

dem Neutralisiren der Flüssigkeit konnte durch Silbernitrat das sehr charakteristische phenylmalonsaure Silber ausgefällt¹⁾ werden.

Phenylmalonsäure-dianilid, $C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$.

Phenylmalonsäureester wurde mit der 2 Mol. entsprechenden Menge Anilin vorsichtig bis zur beginnenden Reaction erhitzt, die sich durch heftige Entwicklung von Alkoholdämpfen bemerkbar machte und von selbst weiter verlief. Nach dem Erkalten war die Masse völlig erstarrt; durch zweimaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurden weisse, seideglänzende Krystallblättchen erhalten, die bei 201—202° schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{18}O_2N_2$.

Procente C 76.37, H 5.46 N 8.49.

Gef. • » 76.42, • 5.70 • 8.83.

Der Körper giebt die Tafel'sche Farbenreaction²⁾, indem sich in der Lösung in concentrirter Schwefelsäure beim Einbringen einiger Körnchen Kaliumbichromat rothviolette Schlieren zeigen.

Phenylmalonsäurediphenylhydrazid,

$C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$.

Dieser Körper entsteht wie das Dianilid, wenn man an Stelle des Anilins Phenylhydrazin anwendet. Die nach dem Erkalten erstarrte Masse wird mit verdünnter Essigsäure gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält glänzende Blättchen, die bei 254° schmelzen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird sowohl durch Eisenchlorid als auch durch Kaliumbichromat intensiv rothviolet gefärbt.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{20}N_4O_2$.

Procente: C 70.00, H 5.56, N 15.55.

Gef. » » 70.09, » 5.78, » 15.87.

491. S. Gabriel und R. Stelzner: Ueber β -Amido- α -hydrindon.

[Aus dem I. Berliner Chem. Univers.-Laboratorium.]

(Eingegangen am 9. November.)

Um zu prüfen, ob sich gewisse Reactionen der aliphatischen α -Amidoketone, welche der Eine¹⁾ von uns in Gemeinschaft mit mehreren Fachgenossen studirt hat, auch bei solchen Körpern wiederfinden, welche die Amidogruppe an einem Kohlenstoffringe und das Carbonyl als benachbartes Ringglied enthalten, haben wir die in der Ueberschrift genannte Base hergestellt und untersucht.

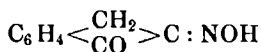
¹⁾ Diese Berichte 27, 1094. ²⁾ Diese Berichte 25, 412.

³⁾ S. Gabriel u. G. Pinkus, diese Berichte 26, 2197; S. Gabriel u. Th. Posner, ebend. 27, 1037, 1141; G. Kalischer, ebend. 28, 1513, 1519; H. Künne, ebend. 28, 2036.

Als Ausgangsmaterial diene α -Hydrindon, $\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix}\text{CH}_2 \\ \text{CO}\end{smallmatrix}\rangle\text{CH}_2$, welches wir uns nach der Vorschrift von S. Gabriel u. J. Hausmann¹⁾ aus *o*-Cyanbenzylchlorid und Natracetessigester herstellten. Zur Ueberführung in die Isonitrosoverbindung soll man dieses Ringketon nach St. Kipping²⁾ in eisessigsaurer Lösung mit Natriumnitrit versetzen; wir fanden es bequemer, die Nitrosirung nach Claisen's Verfahren mittels Amylnitrit und Salzsäure und zwar wie folgt vorzunehmen.

10 g α -Hydrindon werden in 20 ccm Alkohol mit 10 g Amylnitrit und ca. 2 ccm starker Salzsäure unter Kühlung versetzt; man lässt nun das Gemisch sich freiwillig erwärmen bis ca. 50°; es beginnt langsam aufzuperlen und sich mit Krystallen zu erfüllen; man sorgt durch Kühlen dafür, dass die Wärme nicht über 60° steigt, worauf nach kurzer Zeit das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt, den man nach 1/2 Stunde absaugt und mit verdünntem eiskaltem Alkohol auswäscht (Ausbeute ca. 6.8 g). Nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol bildet der Nitrosokörper feine Nadeln, die sich in verdünnter Alkalilauge mit gelber Farbe lösen, von ca. 200° sich zu zersetzen beginnen und gegen 210° schmelzen; dass St. Kipping den Schmelzpunkt etwas höher (218—220°) beobachtet hat, dürfte, da der Körper beim Schmelzen sich zersetzt, auf die Art des Erhitzens zurückzuführen sein.

