier kein Methyl vorhanden ist, kann kein Hydrindonderivat entstehen, es bildet sich vielmehr recht glatt ein *siebengliedriges Ringketon*, der Diäthylester der *Benzocykloheptadiënondicarbonsäure*

Die freie Säure ist daraus leicht durch Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure zu erhalten. Sie ist für eine β -Ketonsäure auffallend beständig. Beim Erhitzen verliert sie 1 Mol. Kohlendioxyd und geht in die ebenfalls recht beständige *Benzocykloheptadiënnoncarbonsäure*⁵⁾

²⁾ Vergl. Diese Annalen **347**, 118 (1906).

³⁾ Herr Wanscheidt hat dieses Keton näher untersucht. Ueber die Resultate soll demnächst berichtet werden.

⁴⁾ Vergl. Graebe u. Gnehm, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2746 (1902); Stobbe, ebenda **40**, 3383 (1907).

⁵⁾ Herr Dr. Weitz hat durch nochmalige Abspaltung von Kohlensäure daraus das *Benzoheptadiën* selbst erhalten. Es soll

über. Dieselbe entsteht auch direct aus dem Ester der Dicarbonsäure durch alkalische Verseifung.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin liefert der Ester der Dicarbonsäure kein Hydrazon, sondern es findet, wie das bei ungesättigten Ketonen öfters beobachtet ist, Addition des Phenylhydrazins an eine Aethylenbindung statt.

Bei der Einwirkung von *Anilin* auf *Phtalaldehyd* entstehen wieder fünfgliedrige Ringe. Man erhält je nach den Mengenverhältnissen entweder das schon von Hessert⁶⁾ und Racine⁷⁾ beschriebene *Phenylphtalimidin* oder das *Phenylphtalimidinanil*.

Phenylphtalimidin

Phenylphtalimidinanil

Experimenteller Theil.

Hydrindonoxalsäure,

Zu einer Suspension von 12 g Phtalaldehyd in $\frac{3}{4}$ Liter Wasser setzt man 8 g Brenztraubensäure und

darüber, sowie über Condensationsproducte von Phtalaldehyd mit anderen Ketonen (Diäthylketon, Methylketon u. s. w.) demnächst berichtet werden.

⁶⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 10, 1450 (1877); diese Annalen 239, 87 (1887).

⁷⁾ Diese Annalen 247, 306 (1888).

dann bei etwa 5° allmählich 85 ccm Natronlauge von 10 pC. Beim Schütteln auf der Maschine geht der Aldehyd zunächst in Lösung und allmählich scheiden sich aus der braungelben Flüssigkeit gelbgrüne Flocken des *Phenyl- β,β -naphhtylenketons* ab. Nach 6 Stunden ist der Aldehyd verschwunden, man lässt noch einige Stunden stehen, filtrirt dann das ausgeschiedene Ringketon ab (7,6 g) und äthert mehrmals aus. Der Aether nimmt noch 0,4 g Ringketon auf, das durch Dampfdestillation von etwas Phtalaldehyd und Hydrindon befreit wird.

Die alkalische, jetzt fast farblose Lösung wird unter Zusatz von Eis im Scheidetrichter mit 350 ccm Aether und dann mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt. Die als schleimiger heller Niederschlag ausfallende *Hydrindonoxalsäure* geht nur schwer und bei starkem Schütteln in den Aether. Man schüttelt noch einige Male mit Aether aus — bei grösseren Mengen arbeitet man zweckmässig mit dem Extractionsapparate — kocht die Aetherauszüge nach dem Trocknen eine halbe Stunde mit Thierkohle und destillirt ab. Die als rothbraunes Pulver hinterbleibende Säure (7,2 g) wird aus Aceton in seideglänzenden schwach gelben Nadeln vom Schmelzp. 211—212° erhalten.

0,1268 g gaben 0,3020 CO₂ und 0,0471 Wasser.

