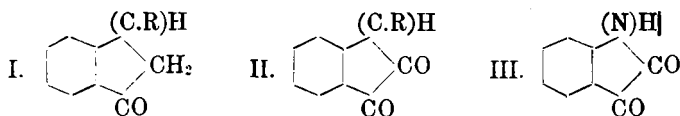


398. J. v. Braun und G. Kirschbaum: 3-Methyl-1.2-diketo-hydrinden, ein Analogon des Isatins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1913.)

Alkylierte Hydrindone von der Formel I sind bis jetzt noch unbekannt. Bei Gelegenheit unserer synthetischen Versuche mit fett-aromatischen Alkoholen und Säuren haben wir einen Abstecher in dieses Gebiet gemacht, wobei uns der Gedanke leitete zu versuchen, die zum Carbonyl benachbarte CH_2 -Gruppe durch CO zu ersetzen und festzustellen, wie weit diese formal dem Isatin (III) analogen Verbindungen (II) ihm auch tatsächlich, namentlich in Bezug auf



Farbe und Verhalten gegen Alkalien ähneln. Als Vorarbeit dieser Versuche versuchten wir vor länger als einem Jahr, das Isonitroso-

hydrindon, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{matrix} \text{C:N.OH}$, welches, Versuchen von Peters¹⁾ zu-

folge, sich durch Mineralsäuren nicht in das Diketon verwandeln läßt, mit salpetriger Säure zu entoximieren²⁾. Während wir damit beschäftigt waren, erschien die hübsche Arbeit von Perkin, Roberts und Robinson³⁾, die das Ziel glatt durch gleichzeitige Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure in der Kälte erreichte, und da die Methode, wie eine Nachprüfung ergab, dem Arbeiten mit salpetriger Säure überlegen ist, so haben wir das Salpetrigsäure-Verfahren verlassen und uns dem Perkinschen zugewandt⁴⁾. Wir haben es fürs

erste auf das 3-Methyl-hydrindon, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CO} \end{matrix} \text{CH}_2$, angewandt, das unschwer aus der β -Methyl-hydrozimtsäure erhalten werden kann,

¹⁾ B. 40, 240 [1907].

²⁾ Vergl. Claisen, B. 21, 2176 [1888]; 22, 526, 530 [1889]. Harries, B. 34, 1488 [1901]; 35, 1183 [1902]; 39, 3670 [1906]. J. v. Braun und Danziger, B. 46, 103 [1913].

³⁾ Z. Ch. S. 101, 232 [1912].

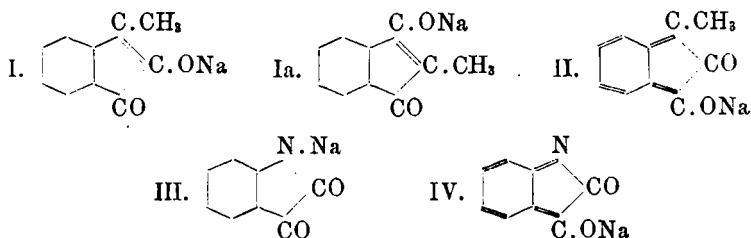
⁴⁾ Wir haben geglaubt, das Studium der alkylierten 1.2-Diketohydrindene ruhig verfolgen zu können, nachdem die englischen Forscher, die zum Diketo-hydrinden vom Brasilin aus geführt worden sind, nur das Studium seiner Oxy- und Methoxy-Derivate weiter in Aussicht gestellt haben.

dem Hydrindon in seinen gesamten Umsetzungen bis auf einige Unterschiede ziemlich ähnelt, und welches sich über die Isonitroso-

Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{C:N.OH}$ recht glatt in das methylierte Di-

keton, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}.\text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{CO}$, umwandeln ließ. Dieses erwies sich nun in

der Tat als ein Analogon des Isatins: es ist tief rotgelb gefärbt, gibt dieselbe Indophenin-Reaktion und löst sich in Alkalien mit prachtvoller, ungemein intensiver blauvioletter Farbe, die aber viel beständiger als bei dem leicht weiter durch Alkalien hydrolytisch aufspaltbaren Isatin ist. Für die Konstitution der so entstehenden Methylindandion-Salze käme natürlich zunächst die Enolformel I in Frage,



