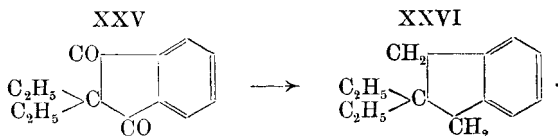


körper zu kommen, schlugen ebenfalls fehl. Es wurde unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

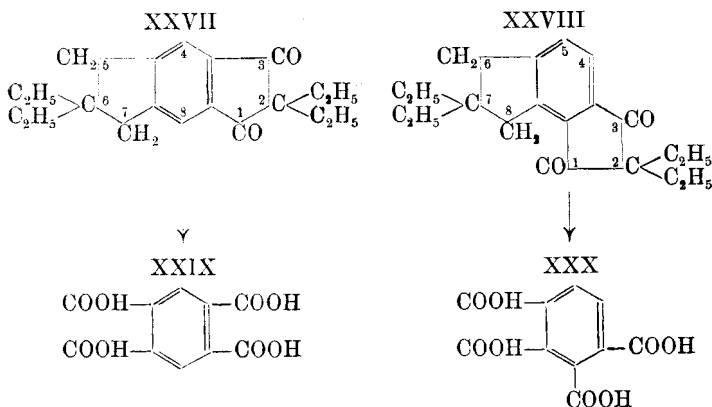
### III. Über höhere Diäthylindandionkondensationsprodukte des Benzols;

von *M. Freund, K. Fleischer* und *E. Gofferjé*.

Da sich nach dem Reduktionsverfahren von Clemmensen die Darstellung der den Indandionen zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffe so einfach gestaltet, schien es von Interesse, auch den aus dem einfachsten Diäthylindandion, dem Benz-2-diäthylindan-1,3-dion (XXV), entstehenden Kohlenwasserstoff kennen zu lernen. Das Reduktionsprodukt, ein farbloses Öl vom Siedep. 118° (16 mm) und der Zusammensetzung  $C_{13}H_{18}$ , ist als Benz-2-diäthylhydrinden (XXVI) zu bezeichnen.



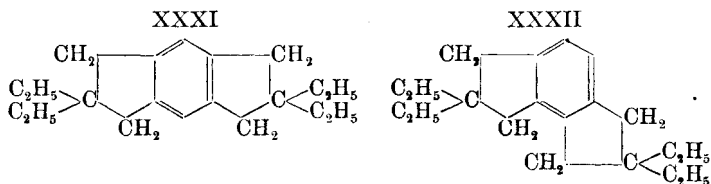
Auch dieser Kohlenwasserstoff wurde nochmals mit Diäthylmalonylchlorid kondensiert. Hierbei können zwei Isomere entstehen, nämlich XXVII und XXVIII.



Diese sind als 2-Diäthyl-6-diäthyl-s-benzdihydrinden-1,3-dion (XXVII) und als 2-Diäthyl-7-diäthyl-v-benzdihydrinden-1,3-dion (XXVIII) zu bezeichnen. Es wurde ein gelbes Öl erhalten, das von 221—238° (14 mm) siedete, wobei eine Trennung der Isomeren durch Fraktionieren nicht zu erzielen war. Die Analysen des Öles wiesen auf  $C_{20}H_{26}O_2$  hin.

Daß tatsächlich ein Gemenge der oben erwähnten Indandione vorliegt, wurde durch den Abbau bewiesen, wobei *Pyromellit*<sup>1)</sup> (XXIX) und *Mellophansäure*<sup>2)</sup> (XXX) (Schmelzp. 262° und 235°) entstanden. Die beiden Säuren treten zusammen im Verhältnis 2:3 auf, wobei der Hauptanteil auf die Mellophansäure entfällt. Dies läßt den Schluß zu, daß bei der Bildung der beiden Indandione die Entstehung des Körpers XXVIII, der beide Fünfringe in vicinaler Reihenfolge enthält, besonders begünstigt wird.

