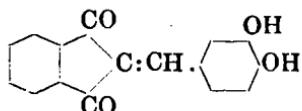


382. E. Noelting und H. Blum: Ueber Derivate des Diketo-hydrindens (Indandions).

(Eingegangen am 27. Juni 1901.)

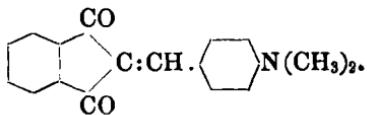
Das von Wislicenus¹⁾ entdeckte Diketohydrinden (nach der Genfer Nomenclatur Indandion) reagirt, wie der Entdecker gemeinhärtlich mit Kötzle gezeigt hat²⁾, leicht mit Benzaldehyd unter Bildung eines gelblich gefärbten Condensationsproductes, welches nach Kostanecki³⁾ ein Chromogen ist. Sein Dioxyderivat mit 2 Hydroxylen in Orthostellung



ist in der That, wie dieser Forscher gezeigt hat, ein Beizfarbstoff, der auf Thonerde gelbroth, auf Eisen braun, auf Chrom bordeauxroth zieht.

Benzalindanone mit Amidogruppen waren bislang noch nicht bekannt. Wir haben einige derselben dargestellt, welche, wie zu erwarten, schwach basische Farbstoffe sind, und haben ausserdem noch einige andere Condensationsproducte des Indandions erhalten, welche ein gewisses Interesse besitzen.

Dimethyl-p-amido-benzal-indandion,



Molekulare Mengen Indandion und Dimethylparamidobenzaldehyd werden in alkoholischer Lösung zum Sieden erhitzt; schon nach Kurzem scheidet sich ein dichter Niederschlag ab. Die Vereinigung geht ebenso gut von statthen, wenn die beiden Componenten in inniger Mischung im Oelbade auf 150° erhitzt werden. Die Schmelze wird am besten mit Benzol ausgezogen. Der Körper ist in Alkohol schwer löslich, krystallisiert aber daraus in prachtvollen, stahlblauen Kry stallen; leichter wird er von Benzol aufgenommen, aus welchem er in zinnoberfarbigen Drusen anschiesst. Sehr leicht lässt er sich aus Eisessig umkristallisiren, in welchem er in der Hitze leicht, in der

¹⁾ Ann. d. Chem. 246, 347 [1888]. ²⁾ Ibid. 252, 72 [1889].

³⁾ Diese Berichte 30, 1183 [1897].

Kälte nur wenig löslich ist. Sein Schmelzpunkt liegt bei 99°. Seiner geringen Basicität wegen geht er mit verdünnten Säuren nur schwierig in Lösung, sodass das Chlorhydrat nur dadurch erhältlich ist, dass in eine Benzollösung der Base gasförmige Salzsäure eingeleitet wird. Dasselbe stellt ein graues Pulver vor, das nur unter Luftabschluss haltbar ist, mit Wasser sofort dissociirt und die rothe Base absetzt. Concentrirté Schwefelsäure nimmt sie mit brauner Farbe auf. Der Körper färbt tannirte Baumwolle, auch Wolle und Seide, im schwach sauren Bade lebhaft roth an.

0.1314 g Sbst.: 0.365 g CO₂, 0.063 g H₂O. — 0.4128 g Sbst.: 17.8 ccm N (18°, 754 mm).

C₁₈H₁₅O₂N. Ber. C 77.97, H 5.42, N 5.05.
Gef. » 78.13, » 5.72, » 4.93.

p-Amido-benzalindandion.

Der *p*-Amidobenzaldehyd, der bei längerem Stehen eine innere Condensation eingeht und ein rothes, schwer lösliches, wenig reactionsfähiges Product bildet, muss zur Condensation erst depolymerisiert werden, indem er in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak wieder ausgefällt wird. Das so erhaltene Product ist nun alkohollöslich und reagirt in diesem Lösungsmittel ausgezeichnet mit Indandion. Auch das Zusammenschmelzen beider Ingredienzien führt zur Vereinigung.

Das *p*-Amidobenzalindandion krystallisiert aus Alkohol in prachtvoll blau schimmernden Blättchen. In allen Lösungsmitteln zeigt es eine nicht unbedeutend geringere Löslichkeit als das dimethylirte Derivat; in Ligroin ist es ganz unlöslich. Bei 247° schmilzt es unter Zersetzung. Tannirte Baumwolle, Wolle und Seide färbt es lebhaft goldgelb an.

