

Die Verbindung ist in Alkohol auch in der Wärme kaum löslich, löst sich etwas in heißem Wasser, spielend leicht in Pyridin und schmilzt bei 181° unter Aufschäumen.

0.1450 g Sbst.: 12.4 ccm N (15°, 746 mm).

$C_{22}H_{27}O_6N_3$. Ber. N 9.79. Gef. N 9.78.

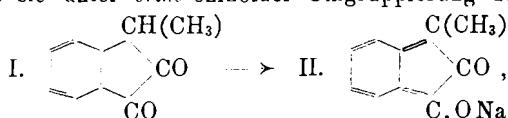
Sie dürfte sich gut eignen, um in zweifelhaften Fällen einen bequemen Identitätsnachweis für die Galaktose zu führen.

129. J. v. Braun und K. Heider: Untersuchungen in der Indenreihe. II. (Derivate des 3-Methyl-1,2-diketohydrindens).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

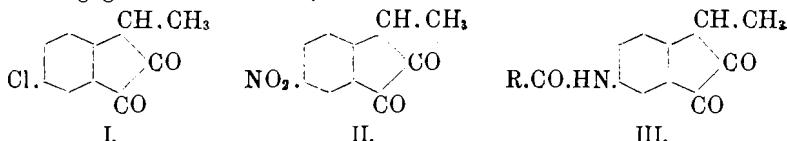
(Eingegangen am 26. April 1916.)

Vor drei Jahren¹⁾ hat der eine von uns in Gemeinschaft mit G. Kirschbaum das 3-Methyl-1,2-diketohydrinden (I.) beschrieben, welches synthetisiert worden war, um festzustellen, inwieweit diese formal dem Isatin sehr analoge Verbindung diesem in der Eigenfarbe und in dem Verhalten gegen Alkalien ähnelt. Sowohl in diesen zwei Punkten als auch in Bezug auf die Indopheninreaktion ergab sich weitgehendste Analogie, und speziell in Bezug auf die mit bedeutender Farbvertiefung verbundene Salzbildung konnte der Schluß gezogen werden, daß sie unter *ortho*-chiroider Umgruppierung des Moleküls:



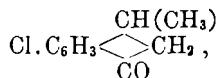
vonstatten geht. Die schwache Seite der Untersuchung bestand darin, daß das Diketon nur in zähflüssiger, nicht destillierbarer Form gewonnen werden konnte, und lediglich seine Derivate (Disemicarbazone, Chinoxalinderivat) analysiert worden waren. Als Fortsetzung der Untersuchung mußte daher vor allem die Synthese von Abkömlingen des Diketons angestrebt werden, die in analysenreiner Form zu fassen waren und ein geeigneteres Material zur Untersuchung der neuartigen *ortho*-chiroiden Keto-Enol-Tautomerie abgeben würden.

Um dieses Ziel zu erreichen, versuchten wir zuerst das in *meta*-Stellung gechlorte Derivat (I.) darzustellen.

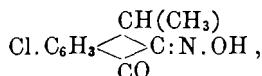


¹⁾ B. 46, 3041 [1913].

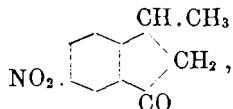
Wir konnten es gewinnen, indem wir die *p*-Chlor- β -methylhydrozimtsäure, Cl.C₆H₄.CH(CH₃).CH₂.CO₂H, darstellten, diese in das Monoketon,



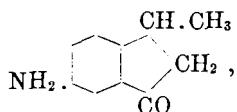
verwandelten, und die Isonitrosoverbindung des Ketons,



in der früher beschriebenen Weise verseiften: leider zeigte sich, daß das gechlortete Diketon, welches in seinen Farberscheinungen völlig der chlorfreien Verbindung glich, zwar etwas mehr Neigung zum Krystallisieren zeigte, aber doch nicht ganz analysenrein gewonnen werden konnte. — Günstiger erwies sich die Einführung der Nitrogruppe und ihre weitere Veränderung: während das *meta*-Nitroderivat des Hydrindons nur in sehr schlechter Ausbeute und mit großer Mühe isoliert werden kann¹⁾), zeigte sich, daß das *m*-Nitro- β -methylhydrindon,

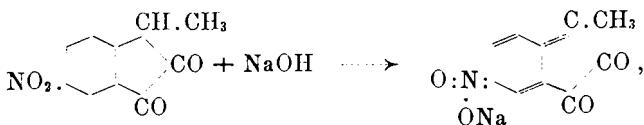


bei geeigneter Nitrierung des β -Methylhydrindons sehr leicht zugänglich ist; daß es die Nitrogruppe an der bezeichneten Stelle trägt, ließ sich durch seine Umwandlung in das oben erwähnte Chlor-methylhydrindon — über das Amino-methylhydrindon,

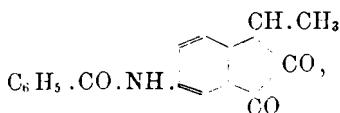


hinweg — erweisen. Das aus ihm dann — gleichfalls auf dem über das Isonitrosoderivat führenden Wege — gewonnene nitrierte Diketon (II.) erwies sich endlich als gut krystallisierter, analysenreiner Stoff, an dem wir die früheren Beobachtungen wiederholen konnten: sie decken sich ganz mit dem, was am Methyl-diketohydrinden festgestellt worden war, mit dem Unterschied nur, daß das an sich rotbraun gefärbte Nitrodiketon eine grünblaue Farbe bei der Indophenreaktion zeigt und sich mit Alkali grün und nicht blau färbt. Daß hier nicht etwa die Nitrogruppe an der Salzbildung beteiligt ist — nach dem Schema:

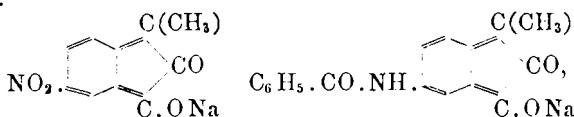
¹⁾ Kipping, Soc. 65, 495 [1894].