Das Indandiongemisch wurde reduziert. Hierbei resultierte ein farbloses Öl vom Siedepunkt 200° (26 mm) und der Zusammensetzung  $C_{20}H_{30}$ , in welchem ein Gemenge von 2-Diäthyl-6-diäthyl-s-benzdihydrinden (XXXI) und 2-Diäthyl-7-diäthyl-v-benzdihydrinden (XXXII) vorliegt.

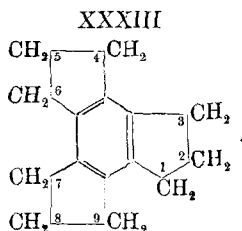


Bei der nochmaligen Kondensation des Kohlenwasserstoffgemisches mit Diäthylmalonylchlorid ist nur das 2-Diäthyl-7-diäthyl-v-benzdihydrinden (XXXII) zur Bildung eines Indandions befähigt. Tatsächlich ließ sich auch das erwartete Indandion (XXXV) isolieren, als ein farbloser, krystallisierter Körper vom Schmelzp. 62 bis 63°.

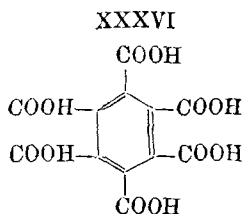
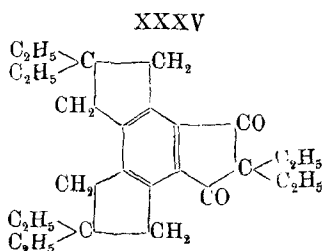
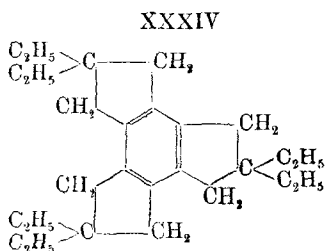
<sup>1)</sup> Diese Annalen 166, S. 330 (1873).

<sup>2)</sup> Diese Annalen 166, S. 335 (1873).

In diesem Körper liegt der erste Vertreter einer Körperklasse vor, deren Ringsystem aus einem Benzolkern besteht, an den drei reduzierte Fünfringe gelagert sind (XXXIII).



Wir schlagen hierfür die Bezeichnung Benztrihydrinden vor. Das Indandion XXXV ist dementsprechend als 2-Diäthyl-5-diäthyl-8-diäthylbenztrihydrinden-1,3-dion zu bezeichnen.