St. Kipping hat dem Isonitrosokörper die Constitution



ertheilt, also angenommen, dass die Oximidogruppe an das der Carbonylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom getreten ist. Für diese Annahme sprechen auch die Beobachtungen, welche inzwischen G. Kallischer³⁾, sowie M. Fileti u. G. Ponzio⁴⁾ gemacht haben: ersterer hat nämlich gefunden, dass durch Nitrosirung aus Methylpropylketon der Körper $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{NOH})\text{C}_2\text{H}_5$ und aus Methyläthylketon die Substanz $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{NOH})\text{CH}_3$ hervorgeht, und die italienischen Forscher haben aus Methylnonylketon, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$, das Nitrosoderivat, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{NOH})\text{C}_8\text{H}_{17}$, gewonnen.

Wir haben nun eine Entscheidung, ob dem Isonitroso- α -hydrindon thatsächlich die Kipping'sche Formel $\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix}\text{CH}_2 \\ \text{CO}\end{smallmatrix}\rangle\text{C}:\text{NOH}$ (I) oder

¹⁾ Diese Berichte 22, 2017.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 1894, I 480 (diese Berichte 27, Ref. 513).

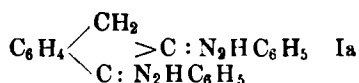
³⁾ Diese Berichte 28, 1513.

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 50, 370; 51, 498 (diese Berichte 27, Ref. 890; 28, Ref. 555). Vergl. auch Wallach, diese Berichte 29, 1598.

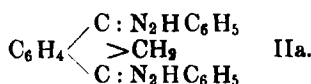
die ebenfalls mögliche: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{C:NOH} \\ >\text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{cases}$ (II) zukommt, in folgender Weise herbeizuführen versucht. Wenn

Isonitrosohydrindon und Phenylhydrazin

so auf einander einwirken, dass nicht bloss für den Carbonylsauerstoff, sondern auch für die Oximidogruppe ein Phenylhydrazinrest $\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$ eintritt, so wird sich, je nachdem Formel I oder Formel II zutrifft, ein Dihydrizon



oder



bilden.

Nun ist von diesen beiden Körpern der letztere bereits bekannt und zwar von W. Wislicenus u. A. Kötze¹⁾ aus Diketohydrinden, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ > \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{CH}_2$, und Phenylhydrazin in Krystallen vom Schmp. 184—187° erhalten worden.

Unser Versuch mit Isonitrosohydrindon ergab ein Dihydrizon, welches von IIa völlig verschieden ist (Schmp. 228—229°), also die Formel Ia besitzen dürfte, woraus weiter zu folgern ist, dass die Formel I für Isonitroso- α -hydrindon in der That zutrifft.

Der Versuch verlief wie folgt. Wir erhitzen 4 g Phenylhydrazin und 2 g Isonitrosohydrindon im Reagensglas bis auf 150° 1½ Stunden lang; dem entstandenen braunen Syrup wurde durch heisse verdünnte Salzsäure das Phenylhydrazin entzogen; die ungelöste krystallinische zähe, gelbliche Masse wurde mit Wasser gewaschen, dann mit wenig Alkohol gekocht, und das hinterbliebene citronengelbe Pulver aus viel siedendem Eisessig umkrystallisiert; es schieden sich beim Erkalten bräunlich gelbe Nadelchen ab, welche bei 228—229° unter Zersetzung schmolzen und die erwartete Zusammensetzung eines Dihydrizons zeigten.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_4$.

Procente: C 77.3, H 5.5, N 17.2.

Gef. » » 76.9, » 5.9, » 17.3.

Reduction des β -Isonitroso- α -hydrindons.

Trägt man den fein zerriebenen Nitrosokörper (1.6 g) in eine Lösung von 5 g krystallisiertem Zinnchlorür in 10 ccm rauchende Salzsäure allmählich unter Schütteln ein, so verschwinden unter freiwilliger

¹⁾ Diese Berichte 22, Ref. 581 (Lieb. Ann. 252, 80).