0.2526 g Sbst.: 0.7122 g CO₂, 0.111 g H₂O.
C₁₆H₁₁O₂N. Ber. C 77.10, H 4.42, N 5.62.
Gef. » 76.79, » 4.78, » 5.62.

3'-Nitro-4'-dimethylamido-benzal-indandion.

Nitrodimethyl-*p*-amidobenzaldehyd wurde mit Indandion in molekularen Mengen entweder in alkoholischer Lösung erhitzt oder einfach zusammengeschmolzen. Die Condensation verläuft, ebenso wie die vorhergegangenen, nahezu quantitativ. Aus Alkohol schiesst der Körper in goldgelben Nadeln an. Am besten lässt er sich aus Eisessig umkrystallisiren. Sein Schmelzpunkt liegt bei 221°. Concentrirté Schwefelsäure nimmt ihn mit hellgelber Farbe auf. Auf der Faser lässt er sich nicht mehr befestigen, weil durch die Nitrogruppe die Basicität der Dimethylamidogruppe soweit abgestumpft wird, dass er nicht mehr im Stande ist, Salze zu bilden.

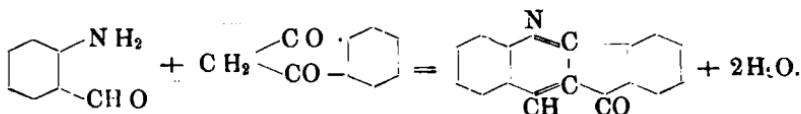
C₁₈H₁₄N₂O₄. Ber. N 8.69. Gef. N 8.73.

Condensation von *o*-Amidobenzaldehyd mit Indandion.

Durch die Condensation des Indandions mit *o*-Amidobenzaldehyd sollte ermittelt werden, welchen Einfluss in chemischer und tinctorieller Beziehung eine Amidogruppe in Orthostellung auf das untersuchte Chromogen ausübt.

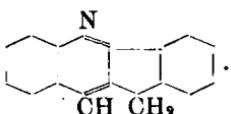
Werden äquimolekulare Mengen *o*-Amidobenzaldehyd und Indandion in alkoholischer Lösung zusammen erhitzt, so färbt sich die Lösung anfangs tiefrot, erbleicht allmählich und hinterlässt beim Einengen und Erkalten ein schwach gelbes Product. Vergleicht man diesen wenig gefärbten Körper mit dem intensiv rothen Paramido-benzalindandion, so erscheint es sehr unwahrscheinlich, dass beide Verbindungen nur durch Stellungsisomerie sich unterscheiden; es müssen zwischen beiden tiefer greifende Unterschiede bestehen.

Bedenkt man nun, dass Indandion einerseits leicht mit Benzaldehyd, andererseits mit Anilin reagiert, so wäre es nicht zu verwundern, wenn der *o*-Amidobenzaldehyd beide Reactionen zu gleicher Zeit zuliesse und zur Bildung eines Ringes Anlass gäbe, der in diesem Falle noch dadurch begünstigt wird, dass die geschlossene Kette sechsgliedrig ist.

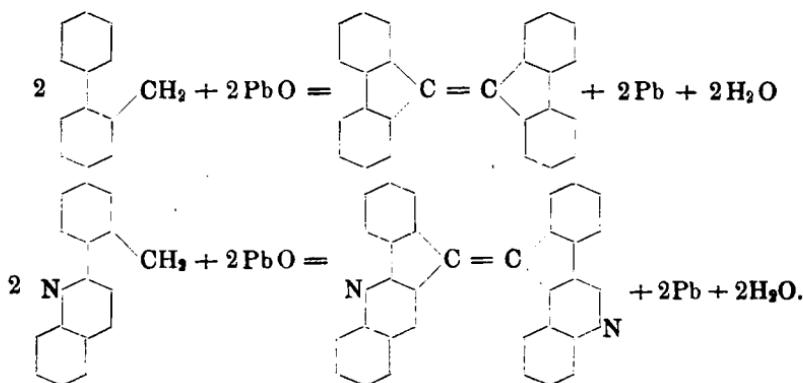


Bestätigt wird diese Ansicht durch die Analysenzahlen, welche auf einen Körper stimmen, der aus 1 Mol. Indandion und 1 Mol. Amidobenzaldehyd unter Austritt von 2 Mol. Wasser entsteht.