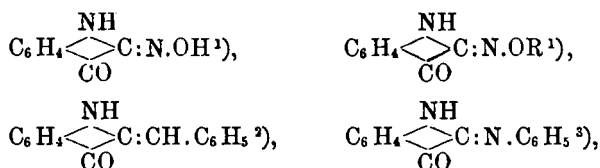
die wir anfangs auch in Betracht gezogen haben. Wir glauben indessen nicht, daß sie den Verhältnissen gerecht wird: denn einmal vermag sie in keiner Weise den großen Sprung in der Farbe von Rot nach Blauviolett zu erklären, namentlich wenn man in Betracht zieht, daß die nach der zu I analogen Formel Ia gebauten Salze des 2-Methylindandions rot sind, und zweitens stellte sich heraus, daß das freie Diketon auch nicht spurenweise Brom addiert, auch nicht spurenweise von Eisenchlorid gefärbt wird, d. h. daß es keinerlei Tendenz zur gewöhnlichen Enolisierung zeigt; da aber die Bindung von Metall an Kohlenstoff noch weniger wahrscheinlich ist, so bleibt bloß die Annahme übrig, daß — wie beim Anthron $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ — eine Wechselbeziehung mit dem entfernteren Carbonyl stattfindet, d. h. daß die Salze nach der orthochinoiden Formel II gebaut sind.

Mit Benzoylchlorid liefert Methylindandionnatrium 3.3-Methylbenzoylindandion, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3).\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{CO}$, was durch gewöhn-

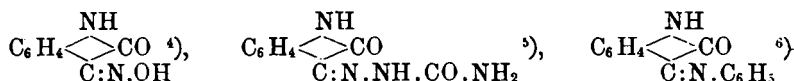
liche 1.4-Addition ohne weiteres erklärt wird. Dieser Befund ist wichtig, weil er der kürzlich von Heller¹⁾ für die blauvioletten Isatin-

¹⁾ B. 40, 1291 [1907].

salze aufgestellten Formel III die Hauptstütze entzieht. Heller stellte die Formel auf, weil die Salze mit Benzoylchlorid und Methyljodid *N*-Benzoyl- resp. *N*-Methyl-isatin liefern; wir glauben dagegen, daß die Formel IV, bei der ja auch eine 1,4-Addition ohne weiteres das Verhalten gegen Jodmethyl und Benzoylchlorid erklärt, im übrigen viel wahrscheinlicher ist: sie erklärt — wie beim Methyl-indandion — den großen Sprung in der Farbe, der bei Annahme der Hellerschen Formel ganz unverständlich erscheint, und sie wirft Licht auf die Tatsache, daß alle Isatinderivate, deren zu NH benachbartes Carbonyl substituiert ist, und die an sich gelbrot bis braun gefärbt sind, so:



sich in Alkalien blau lösen, während die am β -Carbonyl substituierten, so:



niemals diese Erscheinung zeigen, sondern von Alkali, wohl unter Bildung der Sauerstoffsalze mit dem Komplex N:C(ONa) , mit gelblicher bis brauner Farbe aufgenommen werden. Da nach der schönen Untersuchung von Claaß⁷⁾ über den Thionyl-indigo es sehr wahrscheinlich ist, daß im Indigo eine Wechselbeziehung zwischen dem am N befindlichen Wasserstoff und dem gegenüberliegenden Carbonyl stattfindet, so dürfte in allen diesen Fällen die mehr oder weniger vollständig ausgebildete orthochinoide Gruppierung gemeinsam mit der gegenüberliegenden Doppelbindung für den blauen Farbton hauptbestimmend sein⁸⁾.

¹⁾ Baeyer, B. 15, 782 [1882]; 17, 2192 [1884].

²⁾ D. R.-P. 163981. ³⁾ Baeyer, B. 17, 2197 [1884].

⁴⁾ Baeyer und Knop, A. 140, 34 [1866].

⁵⁾ Marchlewski, B. 29, 1030 [1896].

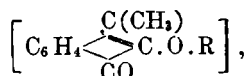
⁶⁾ Beilstein II, 1608. ⁷⁾ B. 45, 1105 [1912].