Erwärmung die gelblichen Krystalle des Nitrosoketons, um einer pulverigen krystallinischen hellgrünlichen Fällung Platz zu machen. Man erwärmt dann noch etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade unter Umschwenken und lässt erkalten. Das ausgeschiedene gelbgrünliche Zinn-doppelsalz wird abgesogen, in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff entzinnt und im luftverdünnten Raum bei 45° eingedampft. Es hinterbleibt eine gelbliche Krystallmasse, die mit wenig 96procentigem siedenden Alkohol eine dunkelrothe, blau fluorescirende Lösung giebt, aus welcher beim Erkalten allmählich farblose Säulen resp. Nadelbüschel anschliessen. Die Krystalle bräunen sich von ca. 200° an, zersetzen sich bei 230—240° und sind das erwartete

β -Amido- α -hydrindonchlorhydrat, $C_9H_4<\begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix}>CH.NH_2.HCl$.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}NOCl$.

Procente: C 58.9, H 5.5, Cl 19.3.

Gef. » » 58.6, » 5.7, » 19.5.

Die wässrige Lösung des Chlorhydrates — es ist sehr leicht löslich — giebt in der Hitze mit Pikrinsäure versetzt beim Erkalten das Pikrat $C_9H_9NO.C_6H_3N_3O_7$ in Nadeln resp. spitzrhombischen Krystallen, welche bei 152° unter Schäumen schmelzen:

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{12}N_4O_8$.

Procente: N 14.9.

Gef. » » 14.7.

Das Chloroplatinat, $(C_9H_9NO)_2H_2PtCl_6$, fällt als ein aus rhombischen Täfelchen bestehendes Krystallpulver aus, bräunt sich von ca. 200° an und zersetzt sich allmählich bei höherer Temperatur unter Schwärzung und Gasentwicklung.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_2PtCl_6$.

Procente: Pt 27.6.

Gef. » » 27.6.

Die Lösung des Chlorhydrates bleibt auf Zusatz von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat völlig klar, färbt sich aber allmählich immer tiefer johannisbeerroth und überzieht sich auf der Oberfläche mit einer metallisch-grün schillernden Schicht; beim freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit hat sich ein schwarzes, in dünner Schicht violett durchscheinendes Pulver abgesetzt; letzteres wird beim Trocknen auf dem Wasserbade von den Rändern aus heller roth, löst sich in Benzol und Essigester mit himbeerrother, in Alkohol mit braunrother Farbe und konnte bislang in einen für die Analyse geeigneten Zustand nicht übergeführt werden.

Die Epidermis sowie Papier werden von der Lösung des Amidohydrindonchlorhydrats rothviolett gefärbt.

Giebt man Kali zur Lösung des Chlorhydrates, so überzieht sie sich unter Röthung mit einem thonerdeähnlichen Gerinnsel, wel-

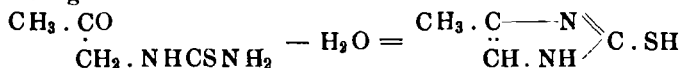
ches beim Durchrühren in immer neuen Mengen an der Oberfläche entsteht; beim Kochen wird die alkalische Flüssigkeit tiefroth und scheidet schwarze zähe Brocken ab, die beim Erkalten bröcklich werden.

Ammoniakalische Kupferlösung sowie Fehling'sche Lösung werden durch die Lösung des Chlorhydrates reducirt.

Aus allen diesen Beobachtungen ist jedenfalls zu ersehen, dass das freie Amidohydrindon ähnlich dem Esoamidoacetophenon, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO C}_6\text{H}_5^1$), sehr unbeständig ist: mit dem Verlaufe der Zersetzung sollen sich spätere Untersuchungen befassen.

Wir haben uns zunächst damit beschäftigt, das Verhalten der Base gegen Rhodanwasserstoff und Cyansäure zu studiren.

Bekanntlich setzen sich die bisher untersuchten α -Amidoketonchlorhydrate mit Kaliumrhodanat in der Weise um, dass nicht die entsprechenden Thiobarnstoffe, sondern die um 1 Mol. Wasser ärmeren Imidazolderivate entstehen; so erhält man z. B. aus Amidoaceton die Verbindung:



Unsere Versuche mit dem β -Amido α -hydrindonchlorhydrat haben nun ergeben, dass daraus mit Rhodankalium die ebenfalls entsprechende schwefelhaltige Imidazolverbindung entsteht.

