

unter Salzsäure-Entwicklung erfolgte Lösung wird abgekühlt und allmählich mit Aluminiumchlorid (5—6 g) versetzt. Die Reaktion geht unter Wärmeentwicklung vor sich und ist nach ca. 20 Minuten beendet. Man gießt alsdann die dunkle Reaktionsflüssigkeit auf Eis, wäscht die sich ausscheidende, rötlich gefärbte Substanz zunächst mit Natriumcarbonat, darauf mit Wasser und löst sie in heißem Alkohol. Aus der roten, tief grün fluoreszierenden Lösung scheidet sich das Chromon-Derivat in hellgelben Nadeln ab, die bei 177—178° schmelzen.

0.1455 g Sbst.: 0.4240 g CO₂, 0.0620 g H₂O.

C₂₀H₁₄O₄. Ber. C 79.48, H 4.64.

Gef. • 79.47, • 4.74.

Der Körper ist wenig löslich in Äther; von Alkohol wird er bei gewöhnlicher Temperatur schwer aufgenommen, leicht jedoch in der Siedehitze. Charakteristisch für ihn ist die rote Farbe und die grüne Fluorescenz seiner alkoholischen Lösung, sowie die gelbe Farbe seiner Solution in konz. Schwefelsäure; auch diese fluorescirt grün, allein weniger stark als die erstere.

Durch 1-stündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D. 1.7) wird das [Methoxy-naphthyl]-chromon entmethylisiert. Das dunkel gefärbte Reaktionsprodukt wird durch Waschen mit schwefliger Säure hellbraun; es löst sich zum größten Teil in verdünnter Kalilauge und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder gefällt. Infolge von Materialmangel mußte die nähere Untersuchung des vorliegenden [Oxy-naphthyl]-chromons unterbleiben.

85. S. Ruhemann: Über die [2.3-Dimethoxy-phenyl]-propiolsäure und das 4.5-Dimethoxy-hydrindon.

(Eingegangen am 20. Januar 1920.)

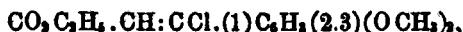
Ausgangspunkt der in dieser Arbeit mitgeteilten Versuche war das *o*-Vanillin (I.), das F. Nölting¹⁾ eingehend untersucht hat. Der durch Methylieren mittels Methylsulfats daraus entstehende 2.3-Dimethoxy-benzaldehyd wird durch Einwirkung von Natrium und Äthylacetat in den 2.3-Dimethoxy-zimtsäureester übergeführt. Ausgehend von diesem Ester, gelangt man über sein Dibromid zu der [2.3-Dimethoxy-phenyl]-propiolsäure,



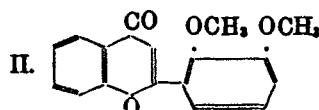
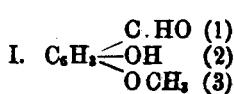
die durch Einwirkung von Salzsäuregas auf ihre alkoholische Lösung — analog der in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen [4-

¹⁾ A. ch. [8] 19, 476 (1910).

Methoxy-1-naphthyl]-propiolsäure — unter gleichzeitiger Anlagerung von Chlorwasserstoff esterifiziert wird. Der so gewonnene 2.3-Dimethoxy- β -chlor-zimtsäure-ester,