⁸⁾ Wir halten es nicht für ausgeschlossen, daß das von Pummerer (B.

44, 338 [1911]) aus gelbbraunem Isato-2-anil, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{C:N.C}_6\text{H}_5$, durch

Umlagerung erhaltene violette Isatin-2-anilid, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{C:NH.C}_6\text{H}_5$, sich

Anzeichen dafür, ob sich vom Methyl-indandion auch Derivate ableiten, die der Lactimform des Isatins entsprechen:



haben wir noch nicht auffinden können. Mit Rücksicht auf die zähflüssige Beschaffenheit des Diketons selber und die nicht sehr ausgesprochene Krystallisationsfähigkeit seiner Derivate haben wir eine genauere Untersuchung dieser Frage und das weitere Studium der orthochinoiden Keto-Enol-Umlagerung verschoben, bis es uns gelungen sein wird, ein Diketon vom Methylindandion-Typus zu fassen, bei dem sich die Untersuchung leichter gestaltet. Wir glauben nicht, daß dies durch Einführung höherer Alkylreste an Stelle des Methyls zu erreichen sein wird, vielleicht aber, indem man passend im Benzolkern substituierte β -Methyl-hydrozimtsäuren zum Ausgangspunkt der Synthese nehmen wird.

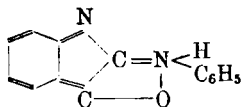
3-Methyl- α -hydrindon.

Das kürzlich von uns beschriebene Chlorid der β -Methylhydrozimtsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}^{1)}$, wird mit Aluminiumchlorid am besten bei Gegenwart von Petroläther in der von Thiele und Wanscheidt²⁾ für das Hydrindon angegebenen Weise umgesetzt: es dauert etwa zwei Stunden, bis die nach dem Zutropfen des Säurechlorids zuerst zu einer festen Masse erstarrende Verbindung wieder zerflossen ist. Das mit Wasserdampf übergetriebene, dem mit Natriumsulfat gesättigten Destillat durch Äther entzogene und über Chlorcalcium getrocknete 3-Methylhydrindon erhält man als gelbes Öl, welches unter 11 mm ohne Vorlauf und Rückstand bei 118—119° siedet und

ebensowenig wie die isomere 2-Methylverbindung $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{CH} \cdot \text{CH}_3$

zum Erstarren zu bringen ist. Außer durch die gelbe Farbe, die auch bei wiederholtem Destillieren nicht schwächer wird, unterscheidet sich das neue Keton von dem isomeren durch einen viel schwächeren Geruch. Die Ausbeute beträgt 75—80%.

in seinem Aufbau der inneren — orthochinoiden — Salzform:



nähert.

¹⁾ B. 46, 1266 [1913].

²⁾ B. 376, 271 [1910].

0.2042 g Sbst.: 0.6143 g CO₂, 0.1297 g H₂O.

C₁₀H₁₀O. Ber. C 82.19, H 6.85.

Gef. » 82.04, » 7.05.

Das Phenylhydrazon ist ölig; das sich schnell in fester Form bildende Semicarbazon zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 230–231°.

0.1217 g Sbst.: 22.7 ccm N (24°, 764 mm).

C₁₁H₁₃N₃O. Ber. N 20.73. Gef. N 20.92.

Das Oxim gewinnt man durch 1-tägiges Stehen des Ketons mit freiem Hydroxylamin in 96-prozentigem Alkohol, Einengen und Umkrystallisieren der sich abscheidenden festen Masse aus Alkohol. Schmp. 141.5°.

0.1600 g Sbst.: 12.3 ccm N (20°, 759 mm).

C₁₀H₁₁NO. Ber. N 8.69. Gef. N 8.73.

Mit Benzaldehyd erhält man in konzentrierter alkoholischer Lösung die

Benzalverbindung, C₆H₄ $\begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}:\text{CH}:\text{C}_6\text{H}_5, \end{array}$ die sich zunächst ölig ab-

scheidet, nach mehrmaligem Zerreiben mit Alkohol aber fest wird. Sie ist schwach gelb gefärbt und schmilzt bei 88–89°.