Amidohydrindonchlorhydrat und Kaliumrhodanat (2:1 g) geben, wenn man sie mit Wasser übergiesst, einen Krystallbrei, der beim Erwärmen wieder in Lösung geht; auf dem Wasserbade färbt sie sich himbeerroth. Nach völligem Eindampfen wird der Rückstand noch 1 Stunde auf 100° erhitzt und mit Wasser ausgelaugt, wobei ca. 1.7 g Substanz ungelöst bleibt. Letztere löst man in ca. 80 ccm siedendem Eisessig auf, welcher alsdann beim Erkalten feine Nadelchen ergiebt, die in Alkohol nahezu unlöslich sind, von Alkalien leicht gelöst werden, ebenso von siedendem Nitrobenzol, und sich bei ca. 280° unter Schwärzung zersetzen (0.7 g).

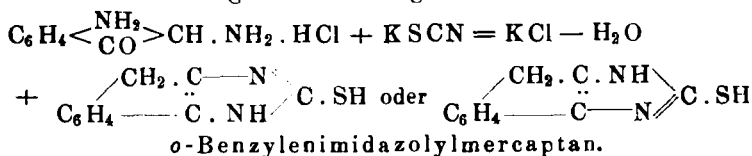
Sie besitzen die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$.

Procente: C 63.8, H 4.3, S 17.0,

Gef. » » 63.8, » 4.5, » 17.4,

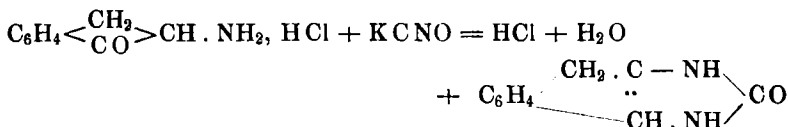
dürften also nach folgender Gleichung entstanden sein:



¹⁾ E. Braun u. V. Meyer, diese Berichte 21, 1269.

Zu einem Versuch, die SH-Gruppe durch Oxydation abzuspalten und das Benzylenimidazol selber zu gewinnen, reichte die verfügbare Menge Substanz leider nicht aus.

Im Hinblick auf die Bildung der geschwefelten Imidazolverbindung aus Amidohydrindonchlorhydrat und Rhodankalium hätte man erwarten sollen, dass unter Anwendung von Kaliumcyanat statt des Rhodankaliums ein Imidazon nach der Gleichung



entstehen würde. Der folgende Versuch zeigte jedoch, dass in diesem Falle die Reaction nicht von einer Wasserabspaltung begleitet ist, sondern bei der Bildung des Harnstoffs stehen bleibt.

Amidohydrindonchlorhydrat und Kaliumcyanat (1:0.5 g), in wässriger Lösung zusammengebracht, geben eine johannisbeerrothe Lösung; sie erstarrt in wenigen Augenblicken zu einem rosafarbenen Krystallbrei, der sich beim Eindampfen mit einer goldigglänzenden Haut überzieht. Das auf dem Wasserbad^e eingetrocknete Product wird nach 5 Minuten langem Erhitzen mit Wasser verrieben und die wasserunlösliche dunkelrothe, körnige Masse in viel siedendem Alkohol gelöst, der alsdann beim Erkalten flache farblose oder schwach rosafarbene Prismen ergiebt; sie schmelzen bei 210—211° unter Zersetzung, sind leicht in heissem Eisessig, nicht in Alkalilauge löslich und bestehen aus

α -Hydrindonyl- β -carbamid, $\text{C}_6\text{H}_4\text{--}\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \text{CO} \end{array}\text{--CH.NH.CONH}_2$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$.

Procente: C 63.2, H 5.3, N 14.7.

Gef. » » 63.3, » 5.4, » 14.6.

Somit verhält sich α -Amidohydrindonchlorhydrat gegen Kaliumcyanat ganz analog dem ebenfalls ringförmig gebauten Amidocampher; auch aus diesem entsteht unter ähnlichen Bedingungen nach H. Rupe¹⁾

ein Harnstoff, $\text{C}_6\text{H}_4\text{--}\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \text{CH.NH.CO.NH}_2 \end{array}$.

Letzterer kann allerdings durch Behandlung mit Wasserentziehungsmitteln in Wasser und Campherimidazon gespalten werden. Ob eine analoge Wasserabspaltung beim Hydrindonylcarbamid auszuführen ist, bleibt zu untersuchen.

¹⁾ Diese Berichte 28, 777.