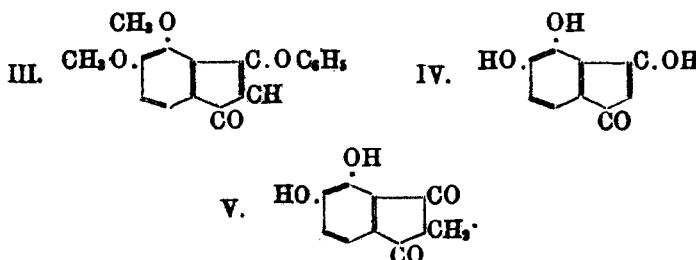


liefert unter dem Einfluß von Natrium-phenolat den 2.3-Dimethoxy- β -phenoxy-zimtsäure-ester, der bei der Verseifung ein ziemlich leicht zu trennendes Gemenge der beiden stereoisomeren 2.3-Dimethoxy- β -phenoxy-zimtsäuren, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH:C}(\text{OC}_6\text{H}_3(1)\text{C}_6\text{H}_3(2.3)(\text{OCH}_3)_2$, ergibt. Durch sukzessive Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Chloraluminium werden beide Säuren in ein cyclisches System übergeführt, das jedoch nicht das erwartete 2.3'-Dimethoxy-flavon (II.) ist, sondern der Phenyläther des

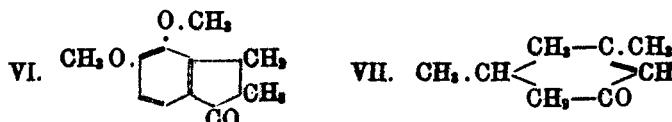


3-Oxy-4.5-dimethoxy-indons (III.).

Das Halogen des zunächst gebildeten Säurechlorids greift daher ringbildend nicht in die Phenoxyl-, sondern in die [Dimethoxy-phenyl]-Gruppe ein. Daß dem Kondensationsprodukt diese Formel zukommt, folgt aus seinem Verhalten gegen Jodwasserstoff. Unter Abspaltung von Phenol und den Methylgruppen entsteht eine Verbindung, die als 3.4.5-Trioxy-indon (IV.) oder sein Tautomeres (V.), das 4.5-Dioxy-1.3-indandien zu betrachten ist.

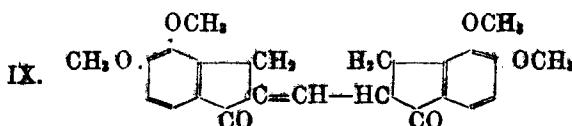
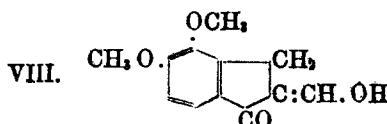


Außer den angedeuteten Resultaten sind in dieser Arbeit die Ergebnisse beschrieben, die das Studium des 4.5-Dimethoxy-1-hydrindons (VI.) ergab, das aus der durch Reduktion der 2.3-Di-



methoxy-zimtsäure entstehenden β -[2,3-Dimethoxy-phenyl]-propionsäure sich bequem darstellen läßt. Seine Umwandlung in das entsprechende Triketon unter denselben Bedingungen, welche ausgehend vom α -Hydrindon zu dem Triketo-hydrinden-Hydrat¹⁾ führen, gelang nicht, da bei der Einwirkung von Alkali auf die alkoholische Lösung des Gemisches von Dimethoxy-hydrindon und *p*-Nitroso-dimethylanilin kein Azomethin, sondern *p*,*p*'-[Tetramethyl-diamino]-azoxybenzol, $(\text{CH}_3)_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{N.O.C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3)_2$, gebildet wird. Eine ähnliche Beobachtung wurde vor einiger Zeit²⁾ bei dem Versuch gemacht, das Dimethyl-cyclo-hexenon der Formel VII. durch *p*-Nitroso-dimethylanilin in das Azomethin umzuwandeln.

Wie das [Hydroxy-methylen]-hydrindon³⁾, wird auch das aus dem 4,5-Dimethoxy-hydrindon leicht erhältliche Oxymethylen-Derivat (VIII.)



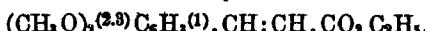
beim Erhitzen kondensiert, und es bildet sich unter Abspaltung von Ameisensäure das rot gefärbte Produkt der Formel IX.

Wie aus Folgendem ersichtlich, zeigt das 4,5-Dimethoxy-hydrindon auch in anderer Beziehung ein dem Hydrindon analoges Verhalten.