0.1376 g Sbst.: 0.4391 g CO₂, 0.0745 g H₂O.

C₁₇H₁₄O. Ber. C 87.16, H 5.98.

Gef. » 87.03, » 6.01.

Schöner krystallisiert — wie gewöhnlich — ist das Kondensationsprodukt mit Salicylaldehyd, welches ganz wie beim Hydrindon¹⁾ gewonnen werden kann. Glänzende, gelbe Blättchen, die bei 172° schmelzen, sich rotgelb beim Betupfen mit Alkali, tiefrot mit konzentrierter Schwefelsäure färben.

0.1821 g Sbst.: 0.5447 g CO₂, 0.0960 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₂. Ber. C 81.60, H 5.60.

Gef. » 81.57, » 5.85.

Das Isonitroso-methyl-hydrindon, C₆H₄ $\begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}:\text{N}:\text{OH}, \\ \text{CO} \end{array}$

kann ähnlich wie das Isonitroso-hydrindon von Gabriel und Stelzner²⁾ gewonnen werden, nur ist die Isolierung wegen der größeren Zersetzlichkeit und Löslichkeit weit schwieriger.

Man löst das Keton (wir pflegten mit 10 g zu arbeiten) in 2 Tln. Alkohol, setzt 1 Tl. frisch destilliertes Amylnitrit zu, kühlt auf –10° ab und fügt konzentrierte Salzsäure (0.2 Teile) hinzu. Man läßt 10 Minuten bei 0° stehen, nimmt dann aus dem Eis heraus und überläßt die Flüssigkeit sich selber bei Zimmertemperatur, wobei man genau die Temperatursteigerung

¹⁾ Feuerstein, B. 34, 412 [1901].

²⁾ B. 29, 2603 [1896].

verfolgt. Sollte diese zu schnell eintreten, so kühlt man, da 50° nicht überschritten werden dürfen, schnell ab. Bei richtig geleiteter Operation steigt die Temperatur ganz langsam auf 45–50°; wenn sie wieder zu sinken beginnt, stellt man nach 5 Minuten auf ein bereitstehendes, so temperiertes Wasserbad, daß 45–50° innegehalten werden, kühlt die gelbe Flüssigkeit, aus der sich nichts abscheidet ab, setzt Wasser zu und äthert aus. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein gelbes Öl, das erst bei mehrmaligem sorgfältigem Zerreiben mit Petroläther ganz fest wird.

Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol schmilzt das Isonitroso-methylhydrindon bei 130°. Die Ausbeute ist fast theoretisch.

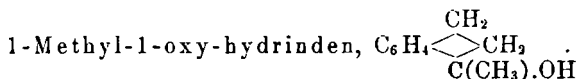
0.1707 g Sbst.: 12.4 ccm N (21°, 756 mm)

$C_{10}H_9NO_2$. Ber. N 8.00. Gef. N 8.18.

Die Verbindung, die fast farblos, nur mit einem ganz geringen Stich ins Gelbe ist, löst sich in Alkali mit gelber Farbe. Schüttelt man die alkalische Lösung mit Benzoylchlorid, so scheidet sich alsbald die feste, farblose Benzoylverbindung ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 125° schmilzt.

0.2002 g Sbst.: 9 ccm N (23°, 756 mm).

$C_{17}H_{13}NO_3$. Ber. N 5.01. Gef. N 5.01.



Außer durch seine flüssige Beschaffenheit, durch den niedrigeren Schmelzpunkt und z. T. die größere Zersetzlichkeit seiner Derivate unterscheidet sich das 3-Methyl-hydrindon vom Hydrindon in sehr auffallender und auch unerwarteter Weise bei der Grignardierung: wie wir — und zwar fürs erste — an den mit Magnesium-jodmethyl entstehenden Verbindungen genauer feststellten, ist die Tendenz zur Abspaltung von Wasser aus den primär sich bildenden tertiären Alkoholen eine viel größere bei der im Hydrinden-Kern methylierten Verbindung, obwohl das Methyl nicht benachbart zum Carbonyl steht. — Wenn man Hydrindon zu ätherischem Magnesium-jodmethyl zutropfen läßt, und zwar anfangs wegen der sehr heftigen Reaktion unter guter Kühlung, zum Schluß unter schwachem Erwärmen, dann in der üblichen Weise weiter verarbeitet, so erhält man ein ziemlich zähes Öl, welches einen recht starken, aber nicht kohlenwasserstoff-ähnlichen Geruch besitzt, unter 14 mm völlig konstant und unzersetzt bei 118° destilliert, die hohe Dichte (d_4^{20}) 1.068 besitzt und sich als reiner, in der Überschrift genannter, tertiärer Alkohol der Hydrinden-Reihe erweist.