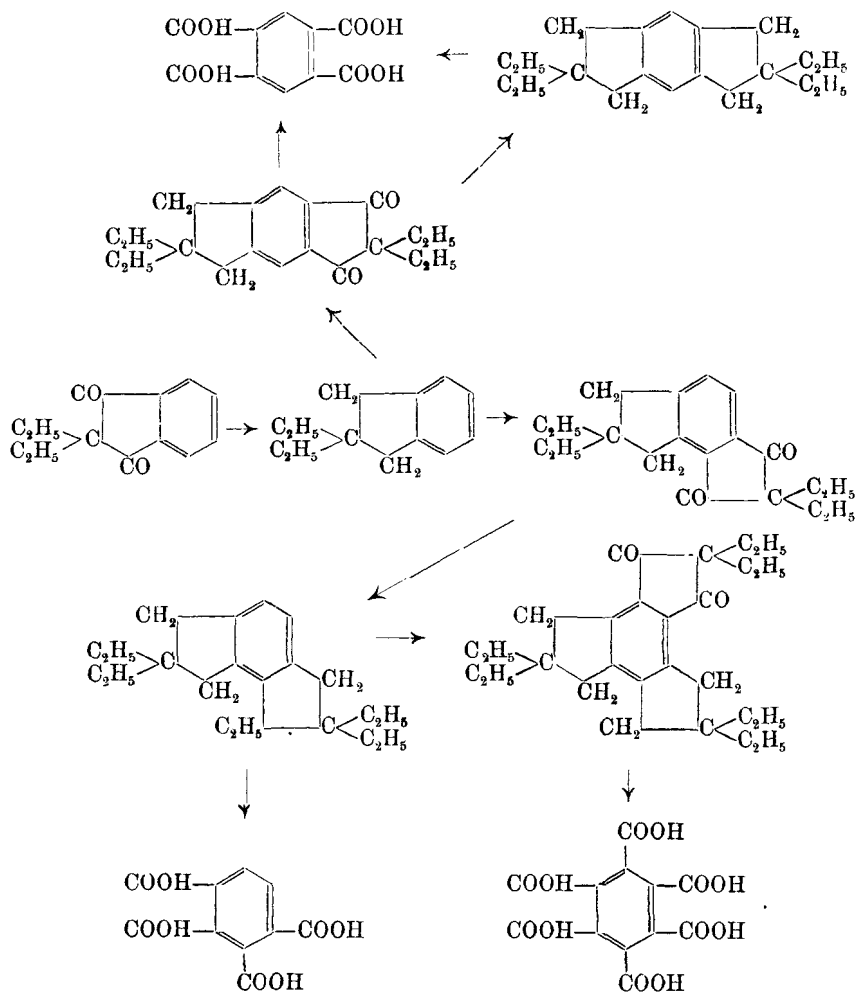


Bei energischer Oxydation gab das Indandion Mellitsäure (XXXVI).

Leider ließ sich das Indandion nicht in genügend großer Menge darstellen, um die Reduktion zum zugrundeliegenden Kohlenwasserstoff (XXXIV) zu ermöglichen.

Das 2-Diäthyl-6-diäthyl-s-benzdihydrinden (XXXI) kann bei der Kondensation mit Diäthylmalonylchlorid der Theorie nach nur ein acyclisches Diketon bilden, das sich aber nicht im Reaktionsprodukt auffinden ließ. Wahrscheinlich ist der Kohlenwasserstoff nicht in Reaktion mit dem Chlorid getreten.

In der folgenden Tabelle sind die Übergänge von Teil III übersichtlich zusammengestellt.



## Experimenteller Teil.

### *Darstellung des 2-Diäthylbenzindan-1,3-dions (XXV).*

Die von Freund und Fleischer angegebene Vorschrift<sup>1)</sup> erfuhr einige Änderungen. 59,1 g Diäthylmalonylchlorid und 24 g trocknes Benzol (0,3 Mol) wurden in 100 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und in dieses Gemisch wurden 90 g feingepulvertes Aluminiumchlorid auf einmal eingetragen. Nach einigen Augenblicken begann eine lebhafte Entwicklung von Salzsäuregas. Als die Reaktion unter häufigem Umschütteln des Kolbens in der Kälte zu Ende geführt war, wurde das Reaktionsgemisch noch 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Zersetzen mit Eis wurden zwei in der oben beschriebenen Weise ausgeführte Ansätze vereinigt und gemeinschaftlich mit Wasserdampf destilliert, wobei zunächst Schwefelkohlenstoff und unverändertes Diäthylmalonylchlorid übergingen. Sobald das Destillat milchig getrübt war, wurde die Vorlage gewechselt und so lange destilliert, bis die mit den Wasserdämpfen übergierenden Öltröpfchen krystallinisch erstarrten, was nach etwa achtstündigem Durchleiten erreicht war. Im Kolben blieb ein schweres Öl zurück. Das Destillat wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdampfen des Äthers blieb ein hellgelbes Öl, das 2-Diäthylbenzindan-1,3-dion zurück. Dieses wurde durch Erhitzen auf 200° von einem stechend riechenden, sauren Vorlauf befreit und im Vakuum destilliert. Hierbei ging es bei 12 mm zwischen 149° und 158° über. Ausbeute 72 g.

Das bei der Wasserdampfdestillation zurückgebliebene dunkle Öl wurde in Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Erhitzen auf 200° im Vakuum destilliert. Hierbei ging zwischen 200° und 250° bei 14 mm Druck ein braunrotes Öl über, das in

<sup>1)</sup> Diese Annalen **373**, S. 310 (1910).

der Vorlage sofort zu Krystallen erstarrte. Die Krystallmaße (17,2 g) wurde auf Ton gepreßt und erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als das symmetrische Diäthylidibenzoylmethan vom Schmelzp. 103 bis 105°.

