

Die Ansätze I) und II) wurden gemeinsam aufgearbeitet. Die erste Krystallisation ergab 56.5 g Heptaacetyl-primverose vom Schmp. 216°. $[\alpha]_D^{20} = -0.42^\circ \times 15/0.5134 = -12.3^\circ$ in Chloroform. (Literaturangabe für β -Verb.: -28.5° in Chloroform).

Aus den Mutterlaugen gewann man noch 10 g Heptaacetat vom Schmp. 194.5°, Sinterung bei 185°.

Nach diesem Verfahren erhält man also ein Heptaacetat, das aus einem Gemisch der beiden isomeren Heptaacetate besteht, wobei aber die β -Verbindung überwiegt. Dieses Gemisch ist aber geeignet zur Überführung in freie Primverose und in α -Acetobrom-primverose.

α -Acetobrom-primverose ($C_{23}H_{31}O_{15}Br$).

20.0 g Heptaacetyl-primverose werden in 120 ccm alkoholfreiem trocknen Chloroform gelöst, unter Eiskühlung eine Lösung von 15 g Titan-tetrabromid in Chloroform zugesetzt, 6 Stdn. bei Zimmertemperatur stehengelassen, dann auf Eis gegossen. Die Chloroformlösung wird mit Eiswasser gegen Lackmus säurefrei gewaschen (8 Waschungen), mit Chlorcalcium getrocknet, mit Kohle geklärt und das Filtrat unter verminderter Druck zu einem Öl verdampft. Dieses wird in 50 ccm absol. Äther aufgenommen, mit 20 ccm Petroläther versetzt und über Nacht im Eisschrank aufbewahrt, wobei die Acetobrom-primverose in farblosen Nadeln auskrystallisiert. Erhalten 14.6 g (70 % d. Th.).

0.5202 g Sbst.: 7.86 ccm $n/10$ -AgNO₃.

Berechnet für Acetobrom-primverose.

$C_{23}H_{31}O_{15}Br$ (627.17). Ber. Br 12.74. Gef. Br 12.11.

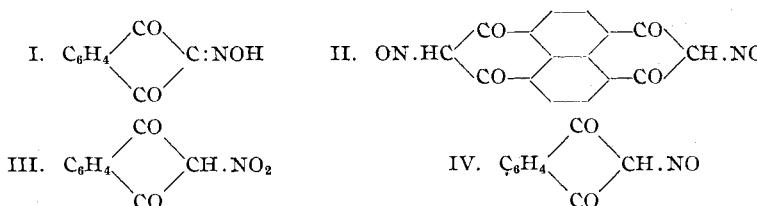
$[\alpha]_D^{20} = +3.72^\circ \times 10/0.3036 = +122.6^\circ$ in Chloroform.

11. Gustav Wanag und Arnold Lode: β -Oxim des Indandions-(1.3) oder 2-Nitroso-indandion-(1.3)?

[Aus d. Synthet. Laborat. d. Universität Lettlands in Riga.]

(Eingegangen am 3. Dezember 1938.)

Durch Einwirkung von Salpetriger Säure auf Indandion-(1.3) stellte W. Wislicenus¹⁾ eine Verbindung dar, welcher er die Formel (I) eines β -Oxims des Indandions-(1.3) gab. Dieselbe Formel nehmen auch A. Hantzsch und A. Barth²⁾ sowie W. Teeters und R. Shriner³⁾ an. Letztere beobachteten aber unerwarteterweise, daß das vermeintliche Oxim mit Salzsäure nicht zu Indantrion und Hydroxylamin hydrolysiert wird.



H. Vollmann und Mitarbeiter⁴⁾ bekamen bei der Einwirkung von Salpetriger Säure auf „Naphthalin-1.8.4.5-di-indandion“ (3.5.8.10-Tetraoxo-

¹⁾ A. 246, 353 [1888].

²⁾ B. 35, 222 [1902].

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 55, 3026 [1933].

⁴⁾ H. Vollmann, H. Becker, M. Corell u. H. Streek, A. 531, 14 [1937].