Experimenteller Teil.

[2,3-Dimethoxy-phenyl]-propionsäure.

Der durch Einwirkung von Methylsulfat und Alkali auf das *o*-Vanillin nach der Vorschrift von F. Nölting⁴⁾ dargestellte 2,3-Dimethoxy-benzaldehyd wird unter dem Einfluß von Natrium und Äthylacetat in den 2,3-Dimethoxy-zimtsäureester,



übergeführt. Er wurde vor einigen Jahren von Perkin und Robinson⁵⁾ nach derselben Methode gewonnen, jedoch nicht isoliert, und bereits vorher hatte ihn Kranichfeldt⁶⁾ durch Esterifizieren

¹⁾ F. Ruhemann, Soc. 97, 1438 [1910].

²⁾ Soc. 101, 1738 [1912].

³⁾ Ruhemann und Levy, Soc. 101, 2546 [1912]. ⁴⁾ l. c.

⁵⁾ Soc. 105, 2387 [1914], ⁶⁾ B. 46, 4016 [1913].

der aus dem Aldehyd mit Hilfe der Perkin'schen Reaktion gewonnenen Säure erhalten. Er siedet unter einem Druck von 15 mm bei 184—185° und erstarrt beim Abkühlen zu einer festen Masse, die aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 45—46° schmelzenden Prismen krystallisiert.

0.2070 g Sbst.: 0.5015 g CO_2 , 0.1280 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 65.10, H 6.78.

Gef. > 65.02, > 6.87.

Behufs Überführung des Esters in den 2,3-Dimethoxy- α,β -dibrom-propionsäureester fügt man zu einer Lösung in Schwefelkohlenstoff die berechnete Menge Brom, das bei Gegenwart von direktem Sonnenlicht rasch absorbiert wird; dabei entwickelt sich etwas Bromwasserstoff selbst bei Ausschluß von Feuchtigkeit und beim Zusatz des Halogens zu der mit Eis gekühlten Lösung. Das nach dem Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs zurückbleibende rotgefärbte Öl läßt sich nicht reinigen: es erstarrt nicht undersetzt sich bei der Vakuum-Destillation unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Infolgedessen wurde es nicht analysiert, sondern alsbald in die [2,3-Dimethoxy-phenyl]-propiolsäure übergeführt. Zu diesem Zwecke trägt man es in die alkoholische Lösung von Kaliumhydroxyd (3 Mol.) ein, erhitzt die Mischung unter Rückflußkühlung 8 Stdn. auf dem Wasserbade und entfernt darauf den größten Teil des Alkohols durch Destillation. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, die alkaliisch reagierende, von öliger Abscheidung getrübte Lösung durch Ausschütteln mit Äther geklärt und nach Entfernung des gelösten Äthers durch einen Luftstrom mit verdünnter Salzsäure angesäuert.

Die [2,3-Dimethoxy-phenyl]-propiolsäure scheidet sich in Gestalt eines gelben Öles ab, das im Laufe einiger Stunden fest wird. Die Säure wird leicht von Alkohol aufgenommen und krystallisiert aus Petroläther (Sdp. 60—70°), in dem sie sich recht schwer löst, in farblosen, bei 108—109° schmelzenden Prismen.

0.2080 g Sbst.: 0.4895 g CO_2 , 0.0930 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 64.08, H 4.85.

Gef. > 64.13, > 4.96.

2,3-Dimethoxy- β -chlor-zimtsäureester.

Wie die [4-Methoxy-1-naphthyl]-propiolsäure (siehe die vorhergehende Mitteilung), so läßt sich auch die [2,3-Dimethoxy-phenyl]-propiolsäure nicht durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf ihre alkoholische Lösung verestern, ohne daß sich zugleich Salzsäure anlagert. Der in üblicher Weise durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff entstehende Ester ist ein farbloses Öl, das unter einem Druck von 12 mm bei 190—191° siedet.