*Reduktion des 2-Diäthylbenzindan-1,3-dions zum 2-Diäthylbenzhydrinden (XXVI).*

70 g des Indandions wurden mit 590 g amalgamiertem Zink in der bereits mehrfach beschriebenen Weise mit Hilfe von etwa einem Liter konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,19) 16 Stunden lang reduziert. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert. Das Kondensat wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdampfen des Äthers blieb ein farbloses Öl zurück, das bei 16 mm über Natrium destilliert wurde.

Es wurden 3 Fraktionen aufgefangen.

I.	100—118°	. . . . .	3,0 g
II.	118°	. . . . .	41,1 g
III.	118—121°	. . . . .	1,2 g

Es verblieb kein Rückstand.

Sämtliche 3 Fraktionen waren farblose, stark lichtbrechende Öle von angenehmem Geruch.

Fraktion II wurde analysiert.

I. 0,1371 g gaben 0,4511 CO<sub>2</sub> und 0,1343 H<sub>2</sub>O.

II. 0,1131 g „ 0,3719 CO<sub>2</sub> „ 0,1117 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>18</sub>	Gef.	
		I	II
C	89,60	89,73	89,68
H	10,40	10,96	10,80

Die Dichte der Hauptfraktion betrug D = 0,9162. Ihr Brechungsexponent wurde mit dem Refraktometer von Zeiss-Abbe bestimmt: n<sub>D</sub> = 1,5135 bei 25°.

Molekularrefraktion:

	Ber. für C <sub>13</sub> H <sub>18</sub>   <sup>3</sup>	Gef. (Lorenz-Lorentz)	
M	56,55	M	57,20

*Kondensation des 2-Diäthylbenzhydrindens mit Diäthylmalonylchlorid (XXVII und XXVIII).*

34,8 g des Hydrindens ( $\frac{2}{10}$  Mol.) und 39,2 g Diäthylmalonylchlorid wurden in 150 ccm Schwefelkohlenstofflösung mit 60 g Aluminiumchlorid kondensiert und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Das rohe Kondensationsprodukt wurde einmal im Vakuum destilliert, wobei 50,1 g ziemlich reines Produkt erhalten wurden, was einer Ausbeute von 84 Proz. entspricht. Dieses Produkt ergab, bei 14 mm fraktioniert:

I.	200—220°	. . . . .	2,5 g
II.	221—225°	. . . . .	15,0 g
III.	225—230°	. . . . .	13,9 g
IV.	230—238°	. . . . .	14,1 g
V.	238—250°	. . . . .	2,7 g

Rückstand: 1,5 g.

Sämtliche Fraktionen waren gelbe, dickflüssige Öle von aromatischem Geruch und erwiesen sich alle als halogenfrei.

Fraktion III und IV wurden analysiert.

Fraktion III, 0,1645 g gaben 0,4883 CO<sub>2</sub> und 0,1343 H<sub>2</sub>O.

„ IV, 0,1601 g „ 0,4730 CO<sub>2</sub> „ 0,1264 H<sub>2</sub>O.

	Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	III	IV
C	80,50	80,95	80,59
H	8,79	8,73	8,83

Die Analysen weisen darauf hin, daß Fraktion III und IV die Zusammensetzung von Tetra-äthylbenzdihydrindendionen haben.

*Oxydation von Fraktion III und IV unter Druck.*

Je 3 g Indandion von Fraktion III und IV wurden mit 6 ccm rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,49) und 3 ccm Wasser im Rohr 7 Stunden auf 150° erhitzt. Die Oxydationsprodukte waren in beiden Fällen klare, gelbliche Flüssigkeiten, auf denen ein wenig von einem zähen, gelben Öl schwamm. Von diesem wurde abfiltriert und die Oxydationsprodukte beider Fraktionen auf dem

Wasserbad stark eingedampft. Auf Zusatz von etwas rauchender Salpetersäure erstarrten beide zu einem weißen Krystallbrei. Dieser wurde auf Ton getrocknet und betrug bei Fraktion III 1,2 g, bei Fraktion IV 1,4 g Rohprodukt. Beide wurden durch Stehen im Vakuum von noch anhaftender Salpetersäure befreit und auf dem Wasserbad in je 5 ccm heißem Wasser gelöst. Dann wurden beide Lösungen erkalten lassen, wobei sie beide reichliche Mengen feiner Krystalle von der Form rhombischer, glasglänzender Prismen abschieden. Von diesen wurde abfiltriert, wobei mit sehr wenig Wasser nachgewaschen wurde. Von den Filtraten wird später die Rede sein.