3.4.5.8.9.10-hexahydro-pyren) unter denselben Bedingungen wie W. Wislicenus ein Produkt, das sie für ein Dinitrosoderivat (II) hielten. Ebenso stellten sie durch Nitrieren auch das entsprechende Dinitro-derivat (II, NO_2 statt NO) dar. Letzteres ist in Wasser ziemlich löslich, während das Dinitrosoprodukt unlöslich ist. Da sich das Nitro-indandion (III) und das β -Oxim des Indandions fast ebenso verhalten, so entsteht die Frage⁵⁾, ob nicht auch dieses Oxim eine Nitrosoverbindung (IV) ist.

H. Vollmann und Mitarbeiter haben gefunden, daß die Dinitrosoverbindung II leicht zur entsprechenden Dinitroverbindung oxydierbar ist. Unsere Versuche zeigten, daß man auch das β -Oxim des Indandions sehr leicht zum Nitro-indandion oxydieren kann, und zwar nicht nur mit konz. Salpetersäure, wie es Vollmann und Mitarbeiter ausgeführt haben⁶⁾, sondern auch mit Salpetriger Säure. Die Tendenz zur Bildung des Nitro-indandions ist so groß, daß bei der Einwirkung von Salpetriger Säure auf Indandion unter etwas anderen Bedingungen, als sie Wislicenus oder Vollmann und Mitarbeiter beschreiben, statt Nitroso-indandion direkt Nitro-indandion entsteht. Schließlich gelang es uns auch, das Nitro-indandion durch Kochen in Ameisensäure wieder zum Nitroso-indandion zu reduzieren.

Durch Einwirkung von Brom auf Nitroso-indandion entsteht sehr leicht Dibrom-indandion. Es scheint, daß als Zwischenprodukt auch das sehr instabile Brom-nitroso-indandion entsteht (analog dem Bromnitro-indandion⁷⁾⁸⁾), doch konnten wir diese Verbindung nicht in reiner Form isolieren.

Das β -Oxim des Indandions löst sich in Läugen mit roter Farbe, was für eine Enolisierung spricht und für die Nitrosoverbindung IV leicht verständlich ist, nicht aber für das Oxim I. Nach Ansäuern fällt wieder unverändertes Nitroso-indandion aus. Alle diese Tatsachen machen die Annahme sehr wahrscheinlich, daß das scheinbare β -Oxim des Indandions in Wirklichkeit 2-Nitroso-indandion ist.

Im Gegensatz zum Nitro-indandion, das mit einigen anorganischen Kationen und organischen Basen charakteristische Niederschläge gibt⁷⁾⁹⁾, liefert das Nitroso-indandion damit keine Fällungen. Dagegen tritt bei längerem Erhitzen von Nitroso-indandion mit α -Aminosäuren in wässriger Lösung die Ninhydrinreaktion auf.

Beschreibung der Versuche.

Oxydation des 2-Nitroso-indandions-(1.3) zum 2-Nitro-indandion-(1.3): Zur Suspension des Nitroso-indandions in Eisessig fügt man unter Wasserkühlung allmählich konz. Salpetersäure (d 1.4) zu. Der Niederschlag nimmt rasch die gelbe Farbe des Nitro-indandions an. Ein Überschuß von Salpetersäure ist zu vermeiden, weil dann alles in Lösung geht. Den Niederschlag löst man in Wasser und fällt mit Salzsäure. Das erhaltene Produkt gibt alle Reaktionen des Nitro-indandions: es ist löslich in Wasser, die Lösung gibt charakteristische Niederschläge mit Ferrosulfat und primären aromatischen Aminen usw., Schmp. 115°.

5.456 mg Sbst.: 0.296 ccm N (20°, 752 mm).

$\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_4\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$ (227.1). Ber. N 6.17. Gef. N 6.23.

⁵⁾ G. Wanag u. A. Lode, B. **71**, 1267 [1938], Fußnote 4.

⁶⁾ A. **531**, 86 [1937]. ⁷⁾ G. Wanag, B. **69**, 1066 [1936].

⁸⁾ G. Wanag u. A. Lode, B. **71**, 1270 [1938].

⁹⁾ G. Wanag u. A. Lode, B. **70**, 547 [1937].