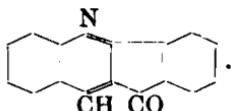
Unser Körper wäre dann aufzufassen als ein Fluorenketon, in welchem ein Benzolkern durch einen Chinolinkern ersetzt ist. Mit dieser Constitution im Einklang steht das ganze Verhalten des Körpers. Als ein Keton charakterisiert er sich dadurch, dass er mit Hydroxylamin ein Oxim, mit Phenylhydrazin und Nitrophenylhydrazin die entsprechenden Hydrazone liefert. Durch Destillation mit Zinkstaub erhält man aus dem Keton das Analogon des Fluorens,



Diese Verbindung liefert bei der Destillation mit Bleioxyd einen dem Graebe'schen rothen Kohlenwasserstoff, Bisdiphenylenäthen, analog constituirten Körper, der ebenfalls intensiv roth gefärbt ist.



Chinolylen-phenylen-keton,



Das Keton stellt man am besten dar, indem theoretische Mengen Indandion und *o*-Amidobenzaldehyd, innig vermischt — die Masse schmilzt schon beim Reiben unter Rothfärbung —, in einer Schale auf dem Wasserbade erhitzt werden. Es beginnt eine lebhafte Wasserentwickelung, nach deren Aufhören die ganze Masse zu einem Kuchen erstarrt. Nach wenigen Minuten ist diese schöne Reaction beendet und zwar mit quantitativer Ausbeute. Der Körper, aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt bei 175.5°. In Wasser und Alkalien unlöslich, wird er von den üblichen organischen Solventien mit Leichtigkeit aufgenommen. In Folge des in ihm enthaltenen Chinolinkernes löst er sich, wenn auch nur schwierig, in mässig verdünnten Säuren.

0.2212 g Sbst.: 0.6754 g CO₂, 0.084 g H₂O. — 0.2124 g Sbst.: 12 ccm N (18°, 738 mm).

C₁₆H₉ON. Ber. C 82.19, H 4.11, N 6.06.
Gef. » 82.27, » 4.21, » 6.00.

Das Oxim des Chinolylenphenylenketons, (C₁₅H₉N)C:N.OH, erhält man durch dreistündiges Erhitzen von 1 g Keton mit 0.3 g salzsaurer Hydroxylamin bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure. Es krystallisiert aus Alkohol in kleinen, verfilzten Nadelchen und schmilzt bei 261° unter Zersetzung.

C₁₆H₁₀ON₂. Ber. N 11.38. Gef. N 11.52.

Das Phenylhydrazon bildet sich beim Erhitzen des Ketons mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung. Die Gegenwart eines Tropfens concentrirter Schwefelsäure bewirkt eine momentane und quantitative

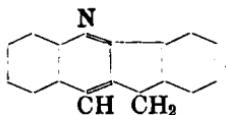
Condensation, während die Vereinigung in alkoholischer Lösung nicht vor sich gehen zu wollen scheint. Das Hydrazon krystallisiert aus Alkohol in schönen, goldgelben Nadeln und schmilzt bei 183°.

$C_{22}H_{15}N_3$. Ber. N 13.08. Gef. N 12.79.

Das Nitrophenylhydrazon bildet sich beim Erhitzen des Ketons mit *p*-Nitrophenylhydrazin in molekularen Mengen in alkoholischer Lösung; die Gegenwart eines Tropfens concentrirter Schwefelsäure begünstigt den glatten Verlauf der Reaction. In Alkohol und Benzol löst sich das Nitrohydrazon nur wenig, besser in Eisessig, aus welchem es beim Erkalten als orange Krystallmasse ausfällt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 256°.

$C_{22}H_{14}N_4O_2$. Ber. N 17.11. Gef. N 17.00.

Chinolylen-phenylen-methan.



Wird das Keton mit viel überschüssigem Zinkstaub oder besser nach einer Vorschrift von Graebe mit einem Gemisch von gleichen Theilen Zinkstaub und Zinkoxyd im Verbrennungsrohr destillirt, so geht ein weisser, rasch erstarrender Körper über, der, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 166—167° zeigt. 6 g Keton ergaben 4.3 g Rohproduct; der neue Körper ist also mit einer Ausbeute von 75 pCt. der Theorie entstanden. Von Alkohol wird er in der Hitze leicht aufgenommen, ebenso von Aceton, Benzol, Aether, Eisessig.

$C_{16}H_{11}N$. Ber. N 6.45. Gef. N 6.63, 6.47.

Eine charakteristische Reaction des Chinolylenphenylenmethans besteht darin, dass es bei der Destillation mit Bleioxyd, ähnlich dem Fluoren, einen rothen Körper liefert, in welchem unzweifelhaft ein Analogon des Graebe'schen rothen Kohlenwasserstoffes vorliegt.

Derselbe wird näher untersucht.

Mülhausen i. E. Chemieschule.