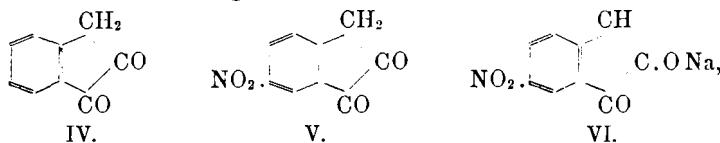
sondern daß lediglich eine Farbvertiefung von blau nach grün durch die Gegenwart des stickstoffhaltigen Komplexes erfolgt, das konnten wir dadurch zeigen, daß wir Säurederivate des Amino-methylhydrindons in die zugehörigen Diketone (III.) verwandelten; sowohl die Acetylverbindung als auch besonders die ganz rein zu erhaltende Benzoylverbindung



zeigen mit Alkali dieselbe Grünfärbung, die in allen diesen Fällen — im Sinne unserer früheren Ausführungen — durch *ortho*-chinoiden Bau der Salze:



bedingt sein muß. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß ebenso wie das 1.2-Diketohydrinden (IV.) auch das *m*-Nitro-diketohydrinden (V.), dessen Synthese uns aus dem *m*-Nitro-hydridon gelang, sich in Alkali ohne besondere Farbvertiefung, wahrscheinlich unter gewöhnlicher Enolisierung (VI.) löst:



so daß die tertiäre Bindung des beweglichen Wasserstoffatoms unbedingt notwendig zu sein scheint, damit diejenige Atomverschiebung zu stande kommt, die wir mit größter Wahrscheinlichkeit als *ortho*-chinoide auffassen müssen. Sie als solche streng beweisen konnten wir im Rahmen dieser Untersuchung, die aus äußeren Gründen vorzeitig abgebrochen werden mußte, nicht mehr, beabsichtigen aber, die Arbeit sobald wie möglich nach dieser Richtung fortzusetzen. Hinfällig geworden zu sein scheinen uns durch das bisher gesammelte Material einstweilen die Einwände, die Steinkopf und Bessaritsch¹⁾ unlängst gegen unsere Erklärung der Farberscheinungen beim Methyl-

¹⁾ B. 47, 2925 [1914].

diketohydrinden gemacht haben. Bei energischer Behandlung des Isonitro-somethylhydrindons, $C_6H_4\text{C}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{OH})\text{CO}$, mit Formaldehyd und

stark überschüssiger Salzsäure konnten die beiden Forscher in sehr geringer Menge zwei Verbindungen: $C_9H_8O_2$ und $C_9H_{10}O_3$ fassen, die die Indopheninreaktion zeigten, sich in Alkali (allerdings erst beim Erwärmen) mit violetter Farbe lösten, und die daher von Steinkopf und Bessaritsch auch als die Träger der Reaktionen unseres bei vorsichtiger Verseifung gewonnenen Methyldiketohydrindens angesehen werden.

Die Reindarstellung des Nitro- und Benzamidoderivats des Diketons widerlegt diese Ansicht, und für ganz unrichtig halten wir auch die Annahme von Steinkopf und Bessaritsch, reines Methyldiketohydrinden müsse in Anbetracht des relativ hohen Schmelzpunktes des 1.2-Diketohydrindens fest sein; die aus verschiedenen Gebieten der organischen Chemie zur Genüge bekannte große Herabsetzung des Schmelzpunktes durch Einführung einer Methylgruppe tritt ja auch an einem nahe verwandten Beispiel aus der Indenreihe klar zutage,

wenn man nämlich das flüssige β -Methylhydrindon, $C_6H_4\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)$, mit dem bei 40° schmelzenden Hydrindon, $C_6H_4\text{CH}_2\text{CO}$, vergleicht, so

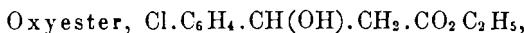
daß die flüssige Beschaffenheit des methylierten Diketons an sich durchaus noch kein Hinweis auf starke Verunreinigungen ist. Der Abbau des Isonitrosoproducts mit zehn Kohlenstoffatomen zu den Verbindungen $C_9H_8O_2$ und $C_9H_{10}O_3$, wie er bei den Versuchen von Steinkopf und Bessaritsch in ganz geringem Umfang zutage tritt, ist zweifellos ganz interessant, dürfte aber unseres Erachtens mit der bei unseren Versuchen stattfindenden normalen Verseifung der Isonitrosogruppe nichts zu tun haben.

6-Chlor-3-methyl-1.2-diketohydrinden (I.).

Ganz ähnlich, wie man das chlorfreie Diketon mit Acetophenon als Ausgangsmaterial darstellen kann, wenn man zunächst über die β -Methylzimtsäure, $C_6H_5\cdot C(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, und β -Methylhydrozimtsäure das methylierte Hydrindon synthetisiert, kommt man zum gechlorten Derivat, wenn man das p -Chlor-acetophenon, $\text{Cl}\cdot C_6H_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, zum Ausgangspunkt nimmt.

Mit Zink und Bromessigsäure-äthylester kondensiert sich Chloracetophenon genau in derselben Weise wie Acetophenon¹⁾ zum

¹⁾ Rupe, A. 369, 322 [1909].



der in einer Ausbeute von 95 % der Theorie entsteht, als farbloses Öl unter 18 mm bei 176° siedet und zum Unterschied vom chlorfreien Oxyester sich beim Destillieren als durchaus beständig erweist: eine Abspaltung von Wasser, wie sie bei jenem zuweilen eintritt, konnten wir hier niemals beobachteten.