0.2095 g Sbst.: 0.4422 g CO₂, 0.1060 g H₂O.
 $C_{12}H_{14}O_4Cl$. Ber. C 57.67, H 5.55.
 Gef. » 57.57, » 5.62.

2.3-Dimethoxy- β -phenoxy-zimtsäureester.

Zu seiner Darstellung wird der 2.3-Dimethoxy- β -chlor-zimtsäureester (46 g) in die heiße Lösung von metallischem Natrium (4 g) in einem Überschuß von Phenol eingetragen, das Gemisch 1/2 Stde. unter Rückflußkühlung auf dem Sandbade erhitzt, die erkalte Reaktionsmasse alsdann mit verdünnter Schwefelsäure und Äther gut durchgeschüttelt und die ätherische Schicht schließlich durch Behandeln mit Kalilauge vom unangegriffenen Phenol befreit. Das nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende Öl liefert beim Fraktionieren im luftverdünnten Raume den 2.3-Dimethoxy- β -phenoxy-zimtsäureester (42—44 g) in der Form eines zähen, hellgelben Öles, das unter einem Druck von 12 mm bei 242—244° siedet.

0.2215 g Sbst.: 0.5630 g CO₂, 0.1220 g H₂O. — 0.2080 g Sbst.: 0.5280 g CO₂, 0.1160 g H₂O.

$C_{15}H_{20}O_6$. Ber. C 69.51, H 6.10.
 Gef. » 69.32, 69.28, » 6.12, 6.20.

Bei der

Hydrolyse des 2.3-Dimethoxy- β -phenoxy-zimtsäureesters entsteht ein Gemenge der beiden stereomeren 2.3-Dimethoxy- β -phenoxy-zimtsäuren, die sich infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol verhältnismäßig leicht trennen lassen.

Nach 1-stündigem Kochen des Esters mit methylalkoholischem Kali auf dem Wasserbade dampft man den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und entfernt die durch eine ölige Abscheidung hervorgerufene Trübung der Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Äther. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure wird ein festes Produkt gefällt, das selbst in kochendem Alkohol teilweise recht schwer löslich ist.

Aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten farblose, derbe Krystalle ab, die nach dem Umlösen bei 192—193° unter Gasentwicklung schmelzen und in Äther sehr wenig löslich sind.

0.2070 g Sbst.: 0.5165 g CO₂, 0.1015 g H₂O.
 $C_{17}H_{16}O_6$. Ber. C 68.00, H 5.33.
 Gef. » 68.05, » 5.39,

Die stereomere Säure ist in der alkoholischen Mutterlauge enthalten. Letztere wird auf dem Wasserbade eingeengt und noch heiß mit Wasser bis zur eintretenden Trübung versetzt. Beim Abkühlen scheiden sich statt der derben, glänzenden Prismen, in denen die

erstere Säure krystallisiert, seideglänzende Nadeln ab, die nach wiederholter Krystallisation aus verdünntem Weingeist nicht ganz scharf bei 137—138° schmelzen und sich in Äther reichlich lösen.

0.2048 g Sbst.: 0.5102 g CO₂, 0.0995 g H₂O. — 0.2110 g Sbst.: 0.5265 g CO₂, 0.1020 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₅. Ber. C 68.00, H 5.33.

Gef. > 67.94, 68.05, • 5.40, 5.37.

Beide Säuren werden von konz. Schwefelsäure in der Kälte aufgenommen; die Lösungen sind in beiden Fällen rot gefärbt.

4.5-Dimethoxy-3-phenoxy-indon (Formel III).

Während bei der sukzessiven Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Chloraluminium auf die bisher untersuchten β -Phenoxy-zimtsäuren und ihre Analogen die Flavone entstehen, tritt bei der gleichen Behandlung der beiden 2.3-Dimethoxy- β -phenoxy-zimtsäuren Kondensation zu einem Indon-Derivat ein.