	Ber. für C ₁₁ H ₈ O ₄	Gef.
C	64,71	64,96
H	3,92	4,12

Die Säure löst sich leicht in Alkalien, nicht in Wasser, schwer in Aether und Benzol, leicht in Alkohol, Aceton, Essigester. Mit Eisenchlorid giebt sie in Aceton oder Alkohl eine rothe Färbung.

Versuche, Phtalaldehyd mit 2 Mol. Brenztraubensäure durch Natronlauge zu condensiren, ergaben die gleiche Säure, aber in sehr unreinem Zustande.

Methylester. 3 g Säure in 20 ccm Holzgeist werden mit einem Tropfen conc. Schwefelsäure 6 Stunden gekocht. Aus der zur Hälfte abdestillirten Flüssigkeit

scheidet sich der Ester beim Erkalten in langen, weissen Nadeln (3,1 g) aus, die aus Holzgeist umkrystallisirt werden. Schmelzp. 99,5°.

0,3112 g gaben 0,7515 CO₂ und 0,1303 Wasser.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₀ O ₄	Gef.
C	66,05	65,86
H	4,58	4,65

Der Ester löst sich in verdünnter Natronlauge, Ammoniak und Sodalösung auf und fällt mit Säure in feinen Nadelchen wieder aus. Er ist leicht löslich in Aether und Alkohol und giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung.

Durch vorsichtige Verseifung mit methylalkoholischem Kali in alkoholischer Lösung wird die Hydrindonoxalsäure vom Schmelzp. 212° wiedergewonnen.

Spaltung der Hydrindonoxalsäure. Die Säure wird durch überschüssige Natronlauge und Brom leicht in *Dibromhydrindon* und Oxalsäure gespalten. Ersteres (Schmelzp. 132°) zeigte die bekannten Reactionen⁸⁾ und war identisch mit einem direct aus Hydrindon dargestellten Präparat.

0,2114 g gaben 0,2886 CO₂ und 0,0402 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₆ OBr ₂	Gef.
C	37,25	37,23
H	2,07	2,11

Durch Kochen mit Natronlauge entsteht aus der Hydrindonoxalsäure *Hydrindon* und Oxalsäure. 3 g Säure werden in überschüssiger verdünnter Natronlauge gelöst, auf ½ Liter verdünnt und mit Dampf destillirt, wobei das Hydrindon allmählich übergeht. Im Kolbeninhalt ist reichlich Oxalsäure nachweisbar. Das Destillat, etwa 1 Liter, hält einen Theil des Hydrindons gelöst; man sättigt es mit Natriumsulfat und äthert aus. Der Aether hinterlässt 1,6 g rohes Hydrindon, das aus Petroläther in

⁸⁾ Hausmann, Ber. d. d. chem. Ges. 22, 2018 (1889); Kipping, Soc. 65, 500.

schönen weissen Krystallen vom Schmelzpt. $40,5^{\circ}$ erhalten wird.⁹⁾

0,3144 g gaben 0,9399 CO_2 und 0,1726 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$	Gef.
C	81,81	81,53
H	6,06	6,09

Hydrindonoxalsäure aus Hydrindon und Oxalester.

0,6 g α -Hydrindon und 0,7 g Oxalsäuremethylester werden in 20 ccm Methylalkohol gelöst und mit 10 ccm methylalkoholischem Kali von 30 pC. versetzt. Nach 2 Tagen hat sich ein weisser Krystallbrei abgeschieden, der filtrirt und in 50 ccm Wasser gelöst wird. Die beim Ansäuern ausfallende Säure wird in Aether aufgenommen und aus Aceton umkrystallisirt. Sie erweist sich durch Schmelzpunkt, Mischprobe und Reactionen als Hydrindonoxalsäure. Ihr Methylester schmilzt bei $99,5^{\circ}$, wie oben angegeben (Mischprobe).

Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Hydrindonoxalsäure.