0.1343 g Sbst.: 0.2929 g CO₂, 0.0792 g H₂O, 0.0194 g Cl.

C₁₂H₁₅O₃Cl. Ber. C 59.4, H 6.2, Cl 14.6.

Gef. » 59.5, » 6.5, » 14.4.

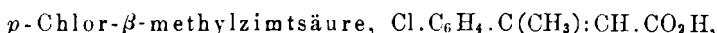
Die zugehörige, durch Verseifung mit Alkali gewonnene Oxy säure, Cl.C₆H₄.CH(OH).CH₂.CO₂H, ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisiert beim langsamem Eindunsten ihrer Äther-Ligroin-Lösung in glasglänzenden Krystallen vom Schmp. 109°.

0.1413 g Sbst.: 0.2913 g CO₂, 0.0704 g H₂O, 0.0230 g Cl.

Ber. C 55.9, H 5.1, Cl 16.5.

Gef. » 56.2, » 5.5, » 16.3.

Die



stellten wir analog der chlorfreien Verbindung aus dem Oxyester durch 2½-stündiges Kochen mit Ameisensäure (3-fache Menge) und nachträgliches zweistündiges Erwärmen des dabei gebildeten Öles mit dem dreifachen Volumen 10-prozentiger Natronlauge auf dem Wasser bade dar. Nachdem der trüben Flüssigkeit geringe Mengen des der Verseifung entgangenen Chlormethylzimtsäureesters (den wir weiter unten beschreiben) entzogen worden sind, wird aus der klaren alkalischen Lösung mit Mineralsäuren die feste Chlormethylzimtsäure gefällt, die sich als ein Gemisch von zwei isomeren, und zwar stereoisomeren Modifikationen erweist. Löst man sie nämlich in einem Gemisch von Äther-Petroläther, von dem sie leicht aufgenommen wird, so scheiden sich beim langsamem Verdunsten zunächst glänzende Nadelchen (A) vom Schmp. 133.5° ab, deren Menge sich auf rund 50 % der Rohsäure bringen lässt: dann folgt eine Krystallisation von unscharfem Schmelzpunkt 97—119° (B) und schließlich eine einheitliche Krystallisation von warzenähnlichen Gebilden vom Schmp. 94° (C). Während aus B beim nochmaligen Umkrystallisieren sich wieder die höher schmelzenden Nadeln von A absondern lassen, ändern die Säuren A und C ihre Schmelzpunkte nicht mehr. Sie besitzen dieselbe Zusammensetzung C₁₀H₉O₂Cl,

I. (Säure A): 0.1407 g Sbst.: 0.3158 g CO₂, 0.0608 g H₂O, 0.0250 g Cl. — II. (Säure C): 0.1193 g Sbst.: 0.2681 g CO₂, 0.0530 g H₂O, 0.0212 g Cl.

C₁₀H₉O₂Cl. Ber. C 61.1, H 4.6, Cl 18.1.

Gef. I. » 61.2, » 4.8, » 17.8.

» II. » 61.2, » 4.9, » 17.8,

und sind als stereoisomere Chlormethylzimtsäuren aufzufassen, da sie bei der Addition von Wasserstoff und von Brom an die doppelte Bindung dasselbe Endprodukt ergeben. Wie die Addition von Wasserstoff, die weiter unten geschildert wird, so verläuft auch die Addition von Brom, die in Schwefelkohlenstofflösung vorgenommen wurde, bei C etwas rascher als bei A. Das Dibromid erhält man nach dem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther in Form farbloser Nadeln, die in beiden Fällen bei 126° unter Zersetzung schmelzen.

0.1437 g Sbst.: 0.1792 g CO₂, 0.0370 g H₂O, 0.0783 g Halogen¹⁾.
 $C_{10}H_9O_2ClBr_2$. Ber. C 33.6, H 2.5, Cl + Br 54.7.
 Gef. » 34.0, » 2.9, » 54.5.

Wie in manchen bereits bekannten Fällen, findet bei den stereoisomeren Chlormethylzimtsäuren leicht Umlagerung statt: so stellten wir z. B., ohne zunächst andere Faktoren zu berücksichtigen, fest, daß, wenn man die hochschmelzende Säure mit etwa der 25-fachen Menge Wasser übergießt, aufkocht und vom Ungelösten abgießt, sich aus dem Filtrat im wesentlichen reine Säure C abscheidet, die bei 96° weitgehend erweicht und etwa 10° höher ganz geschmolzen ist. Mit dieser leichten Umlagerung scheint es wohl zusammenzuhängen, daß der

Chlor-methyl-zimtsäure-äthylester,
 $Cl.C_6H_4.C(CH_3) : CH.CO_2C_2H_5$,

der natürlich durch Destillation gereinigt werden mußte, nur in einer Modifikation gefaßt werden konnte. Er siedet, wenn man ihn aus den Säuren durch 2-stündiges Kochen mit 3 % HCl enthaltendem Alkohol bereitet, als farblose Flüssigkeit unter 12 mm bei 164—166°.

Ideatisch damit erwies sich das vorhin erwähnte Produkt der unvollständigen Verseifung des Rohesters.

0.1593 g Sbst.: 0.3726 g CO₂, 0.0880 g H₂O, 0.0248 g Cl.
 $C_{12}H_{13}O_2Cl$. Ber. C 64.2, H 5.8, Cl 15.8.
 Gef. » 63.8, » 6.1, » 15.6.

p-Chlor- β -methyl-hydrozimtsäure,
 $Cl.C_6H_4.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$.