Die in Benzol suspendierte, bei 192—193° schmelzende Säure (8 g) — oder das Gemenge beider Stereoisomeren — versetzt man mit Phosphorpentachlorid (5.7 g) und fügt zu der nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade erfolgten und darauf abgekühlten Lösung Aluminiumchlorid (20 g). Die Reaktion vollzieht sich unter Wärmeentwicklung und Dunkelfärbung der Flüssigkeit. Wird diese nach Verlauf von ca. 20 Min. auf Eis gegossen, so schlägt die Farbe in Gelb um, und es scheidet sich ein fester Körper ab, den man nacheinander mit Natriumcarbonat und Wasser wäscht. Er krystallisiert aus Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen, die bei 199—200° schmelzen. Eine weitere kleinere Menge lässt sich aus dem benzolischen Filtrat der Reaktionsmasse isolieren.

0.2057 g Sbst.: 0.5460 g CO₂, 0.0910 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₄. Ber. C 72.34, H 4.96.

Gef. > 72.39, > 4.92.

Die Verbindung ist recht schwer löslich in kochendem Alkohol, nur wenig in Benzol und Äther; ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist schwach gelb gefärbt und zeigt keine Fluorescenz.

Das Indon-Derivat lässt sich auch aus der 2.3-Dimethoxy- β -phenoxy-zimtsäure, allerdings nur in geringer Menge gewinnen bei Anwendung von konz. Schwefelsäure als Kondensationsmittel. Zu diesem Zwecke löst man sie in der Mineralsäure bei gewöhnlicher Temperatur, bewahrt die tiefrote Lösung über Nacht auf und gießt sie alsdann auf Eis. Der sich ausscheidende feste Körper schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 199°.

4.5-Dioxy-1.3-indandion (Formel V).

Beim Kochen des Phenyläthers mit rauchender Jodwasserstoff-säure geht er zunächst in Lösung, alsdann scheiden sich, wenn diese konzentriert ist, Krystalle ab. Nach halbstündigem Erhitzen gießt man die Reaktionsmasse in Wasser, löst den ausgeschiedenen festen Körper in verdünnter Natronlauge und fällt ihn alsdann durch Zusatz von Salzsäure. Er wird leicht von Alkohol, schwer jedoch von kochendem Wasser aufgenommen und krystallisiert aus der wäßrigen Lösung in Gruppen farbloser Nadeln, die beim Trocknen im Wasserbade sich schwach braun färben und bei 277—278° unter Zersetzung schmelzen, nachdem sie bereits einige Grade vorher zu erweichen und sich dunkel zu färben begonnen haben.

0.2125 g Sbst.: 0.4720 g CO₂, 0.0675 g H₂O. — 0.2050 g Sbst.: 0.4565 g CO₂, 0.0635 g H₂O.

C₉H₆O₄. Ber. C 60.67, H 3.57.

Gef. > 60.57, 60.73, > 3.50, 3.44.

Das Dioxy-indandion löst sich sowohl in Alkalien wie in ihren Carbonaten. Seine Lösung in Ammoniak gibt auf Zusatz von Silbernitrat ein weißes Silbersalz, das jedoch sehr unbeständig ist und selbst bei gewöhnlicher Temperatur, schneller jedoch beim Erwärmen schwarz wird. Durch Eisenchlorid wird die wäßrige Lösung des Indandions rot-violett gefärbt. Neben dieser Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf den Phenyläther C₁₇H₁₄O₄ Phenol. Behufs seiner Isolierung wurde das Filtrat von dem aus der Reaktionsmasse durch Wasser gefällten Dioxy-indandion durch vorsichtigen Zusatz von Natriumcarbonat alkalisch gemacht und darauf ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers verbleibt ein Öl, das durch den Geruch und die Eisen- und Brom-Reaktionen als Phenol erkannt wurde.

4.5-Dimethoxy-1-hydrindon (Formel VI).