Aus Fraktion III schieden sich 0,21 g, aus Fraktion IV 0,20 g Kryställchen ab.

Sie wurden aus Wasser umkrystallisiert und waren frei von Stickstoff.

Die bei 110° entwässerten Substanzen sowohl, als auch ihre Mischprobe schäumten bei 262° auf, erstarrten wieder und schmolzen dann gegen 284°.

Dieser Schmelzpunkt entspricht dem von Baeyer mit 264° bzw. 286° angegebenen Schmelzpunkt der Pyromellitsäure und ihres Dianhydrids. Auch stimmten Krystallform, Löslichkeit und Krystallwassergehalt mit dem von Baeyer angegebenen überein.

Die im Exsiccator getrockneten Substanzen wurden bei 110° im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebracht.

Fraktion III: 0,0939 g verloren 0,0116 H<sub>2</sub>O.

„ IV: 0,1115 g „ 0,0139 H<sub>2</sub>O.

Gewichtsabnahme bei Verlust von 2 Mol. Krystallwasser:

Ber.	Gef.	
	III	IV
12,51	12,35	12,46

Die Analysen der entwässerten Oxydationsprodukte ergaben die Zusammensetzung einer Benzoltetracarbonsäure.

Fraktion III: 0,0823 g gaben 0,1414 CO<sub>2</sub> und 0,0233 H<sub>2</sub>O.

Fraktion IV: 0,0976 g gaben 0,1680 CO<sub>2</sub> und 0,0229 H<sub>2</sub>O.



	Ber. für $C_{10}H_6O_8$	Gef.	
		I	II
C	47,22	46,86	46,95
H	2,38	2,63	2,63

Die Filtrate III und IV wurden auf dem Wasserbade etwas eingengt und mit rauchender Salpetersäure aus ihnen eine weiße Krystallmasse gefällt. Krystallform: kleine sechseckige Blättchen. Diese wurden auf Ton getrocknet. Fraktion III ergab 0,54 g, Fraktion IV 0,52 g einer Substanz, die bei  $225^{\circ}$  zu erweichen begann und bei  $235^{\circ}$  hochging. Eine Mischprobe schmolz bei der gleichen Temperatur. Die Substanzen waren stickstofffrei. Beide Substanzen erwiesen sich durch ihre Eigenschaften als Mellophansäure.

Sie wurden bei  $110^{\circ}$  im Vakuum gewichtskonstant getrocknet und analysiert. Die Analysen weisen auf eine Benzoltetracarbonsäure hin.

Fraktion III:	0,1631 g	gaben	0,2806 $CO_2$	und	0,0404 $H_2O$ .
Fraktion IV 1) }	0,1568 g	„	0,2700 $CO_2$	„	0,0411 $H_2O$ .
2) }	0,1321 g	„	0,2278 $CO_2$	„	0,0311 $H_2O$ .

	Ber. für $C_{10}H_6O_8$	Gef.		
		III	IV	
			1)	2)
C	47,22	46,92	47,02	47,02
H	2,38	2,77	2,93	2,63

In der oben beschriebenen Weise wurde auch Fraktion II des Indandiongemisches oxydiert und aufgearbeitet. Auch hier ließ sich zeigen, daß das Oxydationsprodukt ein Gemisch von Pyromellit- und Mellophansäure war.

#### *Reduktion des Indandiongemisches zu den Kohlenwasserstoffen XXXI und XXXII.*

Die ersten 4 Fraktionen des Indandiongemisches wurden vereinigt. Hiervon wurden 20 g mit 160 g amalgamierten Zinkspänen und konz. Salzsäure 16 Stunden reduziert. Das Reduktionsprodukt war mit Wasserdämpfen nur sehr schwer flüchtig; deshalb wurde das

Reaktionsgemisch ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet. Das beim Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl wurde über Natrium auf 200° erhitzt und im Vakuum bei 26 mm Druck destilliert, wobei die Hauptmenge zwischen 195° und 205° überging.