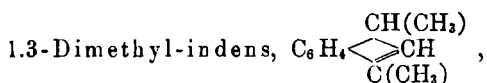
0.1709 g Sbst.: 0.5065 g CO_2 , 0.1192 g H_2O .

$C_{10}H_{12}O$. Ber. C 81.08, H 8.10.

Gef. » 80.83, » 7.81.

Selbst eine Destillation bei gewöhnlichem Druck verträgt der Alkohol leidlich und die Abspaltung von Wasser ist eine unbedeutende.

Wenn man in derselben Weise beim 3-Methyl-hydrindon verfährt und das Rohprodukt fraktioniert, so beobachtet man, wie selbst im Vakuum bei einer Temperatur von 90° (12 mm) schon Wasser entweicht; der Rest destilliert fast der gesamten Menge nach bei 96° und erweist sich (nach dem Trocknen über Chlorcalcium) als fast sauerstofffrei. Zur Darstellung des so entstehenden Kohlenwasserstoffs, des



destilliert man am besten von vornherein bei gewöhnlichem Druck, wobei um 200° ein von Wassertropfen durchsetztes Öl übergeht. Man trocknet über Chlorcalcium und fraktioniert über metallischem Natrium. Der Siedepunkt liegt bei 212—214°, unter 11 mm bei 86—88°. Die Ausbeute beträgt nahezu 80%.

0.1978 g Sbst.: 0.6636 g CO₂, 0.1523 g H₂O.

C₁₁H₁₂. Ber. C 91.66, H 8.33.

Gef. » 91.45, » 8.55.

$d_4^{20} = 0.9553$; $n_D^{20} = 1.53444$, Mol.-Ref. = 46.89 (C₁₁H₁₂ [4]. Ber. 46.73).

Das Dimethyl-inden besitzt inden-artigen Geruch und unterscheidet sich von der monomethylierten Verbindung durch seine weit größere Beständigkeit an der Luft: es absorbiert kaum Sauerstoff und vergrößert nicht seine Dichte. Daß dem Kohlenwasserstoff nicht etwa

die isomere Formel $\text{C}_8\text{H}_8 \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}:\text{CH}_2 \end{array}$ zukommt, die bei der bekannten

Tendenz der Doppelbindung, in den Indenring zu wandern¹⁾, von vornherein wenig wahrscheinlich ist, folgt aus dem Wert für die Molekularrefraktion, welche beim Vorhandensein der semicyclisch gebundenen Methylengruppe ein bedeutenderes Inkrement zeigen mußte.

Das Pikrat des Dimethylindens ist viel beständiger wie das Pikrat der Monomethyl-Verbindung²⁾, welches schon beim Liegen an der Luft und Waschen mit Petroläther zersetzt wird.

Man erhält es sehr einfach durch Eindunsten der alkoholischen Lösung der Komponenten bis zur Sirupkonsistenz; die sich abscheidenden gelben Nadeln zeigen nach gründlichem Waschen mit Äther den Schmp. 94—95°.

0.0802 g Sbst.: 8 ccm N (19°, 761 mm).

C₁₁H₁₂, C₆H₅N₃O₇. Ber. N 11.26. Gef. N 11.48.

¹⁾ Vergl. Thiele und Rüdiger, A. 347, 275 [1906].

²⁾ B. 23, 1882 [1890].

3-Methyl-1.2-indandion.