Darstellung von 2-Nitro-indandion-(1.3) aus Indandion und Salpetriger Säure. a) Aus Indandion und Stickstoffoxyden in Eisessig: In die Lösung des Indandions in Eisessig leitet man unter Wasserkühlung Stickstoffoxyde ein (aus Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure). Am nächsten Tage sind schöne große gelbe Nadeln ausgefallen, Schmp. 114—115°, die alle Reaktionen des Nitro-indandions geben. Setzt man das Einleiten der Stickstoffoxyde längere Zeit fort, so fällt nichts mehr aus.

5.390 mg Sbst. (bei 50° getrocknet): 0.343 ccm N (22°, 760 mm).

$C_9H_5O_4N$ (191.0). Ber. N 7.33. Gef. N 7.37.

b) Aus Indandion und Natriumnitrit in Eisessig: Einer Lösung von Indandion in Eisessig fügt man zerkleinertes Natriumnitrit zu. Die Flüssigkeit erwärmt sich, aber es entwickeln sich so gut wie keine braunen Gase. Nach einiger Zeit scheidet sich ein dicker Niederschlag des Natrium-nitroindandionats aus. Diesen kann man aus viel Eisessig umkristallisieren, oder durch Auflösen in wenig Wasser und Ausfällen mit Alkohol reinigen. Blaßgelbe Schuppen, im Mikroskop quadratische Tafeln.

0.4000 g Sbst.: 0.1288 g Na_2SO_4 . — 5.360 mg Sbst.: 0.306 ccm N (20°, 758 mm).

$C_9H_4O_4NNa$ (213.0). Ber. Na 10.80, N 6.57. Gef. Na 10.41. N 6.63.

Reduktion des Nitro-indandions zum Nitroso-indandion.

4 g Nitro-indandion (mit 2 H_2O) und 20 ccm Ameisensäure (98—100-proz.) erhitzt man allmählich unter Rückfluß. Es entweichen Kohlendioxid und etwas Stickstoffoxyde. Erhitzt man anfangs zu rasch, so findet starke Entwicklung brauner Gase statt, und die Ausbeuten an Nitroso-indandion sind klein. Es scheint, daß dann die Reaktion gleiche Richtung annimmt wie in Eisessig⁸). Nach 20—30 Min. läßt man erkalten und gibt 25—30 ccm Wasser zu. Den ausgefallenen blaßgelben Niederschlag (etwa 0.3 g) saugt man ab. Aus dem Filtrat scheiden sich nach einigen Stunden lange feine Nadeln aus. Am anderen Morgen saugt man das Nitroso-indandion (1.1 g) ab. Nach Umkristallisieren aus Eisessig: Schmp. 203—204° unter Braunfärbung und starker Gasentwicklung (W. Wislicenus¹) gibt 197—198° an, W. Teeters u. R. Shriner³) 200—201°; es zeigte sich, daß der Schmelzpunkt des Nitroso-indandions nicht ganz scharf und von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig ist, da sich die Substanz etwa von 190° an allmählich zersetzt; bei raschem Erhitzen kann man den Schmelzpunkt bis auf 210—212° hinauftreiben). Eine Mischung von Nitroso-indandion mit β -Oxim des Indandions (nach W. Wislicenus dargestellt) zeigt keine Schmelzpunkts-Depression. In Natronlauge löst es sich mit roter Farbe, nach Ansäuern mit verd. Salzsäure fällt es wieder unverändert aus. Schmp. 202—203°. Nach Umkristallisieren aus Alkohol Schmp. 203—204°.

5.017 mg Sbst.: 0.351 ccm N (20°, 758 mm).

$C_9H_5O_3N$ (175.05). Ber. N 8.00. Gef. N 8.13.

2.2-Dibrom-indandion-(1.3) aus 2-Nitroso-indandion.

2 g Nitroso-indandion suspendiert man in Chloroform, gibt 1 ccm Brom zu und erhitzt unter Rückfluß. Ist die Entwicklung des Bromwasserstoffs beendet, so destilliert man das Chloroform ab und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol um. Schmp. 178° (nach¹ W. Wislicenus¹⁰) 176—177°).

0.2400 g Sbst.: 0.2958 g $AgBr$.

$C_9H_4O_2Br_2$ (303.9). Ber. Br 52.60. Gef. Br 52.42.

¹⁰) A. 246, 354 [1888].