Der so erhaltene Kohlenwasserstoff ist ein farbloses, schwach opalisierendes Öl. Er ist geruchlos. Nach längerem Stehen schieden sich wenig farblose Krystalle aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 64° schmolzen. Für eine nähere Untersuchung war die Menge zu gering.

Die Analyse des Öls ergab die Zusammensetzung  $C_{20}H_{30}$ .

0,1518 g gaben 0,4941  $CO_2$  und 0,1519  $H_2O$ .

	Ber. für $C_{20}H_{30}$	Gef.
C	88,82	88,78
H	11,19	11,09

Die Dichte bei 20°: = 0,941,  $n_D = 1,5182$

Molekularrefraktion:

Ber. für $C_{20}H_{30} \cdot 10^{-3}$	Gef. (Lorenz-Lorentz)
86,67	87,09

*Darstellung des 2-Diäthyl-5-diäthyl-8-diäthylbenztrihydrinden-1,3-dions (XXXV).*

18 g des Gemisches von 2-Diäthyl-6-diäthyl-s-benzdihydrinden und 2-Diäthyl-7-diäthyl-v-benzdihydrinden wurden in der gewöhnlichen Weise mit 19 g Diäthylmalonylchlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstofflösung durch 35 g Aluminiumchlorid kondensiert. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Zersetzen mit Eis durch Wasserdampfdestillation vom überschüssigen Diäthylmalonylchlorid befreit, in Schwefelkohlenstoff aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels auf 200° erhitzt, um einen fettsäureartig riechenden Vorlauf (Diäthylessigsäure) zu entfernen. Das Öl wurde sodann im Vakuum destilliert, wobei 18.9 g eines rötlichen, zähen Öles erhalten wurden. Dieses wurde bei 19 mm Druck fraktioniert.

I. 180—250° . . . . .	3,3 g
II. 250—265° . . . . .	3,5 g
III. 265—280° . . . . .	5,1 g
IV. 280—300° . . . . .	4,3 g

Sämtliche Fraktionen waren rötliche Öle.

Fraktion I war leichtflüssig, Fraktion II—IV zähflüssig. Nach längerem Stehen schieden Fraktion III und IV feine Krystalle ab, die durch Aufstreichen auf Ton von den Mutterlaugen befreit wurden. Es blieben im ganzen 2,3 g Krystalle zurück, die, mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 62—63° schmolzen und in Form von glänzenden, sechseitigen Schüppchen krystallisierten. Zur Analyse wurde im Vakuum zur Konstanz getrocknet.

I. 0,1655 g gaben 0,4980 CO <sub>2</sub> und 0,1479 H <sub>2</sub> O.
II. 0,1576 g „ 0,4756 CO <sub>2</sub> „ 0,1412 H <sub>2</sub> O.

	Ber. für C <sub>27</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	I	II
C	82,17	82,06	82,30
H	9,72	10,00	9,98

Die Analysen weisen auf das 2-Diäthyl-5-diäthyl-8-diäthylbenzotrihydrinden-1,3-dion hin.

Fraktion II war nicht krystallisiert zu erhalten. Sie wurde der Orientierung halber analysiert.

0,1333 g gaben 0,4133 CO <sub>2</sub> und 0,1230 H <sub>2</sub> O.
--

	Ber. für C <sub>27</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	Gef.
C	82,17	84,79
H	9,72	10,86

Die Analysenwerte liegen außerhalb der Fehlergrenze. Daß aber auch in dieser Fraktion, wenn auch nicht ganz reines Indandion vorliegt, wurde durch den Abbau gezeigt. Bei der Oxydation von 2 g Substanz mit 5 ccm rauchender Salpetersäure und 2 ccm Wasser während 7 Stunden bei 140—150° wurde als einziges Oxydationsprodukt Mellitsäure gefaßt, die durch Mischprobe und alle ihre Eigenschaften festgestellt wurde.