Es wurde bereits von Perkin und Robinson¹⁾ aus der durch Reduktion der 2.3-Dimethoxy-zimtsäure entstehenden 2.3-Dimethoxy- β -phenyl-propionsäure dargestellt. Als Kondensationsmittel wandten diese Forscher Phosphorsäureanhydrid an, das sie während 1 $\frac{1}{2}$, Stdn. bei Wasserbad-Temperatur auf die benzolische Lösung der Säure wirken ließen. Bequemer und ertragreicher ist jedoch das Verfahren, das zur Gewinnung der Flavone aus den Phenoxy-zimtsäuren mit Erfolg benutzt wurde. Man versetzt die in Benzol suspendierte 2.3-Dimethoxy- β -phenyl-propionsäure (10 g) mit Phosphorpentachlorid

¹⁾ Soc. 105, 2388 [1914].

(10 g) und fügt allmählich zu der nach gelindem Erwärmen erfolgten Lösung unter Eiskühlung Chloraluminiu. Nachdem die Einwirkung, die sofort einsetzt, beendigt ist, wird die rot gefärbte Reaktionsmasse auf gestoßenes Eis gegossen. Die Flüssigkeit wird alsdann mit Äther extrahiert, die ätherisch-benzolische Schicht mit Soda geschüttelt und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium Äther und Benzol abdestilliert. Das zurückbleibende Öl (12—13 g) erstarrt nach kurzer Zeit zu einer festen Masse, die aus Petroläther in gelblichen Blättchen krystallisiert. Der Schmelzpunkt des Hydrindons, der sich nach wiederholtem Umkristallisieren nicht änderte, wurde bei 77—78° gefunden, während Perkin und Robinson¹⁾ ihn bei 82° beobachteten.

0.1957 g Sbst.: 0.4930 g CO₂, 0.1120 g H₂O.
 $C_{11}H_{12}O_2$. Ber. C 68.75, H 6.25.
 Gef. ․ 68.70, ․ 6.36.

Versuche, das Dimethoxy-hydrindon mit Hilfe von *p*-Nitroso-dimethylanilin in das Azomethin überzuführen, waren erfolglos. Auf Zusatz einiger Tropfen Kalilauge zu der alkoholischen Lösung der Mischung des Hydrindons und der Nitroso-Verbindung schlägt unter Wärmeentwicklung die Farbe in rotbraun um, und es scheiden sich innerhalb mehrerer Stunden Krystalle aus, die im Verlauf von drei Tagen an Menge zunehmen. Sie werden von kochendem Alkohol recht schwer aufgenommen und krystallisieren aus der Lösung in gelbbraunen Nadeln. Durch den Schmelzpunkt (239—240°) und die Analyse ist die Verbindung als *p,p'*-[Tetramethyl-diamino]-azoxybenzol, (CH₃)₂N.C₆H₄.N₂O.C₆H₄.N(CH₃)₂, charakterisiert.

0.1715 g Sbst.: 29.4 ccm N (18°, 755 mm).
 $C_{16}H_{26}ON_4$. Ber. N 19.71. Gef. N 19.65.

Das Alkali wirkt daher in diesem Falle fast ausschließlich auf das in der Mischung enthaltene *p*-Nitroso-dimethylanilin.

**2-[Oxy-methylen]-4,5-dimethoxy-1-hydrindon
 (Formel VIII).**

Zu seiner Gewinnung fügt man zu der Suspension von trocknem Natriumalkoholat (2.6 g) in absolutem Äther zunächst eine ätherische Lösung des 4,5-Dimethoxy-1-hydrindons (7.3 g) und darauf Äthylformiat (3.5 g); man bewahrt die Mischung über Nacht auf und versetzt sie alsdann mit eiskaltem Wasser, das den grauen Niederschlag, der sich bei der Reaktion gebildet hat, mit roter Farbe löst. Beim Ansäuern der wäßrigen Schicht mit Essigsäure wird das

¹⁾ I. c.