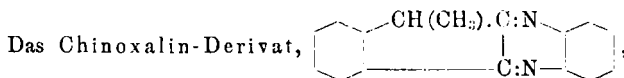
Wenn man in Anlehnung an die Perkinsche Vorschrift Methylisonitroso-hydrindon in der vierfachen Gewichtsmenge Formalin suspendiert, konzentrierte Salzsäure zusetzt und in der Kälte schüttelt, so verschwindet die feste Isonitrosoverbindung nach und nach, und es scheidet sich das Diketon am Boden als zähflüssiges, rotes Öl aus, welches, abweichend vom gelben Perkinschen 1.2-Indandion, nicht erstarrt. Auch nach dem Aufnehmen in Äther, gutem Waschen, Trocknen, vollständigem Abdestillieren des Äthers und wochenlangem Stehen in Eis konnte kein Krystallisieren beobachtet werden, Abkühlung mit Äther-Kohlensäure war ohne Erfolg. Destillieren läßt sich das Diketon — auch im Vakuum — nicht ohne Zersetzung, und gut stimmende Analysenzahlen konnten infolgedessen nicht erhalten werden. Beweisend für die Natur der Verbindung ist ihr Verhalten gegen Semicarbazid und *o*-Phenylendiamin.

Das Di-semicarbazon scheidet sich in schwach essigsaurer Lösung sehr langsam ab, indem die roten Öltröpfchen sich in einen feinen gelblichen Niederschlag verwandeln. Man filtriert und reinigt das in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlösliche Produkt durch Auskochen mit Benzol und Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 267° (unter Zersetzung).

0.1224 g Subst.: 0.2360 g CO₂, 0.0572 g H₂O. — 0.0621 g Subst.: 16.4 ccm N (19°, 765 mm).

C₁₂H₄N₆O₂. Ber. C 52.55, H 5.11, N 30.65.

Gef. » 52.59, » 5.19, » 30.50.



wird durch Zusammenbringen der Komponenten in ganz konzentrierter, methylalkoholischer Lösung und Erwärmen auf dem Wasserbade erhalten. Die Flüssigkeit erfüllt sich allmählich mit winzigen Kryställchen, deren Abscheidung nach ca. 1 Stunde beendet ist. Nach dem Umkrystallisieren aus Holzgeist schmilzt die Verbindung bei 202°.

0.1628 g Subst.: 0.4936 g CO₂, 0.0762 g H₂O. — 0.0741 g Subst.: 7.9 ccm N (20°, 760 mm).

C₁₆H₁₂N₂. Ber. C 82.75, H 5.17, N 12.06.

Gef. » 82.68, » 5.20, » 12.13.

Brom wird von dem Diketon in alkoholischer Lösung gar nicht aufgenommen; mit Eisenchlorid zeigt es weder in absolutem, noch in wäßrigem Alkohol eine Spur von Färbung. Eine prachtvolle, der Indophenin-Reaktion an Stärke und Nuance fast gleiche Farbe bekommt man aber, wenn man eine Spur mit konzentrierter Schwefelsäure und einigen Tropfen thiophen-haltigen Benzols schüttelt.

Übergießt man das Keton mit wäßrigem Alkali, so geht es momentan mit wundervoller, blauvioletter Farbe in Lösung¹⁾; die Stärke der Farbe ist so groß, daß selbst Wasser, welches man mit der ätherischen Ketonlösung geschüttelt hat, und welches völlig farblos erscheint, durch die minimalen, in Lösung gegangenen Mengen noch zum Hervorbringen einer ganz deutlichen Blaufärbung befähigt ist. Während nun das methylfreie Perkinsche Indandion, das sich in Alkali im ersten Augenblick farblos, hinterher gleich mit brauner Farbe löst, in alkalischer Lösung sehr unbeständig ist und bald tiefgreifend zersetzt wird, während Isatin bekanntlich schnell zu Isatinsäure hydrolysiert wird, zeichnet sich unser Methylkörper durch eine viel größere Beständigkeit aus; nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wird er durch Säuren wieder unverändert ausgefällt, und selbst bei 100° sind die Lösungen noch recht haltbar; die blaue Farbe fängt erst nach 4 Stunden an zu verschwinden und ist nach 5 Stunden in ein schmutziges Braun umgeschlagen. Säuren fällen nunmehr eine in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht lösliche organische Säure, die bei etwa 133° zu sintern beginnt, bei 143° unter Zersetzung schmilzt und wahrscheinlich in einer der Isatinsäure, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$, ana-

logon Weise entsteht. Wir waren leider nicht imstande, die Verbindung ganz analysenrein zu gewinnen und die sehr wahrscheinliche Formel $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$ analytisch streng zu beweisen. Leichter gelingt die Ringsprengung nach vorangegangener Benzoylierung. Schüttelt man die alkalische Ketonlösung mit Benzoylchlorid, so findet alsbald Entfärbung und Abscheidung einer erst zähflüssigen, allmählich fest werdenden Masse statt. Nach dem Zerreiben mit etwas Äther und Umkrystallisieren aus Alkohol-Ligroin erhält man schöne Krystalle, die schwach gelblich gefärbt sind, sich mit gelber Farbe in Alkohol lösen, bei 195° unter Aufschäumen zu einem tiefroten Öl schmelzen und die Zusammensetzung der zu erwartenden Benzoylverbindung $C_{17}H_{12}O_3$ plus die Elemente eines Moleküls Wasser besitzen.

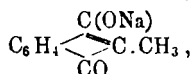
0.1071 g Sbst.: 0.2344 g CO_2 , 0.0494 g H_2O .

$C_{17}H_{14}O_3$. Ber. C 72.34, H 4.96.

Gef. » 72.41, » 5.12.

Im alkalischen Filtrat befindet sich, und zwar in um so reichlicherer Menge, je energischer die Benzoylierung geführt worden ist,

¹⁾ Während bekanntlich das isomere 2-Methyl-indandion-natrium,



rot gefärbt ist. Vergl. Hantzsch, A. 392, 286 [1912].

neben Benzoesäure eine von ihr durch Auskochen mit Wasser leicht zu trennende zweite Säure, die bei 203° schmilzt, die Zusammensetzung $C_{17}H_{14}O_4$ besitzt,

0.1305 g Sbst.: 0.3452 g CO_2 , 0.0612 g H_2O .

$C_{17}H_{14}O_4$. Ber. C 72.34, H 4.96.

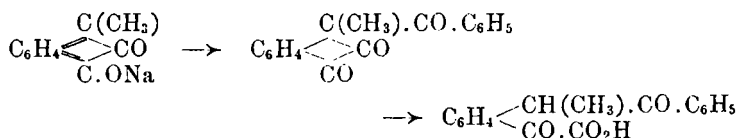
Gef. » 72.13, » 5.21,

und die als Diketonsäure zu betrachten ist; denn in alkoholischer Lösung bildet sie auf Zusatz von essigsäurem Phenylhydrazin sehr bald ein schön krystallisiertes, tiefrotes Phenylhydrazon, das nach Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Alkohol bei 238° schmilzt und dessen Stickstoffgehalt den Eintritt zweier Phenylhydrazin-Reste anzeigt.

0.0712 g Sbst.: 7.5 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{29}H_{26}O_2N_4$. Ber. N 12.12. Gef. N 11.9.

Die Umsetzungen werden in durchsichtiger Weise durch die Formeln



zum Ausdruck gebracht; daß das Triketon 1 Mol. Wasser bindet, steht mit ähnlichen Beobachtungen über andre Triketone ganz im Einklang.

399. J. v. Braun und B. Bartsch: Über das *p*-Nitrophenyl-äthylchlorid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1913.)

Die durch Nitrieren des Phenyl-äthylchlorids entstehende Nitroverbindung $NO_2.C_6H_4.(CH_2)_2.Cl$, die als Ausgangspunkt für die Synthese des Dihydro-*p*-indols¹⁾ dient, geht nur zum Teil (höchstens zur Hälfte, gewöhnlich nur zu 30%) in eine feste, krystallisierte Form über. Von diesem Teil ist bewiesen worden, daß er sicher zur *para*-Reihe gehört, und mit ihm wurde die Synthese des *para*-Imins durchgeführt. Daß der in der Regel viel größere, flüssig bleibende Teil bis auf ganz kleine Verunreinigungen mit dem krystallisierten iden-

¹⁾ J. v. Braun, B. 45, 1274 [1912].