Durch Natriumamalgam läßt sich die gechlorten Methylzimtsäure nicht glatt in ihr Hydroprodukt verwandeln: neben der Wasserstoff-Aufnahme findet eine zwar geringe, aber bei den weiteren Versuchen doch störende Eliminierung des Chlors statt, und man erhält ein unscharf und zu tief schmelzendes Produkt mit einem fast 2 % betragenden Mindergehalt an Chlor, aus dem ganz reine Chlormethylhydrozimtsäure sich kaum herausarbeiten läßt. Sehr glatt kommt man

¹⁾ Nach Dennstedt.

indessen zum Ziele mit Hilfe der Paal-Skitaschen Hydrierung, die sowohl mit den beiden Säuren in methylalkoholischer Lösung, als auch mit der wäßrigen Lösung ihrer Natriumsalze durchgeführt werden kann: nach beendeter Wasserstoff-Aufnahme, die recht langsam — bei der höher schmelzenden Säure langsamer als bei der niedriger schmelzenden — erfolgt und durch mehrmaliges Hinzufügen frischer Palladiumlösung unterstützt werden muß, erhält man das Hydroprodukt sofort rein in Form einer weißen, bei 81° schmelzenden Krystallmasse, deren Schmelzpunkt sich nach dem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther nicht ändert.

0.1419 g Sbst.: 0.3153 g CO₂, 0.0698 g H₂O, 0.0250 g Cl.

C₁₀H₁₁O₂Cl. Ber. C 60.4, H 5.5, Cl 17.9.

Gef. » 60.6, » 5.5, » 17.6.

Etwas schneller und ohne daß es nötig ist, frisches Palladium zuzusetzen, findet die Wasserstoff-Aufnahme vonseiten des Äthylesters der ungesättigten Säure in Holzgeistlösung statt. Der Chlor-methylhydrozimtsäure-ester siedet als fast geruchloses, farbloses Öl unter 12 mm bei 128—134°,

0.1350 g Sbst.: 0.3142 g CO₂, 0.0848 g H₂O, 0.0208 g Cl.

C₁₀H₁₁O₂Cl. Ber. C 63.6, H 6.6, Cl 15.7.

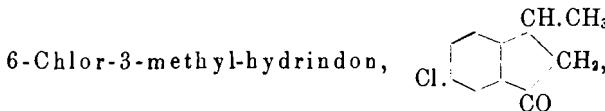
Gef. » 63.2, » 7.0, » 15.4,

und wird mit Alkali glatt zur reinen Chlormethylhydrozimtsäure verseift. Die Umsetzung der Säure mit Phosphorpentachlorid endlich liefert mit fast 80 % Ausbeute das zugehörige, für die Hydrindon-Darstellung nötige Säurechlorid, Cl.C₆H₄.CH(CH₃).CH₂.CO.Cl, das unter 18 mm Druck bei 156—158° als farblose Flüssigkeit destilliert.

0.1559 g Sbst.: 0.3144 g CO₂, 0.0688 g H₂O. — 0.1635 g Sbst.: 0.0531 g Cl.

C₁₀H₁₀OCl₂. Ber. C 55.3, H 4.6, Cl 32.7.

Gef. » 55.0, » 5.2, » 32.5.



wird aus dem Chlormethylhydrozimtsäurechlorid und Aluminiumchlorid bei Gegenwart von Petroläther ganz nach der Vorschrift für das α -Hydrindon¹⁾) als farblose, nicht erstarrende Flüssigkeit vom Sdp. 140° unter 8 mm gewonnen. Ausbeute 75 %.

0.1562 g Sbst.: 0.3812 g CO₂, 0.0744 g H₂O.

C₁₀H₉OCl. Ber. C 66.4, H 5.0.

Gef. » 66.6, » 5.3.

¹⁾ Thiele und Wanscheidt, A. 376, 269 [1910].

Sein erst öliges, bei längerem Schütteln erstarrendes Semicarbazon ist in Alkohol schwer löslich und schmilzt nach dem Umkristallisieren bei 198–199°.

0.0937 g Sbst.: 14.4 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{11}H_{12}ON_3Cl$. Ber. N 17.7. Gef. N 17.4.

Sein ganz nach der Vorschrift für das Isonitrosomethylhydrindon¹⁾ dargestelltes Isonitrosoderivat hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung sofort in fester Form und krystallisiert aus Alkohol farblos vom Schmp. 171° (Ausbeute 65 %).

0.1295 g Sbst.: 0.2718 g CO₂, 0.0484 g H₂O, 0.0215 g Cl. — 0.1143 g Sbst.: 7.7 ccm N (19°, 743 mm).

$C_{10}H_8O_2NCl$. Ber. C 57.2, H 3.8, N 6.7, Cl 16.9.

Gef. » 57.2, » 4.15, » 6.5, » 16.6.

Es löst sich in Alkali mit gelblich-brauner Farbe und gibt beim Schütteln mit Benzoylchlorid die zugehörige, sehr schwer in Alkohol lösliche Benzoylverbindung vom Schmp. 144°.

0.1666 g Sbst.: 7.6 ccm N (22°, 739 mm).

$C_7H_12O_3NCl$. Ber. N 4.6. Gef. N 5.1.

6-Chlor-3-methyl-1,2-indandion (I.)

Wird die Isonitrosoverbindung nach der Perkin-Robinsonschen Vorschrift²⁾, die auch für die Darstellung des Methylindandions (I. c.) Anwendung gefunden hat, in der Kälte mit Formalin und Salzsäure behandelt, so ist die Verseifung eine sehr unvollständige: selbst nach 2-tägigem Schütteln besteht die sich allmählich bildende, rote, zähe Substanz noch zur Hälfte aus dem Nitrosokörper. Eine Temperaturerhöhung beschleunigt die Abspaltung des Isonitrosokomplexes ungemein: schon 15 Minuten lange Behandlung bei 50° liefert ein ganz stickstofffreies, zähes, rotes Öl, das nach dem Verdünnen mit Wasser, Ausschütteln mit Äther und Entfernen des Äthers bei längerem Stehen im Exsiccator zu einer glasartigen, festen Masse erstarrt. Diese wurde durch die Bildung des bei längerem Schütteln entstehenden, feinkristallinischen, in Alkohol schwer löslichen Disemicarbazons vom Schmp. 269°,

0.0536 g Sbst.: 12.9 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{12}H_{13}O_2N_6Cl$. Ber. N 27.2. Gef. N 27.2.

als das erwartete Diketon charakterisiert, zeigte mit Alkali tiefe Violettfärbung, die beim Ansäuern wieder verschwand, und mit thiophenhaltigem Benzol und konzentrierter Schwefelsäure prachtvolle Indophenreaktion, erwies sich leider aber noch nicht als ganz analysen-

¹⁾ J. v. Braun und G. Kirschbaum, B. 46, 3041 [1913].

²⁾ Soc. 101, 233 [1912].

rein, schmolz unscharf ($30-40^\circ$) und ließ sich bei der ungemein großen Löslichkeit in allen Lösungsmitteln nicht vollends reinigen.

6-Nitro-3'-methyl-1'.2'-diketohydrinden (II.).

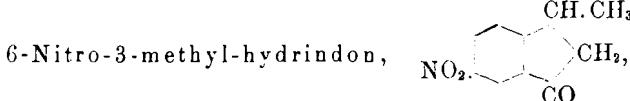
Für die Synthese des im Benzolkern nitrierten Methylindandions hofften wir ursprünglich, die durch die Versuche von Schröter¹⁾ zugänglich gewordene *p*-Nitro- β -methylhydrozimtsäurebenutzen zu können. Sie läßt sich in der Tat in der üblichen Weise mit Phosphorpentachlorid in das zugehörige Säurechlorid, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$, verwandeln, das unter 17 mm bei $190-200^\circ$ destilliert und schnell zu einer festen Masse vom Schmp. 58° erstarrt,

0.1444 g Sbst.: 0.2780 g CO_2 , 0.0572 g H_2O , 0.0222 g Cl.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NCl}$. Ber. C 52.7, H 4.4, Cl 15.6.

Gef. » 52.4, » 4.4, » 15.3,

und dieses Säurechlorid reagiert auch ähnlich anderen Hydrozimtsäurechloriden mit Aluminiumchlorid, das dabei aller Wahrscheinlichkeit nach resultierende Nitromethylhydrinden konnten wir aber nicht rein fassen, da es weder mit Wasserdampf flüchtig, noch unzersetzt destillierbar ist und so eine Trennung von den begleitenden Verunreinigungen nicht zuläßt. Überraschenderweise fanden wir aber, daß man reines



mit Leichtigkeit und in ausgezeichneter Ausbeute gewinnen kann, wenn man Methylhydrindon nitriert. Während aus Hydrindon nach den Versuchen von Kipping²⁾ die 6-Nitroverbindung nur äußerst mühsam und in ganz schlechter Ausbeute isoliert wird, erhält man, wenn man Methylhydrindon in die fünffache Menge HNO_3 (1.5) unter Kühlung allmählich so einträgt, daß die Temperatur nicht über 15° steigt, dann die hellbraune Lösung eine Viertelstunde bei $10-15^\circ$ stehen läßt und auf Eis gießt, in fast theoretischer Ausbeute das feste, fast ganz reine 6-Nitroprodukt. Zur Entfernung geringer Verunreinigungen löst man in viel Äther, scheidet mit Petroläther kleine Mengen Schmieren ab, dampft ein und krystallisiert den festen gelblichen Rückstand aus Alkohol um. Er schmilzt dann bei 80° . Die Ausbeute an dem reinen Produkt beträgt 80 %.

0.1558 g Sbst.: 0.3576 g CO_2 , 0.0672 g H_2O . — 0.1448 g Sbst.: 9.2 ccm N (16° , 741 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 62.8, H 4.7, N 7.8.

Gef. » 62.5, » 4.8, » 7.1.

¹⁾ B. 40, 1595 [1907].

²⁾ Soc. 65, 495 [1894].

Das Semicarbazon ist in Alkohol sehr schwer löslich und schmilzt bei 253—254°.

0.1102 g Sbst.: 21.1 ccm N (17°, 759 mm).

$C_{10}H_{12}O_3N_4$. Ber. N 22.6. Gef. N 22.3.

Das bei zweitägigem Stehen mit alkoholischem Hydroxylamin sich bildende Oxim wird durch Wasser als feines Krystallmehl ausgefällt und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 169°.

0.1205 g Sbst.: 14.2 ccm N (17°, 756 mm).

$C_{10}H_{10}O_3N_2$. Ber. N 13.6. Gef. N 13.6.

Die Benzalverbindung scheidet sich aus einer Lösung des Ketons und Benzaldehyds in Alkohol auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge allmählich in braunen Krusten ab und zeigt nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 131—132°.

0.1368 g Sbst.: 6.6 ccm N (22°, 737 mm).

$C_{17}H_{13}O_3N$. Ber. N 5.2. Gef. N 5.4.

Das Isonitrosoderivat endlich, das ganz genau so wie die nitrofreie Verbindung (vergl. S. 1275) gewonnen werden kann, ist fast farblos, in Alkohol schwerer löslich wie das Nitromethylhydrindon und schmilzt bei 165—166°.

0.1986 g Sbst.: 0.4000 g CO_2 , 0.0653 g H_2O . — 0.0972 g Sbst.: 10.5 ccm N (19°, 759 mm).

$C_{10}H_8O_4N_2$. Ber. C 54.6, H 3.60, N 12.7.

Gef. » 54.9, » 3.65, » 12.5.

Es löst sich in verdünntem Alkali mit hellbrauner Farbe, liefert in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid eine in Alkohol kaum lösliche Benzoylverbindung vom Schmp. 140°,

0.1652 g Sbst.: 12.8 ccm N (17°, 758 mm).

$C_{17}H_{12}O_5N_2$. Ber. N 9.0. Gef. N 8.6,

und geht unter denselben Bedingungen wie das Nitroketon in das zugehörige Oxim über, das aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisiert und bei 212° schmilzt.

0.1130 g Sbst.: 17.9 ccm N (23°, 741 mm).

$C_{10}H_9O_4N_3$. Ber. N 17.9. Gef. N 17.6.

6-Nitro-3-methyl-1,2-indandion (II.).

Zum Zwecke des glatten Ersatzes der Isonitrosogruppe durch Sauerstoff hat es sich am zweckmäßigsten erwiesen, das Isonitrosoketon in der 6-fachen Menge Formalin und der 3-fachen Menge rau-chender Salzsäure aufzuschwemmen, 20 Minuten unter Umschütteln auf 60—70° zu erwärmen und dann 1 Stunde lang unter zeitweiligem kurzen Aufsetzen aufs Wasserbad bei Zimmertemperatur zu schütteln. Auf diese Weise verwandelt sich das fast farblose Isonitrosoprodukt restlos in ein feinkristallinisches, dunkelrotes Pulver, das nach dem Abfiltrieren und gutem Auswaschen mit Wasser analysenrein ist. Es schmilzt bei 165—166°.

0.1263 g Sbst.: 0.2708 g CO₂, 0.0421 g H₂O. — 0.0972 g Sbst.: 5.9 ccm N (18°, 749 mm).

C₁₀H₇O₄N. Ber. C 58.6, H 3.4, N 6.9.
Gef. » 58.5, » 3.8, » 7.2.

Wie das Methylindandion und dessen Chlorverbindung ist das neue Produkt in allen organischen Lösungsmitteln so leicht löslich, daß es nicht umkristallisiert werden kann. Aus Alkohol auf Zusatz von Wasser oder beim Verdunsten der konzentrierten, mit viel Petroläther versetzten, ätherischen Lösung kommt es in amorpher, zum Teil sogar in schmieriger Form heraus.

Die verdünnte, rote, alkoholisch-wäßrige Lösung des Diketons färbt sich auf Zusatz schon von Spuren Alkali intensiv smaragdgrün; mit Soda oder Ammoniak ist der Farbenumschlag unscharf; beim Ansäuern verschwindet die Farbe sofort und macht der rotbraunen Farbe des Diketons Platz. Mit thiophenhaltigem Benzol und konzentrierter H₂SO₄ erhält man eine prachtvolle grünblaue Indopheninreaktion. Eisenchlorid ruft keine Farbveränderung hervor, Bromwasser wird nicht entfärbt. Mit Phenylhydrazin setzt sich das Diketon — einerlei ob man in alkoholischer Lösung mit essigsaurem Hydrazin oder mit reinem überschüssigem Phenylhydrazin ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbade erwärmt — zum Monophenylhydrazon um, das in Alkohol schwer löslich, rotbraun gefärbt ist und bei 164° schmilzt.

0.0944 g Sbst.: 13.7 ccm N (18°, 743 mm).

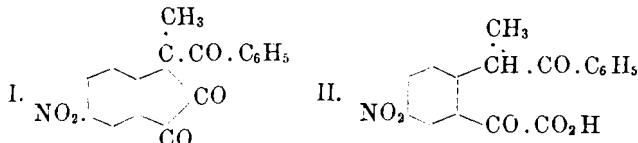
C₁₆H₁₃O₃N₃. Ber. N 16.3. Gef. N 16.4.

Das Chinoxalinderivat entsteht in methylalkoholischer Lösung unter denselben Bedingungen wie beim Methylindandion: es ist hellgrün gefärbt und schmilzt bei 228—229°.

0.1030 g Sbst.: 0.2607 g CO₂, 0.0408 g H₂O. — 0.0756 g Sbst.: 9.8 ccm N (18°, 757 mm).

C₁₆H₁₁O₂N₃. Ber. C 69.3, H 4.0, N 15.2.
Gef. » 69.0, » 4.4, » 14.9.

Beim Schütteln der tiefgrünen, sodaalkalischen Lösung des Nitromethylindandions mit Benzoylchlorid scheidet sich bald — indem die Farbe verschwindet und durch eine bräunliche ersetzt wird — das Benzoylderivat I,



als gelber, etwas klebriger Niederschlag ab, der nach Zerreiben mit Äther fest wird. Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in gelben

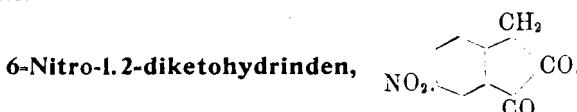
Nadeln vom Schmp. 164° und wird durch Kochen mit Alkohol unter Bildung von Benzoësäureester zersetzt.

0.1203 g Sbst.: 0.2905 g CO₂, 0.0879 g H₂O.

C₁₇H₁₁O₅N. Ber. C 66.0, H 3.6.

Gef. » 65.8, » 3.5.

Aus dem alkalischen Filtrat von I fällen Säuren — ganz wie beim Methylindandion — ein durch verschiedene Löslichkeit in Petroläther trennbares Gemisch von Benzoësäure und einer gelben, bei 95—96° schmelzenden Säure mit 17 Kohlenstoffatomen, die den Charakter einer Ketosäure besitzt, zweifellos durch hydrolytische Sprengung des Kohlenstoffringes in I zustande kommt und die Formel II besitzen dürfte.



Das zum Vergleich der Farberscheinungen, wie sie durch Alkali beim Nitromethylindandion hervorgerufen werden, notwendige Nitroindandion versuchten wir zuerst aus reinem, nach Kipping¹⁾ in mühsamer Weise erhaltenen 6-Nitrohydrindon zu gewinnen. Wir stellten indessen bald fest, daß, wenn man das rohe, zähflüssige Nitrierungsprodukt des α -Hydrindons, das offenbar der Hauptsache nach die 6-Nitroverbindung, die nur durch kleine Verunreinigungen am Krystallisieren verhindert wird, enthält, direkt nitriert, man in ausgezeichneter Ausbeute dieselbe Isonitrosoverbindung wie aus dem kry-stallisierten Nitroketon isolieren kann, so daß ihre Herstellung recht einfach ist. Man nitriert Hydrindon nach Kipping, äthert die Nitroverbindung, die in 60 % Ausbeute entsteht, aus, behandelt sie ohne weitere Reinigung kurze Zeit bei 50° mit Alkohol, Amylbitrit und Salzsäure, setzt Wasser und etwas Äther zu und schüttelt gut durch. Die Hauptmenge der Isonitrosoverbindung scheidet sich, während etwas unverändertes Nitroketon und geringe Beimengungen von Äther aufgenommen werden, in fester Form ab und wird nach dem Zerreiben mit etwas Benzol durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol rein in hellgelben Nadeln vom Schmp. 196° erhalten. In Alkali löst sich die Verbindung wie das Isonitrosoderivat des Nitromethylhydrindons mit brauner Farbe auf.

0.1222 g Sbst.: 0.2341 g CO₂, 0.0360 g H₂O. — 0.0845 g Sbst.: 10.2 ccm N (21°, 752 mm).

C₉H₆O₄N₂. Ber. C 52.4, H 2.9, N 13.6.

Gef. » 52.2, » 3.1, » 13.7.

¹⁾ l. c.

Zur Darstellung des Nitroindandions verfährt man wie bei der Methylverbindung. Das neue Diketon stellt eine dunkelbraune, fein krystallinische Masse dar,

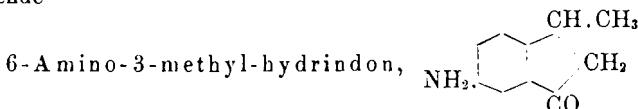
0.0928 g Sbst.: 6.2 ccm N (16°, 743 mm).

$C_9H_5O_4N$. Ber. N 7.3. Gef. N 7.5,

schwärzt sich beim Erhitzen im Capillarrohr, so daß sich sein Schmelzpunkt nicht bestimmen läßt, und löst sich in Alkali, ohne einen besonderen Farbenumschlag zu zeigen, mit rotbrauner Farbe.

Acidylderivate des 6-Amino-3-methyl-1,2-diketohydrindens (III.).

Das Nitromethylhydrinden kann leicht in der üblichen Weise mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert werden. Das sich mit carbonatfreier Natronlauge in der Kälte als schwach gelbe Krystallmasse abscheidende



ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich; aus Äther-Petroläther erhält man es in gelben Nadeln vom Schmp. 103.5°.

0.1117 g Sbst.: 0.3043 g CO_2 , 0.0693 g H_2O . — 0.0941 g Sbst.: 7.1 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{10}H_{11}ON$. Ber. C 74.5, H 6.8, N 8.7.

Gef. » 74.3, » 6.9, » 8.7.

Das Chlorhydrat ist in Alkohol leicht löslich und nicht hygroskopisch; beim Erwärmen im Capillarrohr schwärzt es sich allmählich, ohne zu schmelzen.

0.1172 g Sbst.: 0.2613 g CO_2 , 0.0660 g H_2O , 0.0211 g Cl.

$C_{10}H_{12}ONCl$. Ber. C 60.8, H 6.1, Cl 18.0.

Gef. » 60.8, » 6.3, » 18.0.

Das in Alkohol leicht lösliche Pikrat schmilzt bei 144° (ber. N 14.4, gef. N 14.3), der sich schnell mit Phenylsenföl bildende Phenyl-thioharnstoff ist in Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 181.5° (ber. N 9.4, gef. N 9.4), das Oxim löst sich in Wasser so leicht, daß es nicht ausfällt wenn die das Aminoketon und Hydroxylamin enthaltende alkoholische Lösung nach mehrätigem Stehen mit Wasser versetzt wird. Man dunstet daher zur Isolierung des Oxims die alkoholische Lösung im Vakuum ein und krystallisiert den farblosen, krystallinischen Rückstand aus viel Wasser um. Schmp. 145.5°.

0.1030 g Sbst.: 14.2 ccm N (17°, 747 mm).

$C_{10}H_{12}ON_2$. Ber. N 15.9. Gef. N 15.7.

Diazotiert man das Aminoketon und behandelt in der üblichen Weise mit Kupferchlorür, so erhält man beim Durchleiten von Wasserdampf reines 6-Chlor-3-methylhydrindon, das durch seine Isonitroso-

verbindung identifiziert wurde. Daraus folgt, wie eingangs erwähnt, die 6-Stellung der Nitrogruppe im Nitromethylhydrindon, folglich auch im Nitromethyldiketohydrinden. Die Acetylierung (mit Essigsäure-anhydrid) und Benzoylierung (nach Schotten-Baumann) des Amino-methylhydrindons verlaufen ohne Komplikationen. Die Acetylverbindung ist in heißem Wasser etwas löslich und kann daraus gut umkristallisiert werden. Glänzende Krystalle, die in kaltem Alkohol schwer löslich sind und sich bei 182° verflüssigen.