2-[Oxymethylen]-4,5-dimethoxy-1-hydrindon als weißes Pulver gefällt. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in nahezu farblosen Nadeln, die bei 130° erweichen und bei 135—136° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen.

Für die Analyse wurde der Körper zunächst über Schwefelsäure und alsdann im Wasserbade getrocknet; dabei färbt er sich gelblich.

0.1895 g Sbst.: 0.4555 g CO₂, 0.0930 g H₂O.
 $C_{12}H_{11}O_4$. Ber. C 65.45, H 5.45.
 Gef. > 65.55, > 5.45.

Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt; von Natronlauge, Ammoniak und Natriumcarbonat wird es leicht mit rotvioletter Farbe aufgenommen; auf Zusatz von Silbernitrat zu seiner Lösung in Ammoniak entsteht kein Niederschlag, beim Erwärmen der Mischung tritt Reduktion unter Spiegelbildung ein.

Das Kupfersalz fällt als grünlich-gelbes Pulver beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Oxymethylen-Verbindung mit Kupferacetat; es krystallisiert aus Weingeist, von dem es sehr schwer aufgenommen wird, in mikroskopischen Nadeln.

0.2370 g Sbst.: 0.0372 g CuO.
 $(C_{12}H_{11}O_4)_2Cu$. Ber. Cu 12.57. Gef. Cu 12.52.

Beim Vermischen einer konzentrierten weingeistigen Lösung des Oxymethylen-Körpers mit Anilin scheidet sich das

Anilid, $C_{12}H_{10}O_2$: CH.NH.C₆H₅

ab; es krystallisiert aus Alkohol, der es in der Hitze leicht löst, in gelben Prismen, die bei 163° schmelzen.

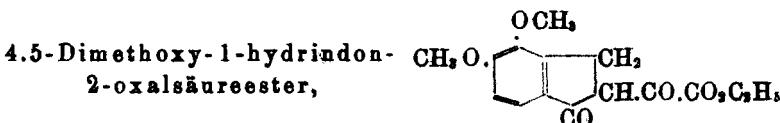
0.2215 g Sbst.: 9.5 ccm N (18°, 746 mm).
 $C_{13}H_{17}O_3N$. Ber. N 4.75. Gef. N 4.85.

Die

Kondensation des 2-[Oxy-methylen]-4,5-dimethoxy-1-hydrindons

liefert unter Abspaltung von 1 Mol. Ameisensäure aus 2 Mol. des Hydrindons die Methenylverbindung IX, wenn man das Oxymethylen-Derivat im Ölbad einer Temperatur von 160° aussetzt. Zunächst schmilzt es, alsdann entweichen Ameisensäure-Dämpfe. Nachdem die dabei auftretende Blasenbildung aufgehört hat, wird abgekühlt und das zähflüssige Produkt mit etwas Weingeist verrieben; es gesteht dann zu einer festen Masse, die beim Kochen mit Alkohol, von dem sie recht schwer aufgenommen wird, in Lösung geht und daraus in schönen, roten, bei 222° schmelzenden Prismen krystallisiert.

0.1845 g Sbst.: 0.4740 g CO₂, 0.0940 g H₂O.
 C₂₃H₂₂O₆. Ber. C 70.05, H 5.58.
 Gef. • 70.07, • 5.66.



Behufs seiner Gewinnung fügt man zu einer Suspension von trocknem Natriumalkoholat (3.4 g) in absolutem Äther Oxalsäureester (7.4 g) und nach erfolgter Lösung das Dimethoxy-hydrindon (9.6 g), gelöst in Äther. Die Reaktion vollzieht sich alsbald unter Abscheidung eines tiefgelben Niederschlags. Nach 1-tägigem Aufbewahren der Mischung versetzt man sie mit verdünnter Schwefelsäure, dabei heilt sich die Farbe des Niederschlags auf, ohne daß er in Lösung geht. Er ist wenig löslich in kaltem, reichlich jedoch in kochendem Alkohol und krystallisiert daraus in gelben, bei 132–133° schmelzenden Nadeln.