2 g Säure in 10 ccm Essigsäureanhydrid werden mit einem Tropfen Schwefelsäure 6 Stunden stehen gelassen. Nach 6 Stunden verdünnt man mit 50 ccm Aether und schüttelt heftig mit 80 ccm allmählich zugegebenen Wassers bis zur Zersetzung des Anhydrids. Der mehrmals mit Wasser gewaschene und getrocknete Aether hinterlässt das Reactionsproduct als gelblichweisse Masse. Aus absolutem Alkohol werden farblose Krystalle vom Schmelzpt. $149\text{--}150^{\circ}$ (Zersetzung und Röthung) erhalten.

0,2048 g gaben 0,4708 CO_2 und 0,0724 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6$	Gef.
C	62,50	62,69
H	4,16	3,92

Der Körper ist löslich in Benzol und Alkohol, schwer in Petroläther, nicht und Wasser in kaltem verdünntem

⁹⁾ Hausmann und Kipping, a. a. O.

Alkali. Durch Kochen mit verdünnter Essigsäure oder Alkalien wird Hydrindonoxalsäure rückgebildet.

Ueber die Constitution vergl. den theoretischen Theil.

o-Phenylen- β,β -naphtylenketon,

2 g α -Hydrindon und 2 g *o*-Phtalaldehyd werden in 5 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit fünf Tropfen conc. methylalkoholischem Kali versetzt, wobei deutliche Erwärmung eintritt. Nach 5 Stunden fällt man mit 100 ccm Wasser, lässt zur völligen Abscheidung noch einige Stunden stehen und wäscht das ausgefallene Ringketon gründlich mit Wasser. Ausbeute 3,1 g. Aus absolutem Alkohol erhält man es in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 152°.

0,1773 g gaben 0,5750 CO₂ und 0,0729 H₂O.

0,3563 g „ in 17,4 Benzol 0,23° Siedepunktserhöhung.

	Ber. für C ₁₇ H ₁₀ O	Gef.
C	88,69	88,45
H	4,35	4,56
M	230,00	237,00

Dasselbe Keton entsteht auch stets als alkali-unlöslicher Niederschlag, wenn Methylketone mit Phtalaldehyd condensirt werden,¹⁰⁾ besonders reichlich bildet er sich bei der Darstellung der Hydrindonoxalsäure (s. oben).

Phenylennaphtylenketon ist leicht löslich in Benzol, Alkohol, Essigester und Aether, es addirt kein Brom und wird von Permanganat und Soda nicht verändert, von conc. Schwefelsäure wird es mit dunkler Farbe gelöst.

Durch Kochen mit Zinkstaub und Alkohol geht es in eine farblose Substanz über, vermuthlich den zu-

¹⁰⁾ Diese Annalen 347, 112 (1906).

gehörigen Alkohol, die sich wie der Chrysofluorenalkohol¹¹⁾ in conc. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe löst.

Hydrazon, $C_{17}H_{10}:NNH.C_6H_5$. 1 g Keton, 1 g Phenylhydrazin und 10 ccm Eisessig werden einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Die nach 12 Stunden ausgeschiedenen gelben Krystalle sind nach dem Waschen mit Alkohol analysenrein, der Schmelzp. 174^0 wird auch durch Krystallisation aus Benzol nicht verändert. Die Substanz zersetzt sich beim Aufbewahren, auch beim Umkrystallisieren aus Alkohol tritt Bräunung ein.

0,2823 g gaben 0,8916 CO_2 und 0,1313 H_2O .

0,1711 g „ 12,9 ccm Stickgas bei 13^0 und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{23}H_{16}N_2$	Gef.
C	86,25	86,14
H	5,00	5,16
N	8,75	8,92

Benzocykloheptadiënondicarbonsäure,

Diäthylester, $C_{11}H_8O(COOC_2H_5)_2$.¹²⁾ 6 g o-Phtalaldehyd und 9 g Acetondicarbonsäurediäthylester werden mit drei Tropfen Diäthylamin auf dem Wasserbad erhitzt. Nach einigen Minuten tritt Wasserabspaltung ein, was an kleinen Tröpfchen zu bemerken ist, die sich in der hellen, flüssigen Masse bilden und bald die Oberfläche bedecken. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden giebt man nochmals zwei Tropfen Diäthylamin zu und lässt nach weiteren $2\frac{1}{2}$ Stunden erkalten.

Der feste dunkelbraune Krystallkuchen wird zer-

¹¹⁾ Bamberger u. Kranzfeld, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 1934 (1885).

¹²⁾ Dieser Ester ist schon vor längerer Zeit von meinem damaligen Privatassistenten, Herrn Dr. Günther, dargestellt worden.
Th.

kleinert und so lange mit Aether ausgeschüttelt, bis er hellgelb geworden ist.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol von 50 pC. unter Zusatz von Thierkohle wird der Ester in farblosen Blättchen vom Schmelzp. $95,5^{\circ}$ erhalten. Ausbeute 6,5 g.

I. 0,0914 g gaben 0,2284 CO_2 und 0,0455 H_2O .

II. 0,3129 g „ in 20,16 Benzol $0,15^{\circ}$ Siedepunktserhöhung.

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_5$	Gef. I	II
C	68,00	68,15	—
H	5,33	5,53	—
M	300,00	—	278,00

Der Ester ist unlöslich in Wasser und kalten Alkalien, er giebt keine Eisenchloridreaction, durch Brom und Alkali lassen weder er noch seine Derivate sich in Dibromhydrindon umwandeln, ebenso wenig lässt sich Hydrindon durch Alkali daraus erhalten. Es liegt also sicher kein Derivat desselben vor.

Weder mit siedendem Essigsäureanhydrid, noch mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, noch auch mit Benzoyl- oder Acetylchlorid in Pyridin liess sich ein Hydroxyl nachweisen. Dagegen sind der Ester und seine Derivate stark ungesättigt gegen Permanganat und Soda, Phenylhydrazin liefert ein Additionsproduct.

Monoäthylester, $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O} \cdot \text{COOH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. 2 g Diäthylester werden in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 2 ccm methylalkoholischem Kali von 30 pC. versetzt. Das nach 24 Stunden abgeschiedene Kalisalz (1,7 g) wird mit Alkohol gewaschen, im hundertfachen Gewicht Wasser gelöst mit Salzsäure angesäuert. Die allmählich in schönen Krystallen ausgeschiedene Estersäure wird aus Alkohol in weissen feinen Nadelchen vom Schmelzpunkt 185° erhalten. Leicht löslich in Essigester und Alkohol, schwer in Aether.

0,2910 g gaben 0,7070 CO_2 und 0,1219 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5$	Gef.
C	66,18	66,25
H	4,41	4,65

Freie Benzocykloheptadiënondicarbonsäure,

2 g Diäthylester werden fein gepulvert mit 40 ccm Schwefelsäure von 20 pC. im Oelbad am Rückflusskühler gekocht. Nach 2 Stunden beginnt die Abscheidung der Säure, die nach 5 Stunden beendet ist. Man lässt erkalten und krystallisirt die erhaltene Säure aus verdünntem Alkohol um. Schmelzp. 210° unter Kohlensäureentwicklung. Der Rückstand schmilzt dann bei 170° , ist also *Monocarbonsäure* (s. unten).

0,2170 g gaben 0,5074 CO_2 und 0,0689 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_6$	Gef.
C	63,93	63,78
H	3,28	3,52

Die Säure löst sich leicht in Alkohol und Essigester, schwerer in Aether. Gegen Permanganat ist sie ungesättigt, Bromwasser wird von ihr nicht entfärbt.

Durch Alkohol und Schwefelsäure geht sie wieder in den Diäthylester vom Schmelzp. $95,5^{\circ}$ über. Der analog erhaltene *Dimethylester* bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 181° .

Addition von Phenylhydrazin an Benzocykloheptadiënondäthylester.

2 g Diäthylester werden in 25 ccm absolutem Alkohol mit 2 g Phenylhydrazin 10 Minuten am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Additionsproduct in bräunlichen Krystallen aus, die nach einigem Stehen abfiltrirt (2,2 g) und aus absolutem Alkohol mit Thierkohle umkrystallisirt werden. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 138° .

I. 0,2797 g gaben 0,6925 CO_2 und 0,1516 H_2O .

0,2707 g „ 16,7 ccm Stickgas bei $18,5^{\circ}$ u. 747 mm Druck.

II. 0,3145 g „ 0,7828 CO_2 und 0,1646 H_2O .

0,3729 g „ 23,2 ccm Stickgas bei 20° u. 756 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{24}O_5N_2$	Gef.	
		I	II
C	67,64	67,53	67,88
H	5,88	6,02	5,82
N	6,86	7,00	7,06

Ein Hydrazon des Esters wurde auch in Eisessiglösung nicht erhalten.

Benzocycloheptadienoncarbonsäure,

Wenn man 5 g Dicarbonsäureester mit 300 g Wasser und 10 g Aetznatron 5 Stunden kocht, so löst er sich allmählich unter Gelbfärbung. Die erkaltete und von etwas Harz filtrirte Flüssigkeit lässt mit Salzsäure die Monocarbonsäure als weissen Niederschlag fallen. Aus Alkohol erhält man lange Nadeln (2,2 g), die bei 172° unzersetzt schmelzen. In höherer Temperatur tritt Zersetzung ein.

0,3432 g gaben 0,9050 CO_2 und 0,1278 H_2O .

	Ber. für $C_{12}H_8O_3$	Gef.
C	72,00	71,92
H	4,00	4,13

Anilin und *o*-Phtalaldehyd.

Phenylphtalimidin,

1,6 g Phtalaldehyd, in 15 ccm Aether gelöst, werden mit 1,2 g Anilin in 5 ccm Aether versetzt. Nach 24 Stunden lässt man den Aether ohne Rücksicht auf die ausgeschiedenen gelben Krystalle verdunsten und krystallisirt den Rückstand zunächst aus absolutem Alkohol, dann mit Thierkohle aus Aether um. Farblose

Blättchen, Schmelzp. 161° , unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien, deren Benzollösung von Chlorwasserstoffgas nicht verändert wird. Die Substanz ist nach diesen Eigenschaften identisch mit dem bekannten Phenylphthalimidin von Hessert¹³⁾ und Racine.¹⁴⁾

0,1582 g gaben 0,4654 CO_2 und 0,0774 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}$	Gef.
C	80,38	80,24
H	5,26	5,43

Phenylphthalimidinanil,

Man vermischt 1,6 g Phtalaldehyd in 20 ccm Aether mit 2,3 g Anilin in 15 ccm Aether. Die nach 12 Stunden ausgeschiedenen gelblichen Nadeln werden aus Aether mit Thierkohle umkrystallisirt. Farblose Nadeln (2,2 g), die sich bei 135° braunroth färben und bei $142\text{--}143^{\circ}$ schmelzen.

Die Base ist leicht löslich in verdünnten Säuren und wird durch Alkali wieder ausgefällt. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Essigsäure.

I. 0,2093 g gaben 0,6495 CO_2 und 0,1093 H_2O .

0,2377 g „ 21,1 ccm Stickgas bei 19° u. 747 mm Druck.

II. 0,1920 g „ 17,0 ccm „ „ $19,5^{\circ}$ „ 747 mm „

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2$	Gef.	
		I	II
C	84,50	84,63	—
H	5,63	5,80	—
N	9,86	10,01	9,97

Platindoppelsalz, $(\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2)_2\text{PtCl}_6\text{H}_2$. Aus der Lösung der Base in Benzol fällt durch Chlorwasserstoff unter

¹³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 10, 1450 (1877); diese Annalen 239, 87 (1887).

¹⁴⁾ Racine, diese Annalen 247, 306 (1888).

starker Erhitzung das *Chlorhydrat* vom Schmelzp. 237 bis 238°.

Mit Platinchlorid scheidet sich aus seiner Lösung das Platinsalz als rothgelbes Pulver aus, das aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann. Schmelzp. 212 bis 213° (Zersetzung).

0,3102 g gaben 0,0616 Pt.

Ber. für $C_{40}H_{34}N_4PtCl_6$		Gef.
Pt	19,93	19,86