0.1327 g Sbst.: 0.3442 g CO₂, 0.0744 g H₂O.

C₁₂H₁₃O₂N. Ber. C 70.6, H 6.4.

Gef. » 70.8, » 6.2.

Bei fast derselben Temperatur (181°) schmilzt auch die Benzoylverbindung, die sich aber gar nicht in Wasser, kaum in Äther, schwer in Alkohol löst.

0.1221 g Sbst.: 0.3440 g CO₂, 0.0612 g H₂O. — 0.0972 g Sbst.: 4.8 ccm N (14°, 758 mm).

C₁₇H₁₅O₂N. Ber. C 77.0, H 5.7, N 5.5.

Gef. » 76.8, » 5.6, » 5.8.

Die Einführung der Isonitrosogruppe mit Salzsäure und Amylnitrit läßt sich bei der Acetyl- und bei der Benzoylverbindung gut bewerkstelligen, nur ist es wegen der Schwerlöslichkeit der beiden Körper in kaltem Alkohol notwendig, eine bei 60° gesättigte alkoholische Lösung zu verwenden und bei 60° zu arbeiten. Die nach 15 Minuten langer Einwirkung mit Wasser ausfallenden Niederschläge enthalten noch etwas Ausgangsverbindung: zu ihrer Entfernung zerreibt man mit kalter, verdünnter Natronlauge, filtriert die gelbbraunen Lösungen vom Ungelösten ab und fällt mit Säure.

Das farblose, in Äther kaum, in Alkohol schwer lösliche Benzamido-methyl-isonitroso-hydrindon schmilzt bei 229° unter Zersetzung.

0.0989 g Sbst.: 0.2508 g CO₂, 0.0434 g H₂O. — 0.1088 g Sbst.: 8.5 ccm N (17°, 745 mm).

C₁₇H₁₄O₃N₂. Ber. C 69.4, H 4.8, N 9.5.

Gef. » 69.2, » 4.8, » 9.1.

Das Acetamino-methyl-isonitroso-hydrindon, das dieselben Löslichkeitsverhältnisse aufweist, fängt oberhalb von 220° an, sich so stark zu zersetzen, daß eine genaue Beobachtung des Schmelzpunktes nicht möglich war.

0.1112 g Sbst.: 12 ccm N (17°, 747 mm).

C₁₂H₁₂O₃N₂. Ber. N 12.1. Gef. N 12.3.

Von den beiden Acidylderivaten wird, wie wir uns leider überzeugen mußten, die Acetylverbindung während der für die Abspaltung

der Isonitrosogruppe durch Formaldehyd und Salzsäure notwendigen Zeit partiell verseift, so daß sie für die letzte, uns noch vom Endziel trennende Etappe nicht verwendet werden konnte. Widerstandsfähig erwies sich aber der Benzamidokomplex. Verfährt man in der früher beschriebenen Weise, indem man auch hier Wasserbad-Temperatur anwendet, so erhält man eine dunkelrotbraun gefärbte salzaure Lösung und eine etwas zähe, am Boden liegende, dunkle Masse. Diese, die beim Erkalten erstarrt, enthält auch nach 1-stündiger Dauer noch etwas Isonitrosoverbindung, während sich in der Lösung reines 6-Benzamido-3-methyl-1,2-indandion befindet: man gießt heiß ab und bekommt es auf Zusatz von Wasser als rotbraunen, feinen Niederschlag, der sich in allen organischen Lösungsmitteln leicht löst. Aus der Lösung in Alkohol wird es durch Wasser als feines Pulver gefällt, das bei 133—135° zu einer tiefroten Flüssigkeit schmilzt.

0.0931 g Sbst.: 0.2477 g CO₂, 0.0414 g H₂O. — 0.2082 g Sbst.: 8.4 ccm N (20°, 761 mm).

C₁₇H₁₃O₃N. Ber. C 73.1, H 4.7, N 5.2.
Gef. » 72.4, » 5.0, » 4.8.

Die Farberscheinungen, die das neue Diketon gibt, sind dem Farbtone nach dieselben wie beim Nitromethylindandion, nur etwas schwächer. Beim Erwärmen mit überschüssigem Phenylhydrazin auf dem Wasserbad und Zusatz von Essigsäure wird leicht das Diphenylhydrazon gebildet, das rotbraun gefärbt ist und zwischen 166° und 170° schmilzt.

0.0532 g Sbst.: 7.3 ccm N (24°, 753 mm).

C₂₉H₂₅ON₅. Ber. N 15.25. Gef. N 14.98.

Mit *o*-Phenyldiamin in methylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbade tritt glatte Kondensation zum Chinoxalinderivat ein, das aber infolge seiner Löslichkeit sich nicht abscheidet, sondern — nach etwa 1 Stunde — mit Wasser ausgefällt werden muß. Es ist dunkelgelb gefärbt, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und wird durch Lösen in Äthylalkohol und Ausspritzen mit Wasser gereinigt. Schmp. 177—180°.

0.1106 g Sbst.: 0.3167 g CO₂, 0.0483 g H₂O. — 0.1268 g Sbst.: 13.2 ccm N (19°, 755 mm).

C₂₂H₁₇ON₃. Ber. C 78.6, H 4.9, N 12.0.
Gef. » 78.1, » 4.9, » 12.1.