0.2000 g Sbst.: 0.4515 g CO₂, 0.0995 g H₂O.
 C₁₅H₁₆O₆. Ber. C 61.64, H 5.48.
 Gef. • 61.55, • 5.53.

Die alkoholische Lösung des Esters wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt.

Durch $\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen des Esters mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade liefert er die

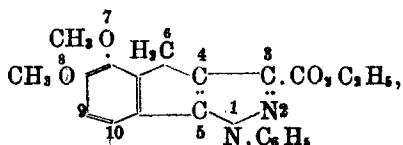
4.5-Dimethoxy-1-hydrindon-2-oxalsäure.

Sie scheidet sich auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zu der vom Alkohol durch Destillation befreiten und alsdann in Wasser gelösten Reaktionsmasse als gelber, gelatinöser Niederschlag ab. Da er sich durch Filtration nur recht schwer sammeln läßt, wird er auf Ton gestrichen und nach dem Trocknen durch Kochen mit Eisessig in Lösung gebracht, aus der die Säure in gelben Nadeln krystallisiert, die bei 232° unter Zersetzung schmelzen, nachdem sie einige Grade vorher zu erweichen begonnen haben.

0.1925 g Sbst.: 0.4170 g CO₂, 0.0795 g H₂O.
 C₁₂H₁₂O₆. Ber. C 59.09, H 4.55.
 Gef. • 59.08, • 4.59.

Die Säure wird sehr schwer von Alkohol aufgenommen, mit Eisenchlorid gibt diese Lösung eine rotbraune Farbreaktion zum Unterschied von der grünen Färbung, die das Metalchlorid mit dem Ester liefert.

1-Phenyl-7.8-dimethoxy-[indeno-2.3:4.5-pyrazol]-3-carbonsäureester,



Der Ester wird leicht erhalten, wenn die weingeistige Lösung einer Mischung gleicher Mengen des 4.5-Dimethoxy-1-hydrindon-2-oxalsäureesters und Phenylhydrazin-Hydrochlorids in Gegenwart einiger Tropfen konz. Salzsäure auf dem Wasserbade digeriert wird. Bereits während des Erhitzens des Gemisches fällt ein Teil des Esters krystallinisch aus, und die Abscheidung ist nahezu vollständig beim Erkalten. Er krystallisiert aus Alkohol, von dem er selbst in der Siedehitze schwer aufgenommen wird, in farblosen, seideglänzenden Nadeln, die bei 172—173° schmelzen.

0.1985 g Sbst.: 0.5045 g CO₂, 0.0995 g H₂O.
 $C_{21}H_{20}O_4N_2$. Ber. C 69.23, H 5.49.
 Gef. • 69.31, • 5.57.

Versetzt man die Lösung des Esters in kochendem Weingeist mit alkoholischem Kali, so gesteht sie zu einem farblosen Gel, das sich weder während wochenlangem Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erhitzen auf dem Wasserbade verflüssigt; erst auf Wasserzusatz tritt klare Lösung ein, aus der durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure die

1-Phenyl-7.8-dimethoxy-[indeno-2.3:4.5-pyrazol]-3-carbonsäure

gelatinös gefällt wird. Nach dem Trocknen auf Ton wird sie durch Kochen mit Alkohol in Lösung gebracht; sie scheidet sich daraus in haarfeinen, gekrümmten Nadeln ab, die bei 240—241° unter Zersetzung schmelzen.

0.2125 g Sbst.: 16 ccm N (18°, 748 mm).
 $C_{19}H_{16}O_4N_2$. Ber. N 8.33. Gef. N 8.55.

Meinem Freunde, Prof. E. Noëting, durch dessen Vermittlung ich in den Besitz des zu dieser Arbeit erforderlichen *o*-Vanillins gelangt bin, sage ich auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank.