

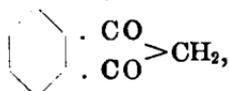
Die Condensation mit Oxynaphtochinon wurde nach dem beschriebenen Verfahren in 80-procentiger Essigsäure ausgeführt; das hierbei erhaltene Anilid wird bereits durch kalte Sodalösung in seine Componenten gespalten. Es krystallisirt aus Eisessig in hellrothen Blättchen, welche jedoch noch nicht weiter untersucht worden sind. Die Versuche zur Constitutionsbestimmung des aus Phenonaphtoxazon und Salpetersäure erhaltenen Nitroderivates sollen fortgesetzt werden.

Genf, Universitätslaboratorium, 12. August 1897.

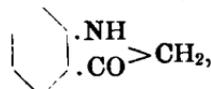
### 391. St. v. Kostanecki und L. Łączkowski: Ueber Mono-oxybenzalindandione.

(Eingegangen am 15. August.)

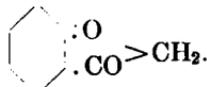
Mit dem Namen Carbindogenide hat vor Kurzem der Eine von uns<sup>1)</sup> solche Farbstoffe bezeichnet, die sich vom Indandion,



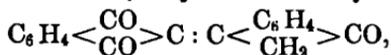
in analoger Weise ableiten wie die Indogenide vom Pseudoindoxyl,



und die Oxindogenide vom Cumaranon,



In den Carbindogeniden würde hiernach das von W. Wislicenus und Kötze<sup>2)</sup> beschriebene Benzalindandion zu zählen sein, sowie dessen beizenziehender Abkömmling, das von dem Einen von uns in der erwähnten Mittheilung näher charakterisirte 3'4'-Dioxybenzalindandion, ferner das ebenfalls von Wislicenus und Kötze erhaltene Anhydrodiindandion (Anhydrobisdiketohydrinden),



das in seiner Structur eine gewisse, wenn auch keine vollständige Analogie mit dem Indirubin,  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{CO} \end{array} > \text{C} : \text{C} < \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{CO} \end{array} > \text{NH}$ , besitzt, und schliesslich der Indigo der Indenreihe, das von Kaufmann<sup>3)</sup> dargestellte Diphtalyläthen,  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} > \text{C} : \text{C} < \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} > \text{C}_6\text{H}_4$ .

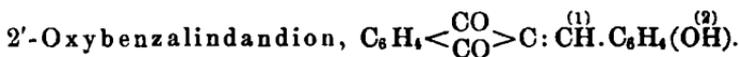
<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1183.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 386.

<sup>3)</sup> Lieb. Ann. 252, 72.

Die weitere Erforschung der Carbindogenide erschien uns von manchem Gesichtspunkte aus von Interesse. Es ist sogar merkwürdig, das das Indandion, trotz seines chromogenen Charakters und seiner leichten Zugänglichkeit, so lange nach seiner Entdeckung für den Aufbau von Farbstoffen nicht benutzt wurde und erst vor einem Jahre von dem Einen von uns<sup>1)</sup> und später von Kaufmann<sup>2)</sup> als Baustein zu Farbstoffsynthesen verwerthet wurde.

Zur weiteren Charakteristik des Benzalindandions, das uns, wie früher bereits hervorgehoben, wegen seiner Beziehung zum Anthrachinon, sowie zu dem Benzalcumaranon<sup>3)</sup>, dem Chromogen eines im hiesigen Laboratorium ausführlich studirten Oxindogenids (des 3'4'-Dioxybenzalcumaranons) besonders interessirte, haben wir noch die Monoxybenzalindandione dargestellt. Dieselben können durch Einwirkung der drei isomeren Oxybenzaldehyde auf das Indandion erhalten werden. Die Paarung des *m*- und des *p*-Oxybenzaldehyds findet unter denselben Bedingungen statt, wie sie bei der Paarung des Protocatechualdehyds mit dem Indandion gewählt wurden. Der Salicylaldehyd verlangt dagegen besondere Vorsichtsmaassregeln, die erst nach mehreren Versuchen festgestellt werden konnten.



Molekulare Mengen von Salicylaldehyd und Indandion werden in einem Kölbchen in einem auf 100° vorgewärmten Oelbad sehr kurze Zeit bis zum Eintritt der Reaction erwärmt. Man überlässt alsdann die dickflüssige Masse sich selbst und krystallisirt den nach 24 Stunden erstarrten Kolbeninhalt aus Eisessig um. Man erhält so rosettenförmig gruppirte, orangerothe Prismen mit violettem Flächenschimmer, die sich bei 196° unter Gasentwicklung zersetzen.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{10}O_3$ .

Procente:	C 76.80,	H 4.00.
Gef.	» 76.38, 76.56,	» 4.18, 4.13.

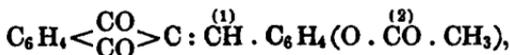
In concentrirte Schwefelsäure eingetragen, färben sich die Kryställchen dunkelroth; die Lösung erscheint gelb gefärbt. Von Alkalien wird das 2'-Oxybenzalindandion mit fuchsinrother Farbe aufgenommen, die aber wenig beständig ist und schon nach kurzem Stehen in röthlich-gelb umschlägt.

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1896, 947.

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> Die Verbindung ist inzwischen von Friedländer und Neudörfer (diese Berichte 30, 1077) erhalten, jedoch als Flavon formulirt worden.

Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat wurde das Acetyl-2'-oxybenzalindandion,



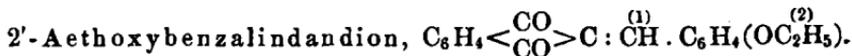
erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in rosettenförmig gruppirten, gelben Nadeln, die bei 124—125° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4$ .

Procente: C 73.97, H 4.11.

Gef. » » 73.51, » 4.27.

Da alle Oxybenzalindandione gegen Alkalien sehr wenig beständig sind, wodurch sie sich von den in alkalischen Lösungen so beständigen Oxybenzalcumaranonen recht charakteristisch unterscheiden, so haben wir, um doch zu dem Aethyläther des obigen Farbstoffs zu gelangen, ihn durch Paarung des Aethylsalicylaldehyds mit Indandion dargestellt.

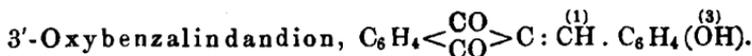


Das Gemisch der beiden Componenten wird etwa 5 Minuten auf 110° erhitzt und die erkaltete Schmelze aus Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen langen, gelben Nadeln wandeln sich bei längerem Stehen in kleine, gelbe Kryställchen, anscheinend Rhomboëder, um. Der Schmelzpunkt der beiden Modificationen ist derselbe; er liegt bei 135°. Von concentrirter Schwefelsäure wird das 2'-Aethoxybenzalindandion mit rother Farbe gelöst.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$ .

Procente: C 77.70, H 5.04.

Gef. » » 77.89, » 5.25.



Um das Carbindogenid des *m*-Oxybenzaldehyds zu erhalten, erhitzt man ein inniges Gemisch molekularer Mengen von Aldehyd und Indandion allmählich auf 110°. Es entweicht lebhaft Wasser, und die Schmelze wird fest. Man löst nun die gelbbraune Masse in Phenol-Alkohol oder in Eisessig auf und erhält gelbe Blättchen, die bei 222° schmelzen und sich beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure roth färben, während die Lösung gelb gefärbt erscheint.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3$ .

Procente: C 76.80, H 4.00.

Gef. » » 76.50, » 3.91.

In Alkalien löst sich diese Verbindung mit gelber Farbe auf; beim Erwärmen tritt Spaltung ein.

Das Acetyl-3'-oxybenzalindandion,  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle C:CH^{(1)}$   
 $C_6H_4(O.COCH_3)^{(3)}$ , krystallisirt aus Eisessig-Alkohol in schwach gelblich gefärbten Nadeln vom Schmp. 140°.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{12}O_4$ .

Procente: C 73.97, H 4.11.

Gef. » » 73.70, » 4.34.

3'-Aethoxybenzalindandion,  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle C:CH^{(1)} \cdot C_6H_4(OC_2H_5)^{(3)}$ .

Diese Verbindung wird durch Condensation des *m*-Aethoxybenzaldehyds mit Indandion dargestellt; durch Aethylierung der hydroxylierten Verbindung lässt sie sich nicht erhalten. Man steigert die Temperatur langsam auf 110° und kocht nach dem Erkalten die krystallinisch erstarrte, gelbe Schmelze mit Alkohol aus, in welchem der Körper ziemlich schwer löslich ist. Die beim Erkalten sich ausscheidenden, schwach gelben Täfelchen schmelzen bei 131–132° und werden von concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe gelöst.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{14}O_3$ .

Procente: C 77.70, H 5.04.

Gef. » » 77.56, » 5.29.

4'-Oxybenzalindandion,  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle C:CH^{(1)} \cdot C_6H_4(OH)^{(4)}$ .

Dieser Körper wurde nach dem gleichen Verfahren, das bei der Darstellung des 3'-Oxybenzalindandions angegeben worden ist, gewonnen. Er krystallisirt aus Pyridin-Alkohol oder aus Phenol-Alkohol in gelben Nadelchen. Aus Eisessig hingegen werden sehr schöne, orangegelbe, glänzende Nadeln erhalten, die auch nach dem Trocknen bei 100° ihren Glanz bewahren. Wäscht man sie jedoch auf dem Filter mit Alkohol, so verwandeln sie sich in ein schwach gelb gefärbtes Krystallpulver.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{10}O_3$ .

Procente: C 76.80, H 4.00.

Gef. » » 76.84, » 3.96.

Das 4'-Oxybenzalindandion schmilzt bei 239° und färbt sich mit Alkalien orange, mit concentrirter Schwefelsäure gelblich roth.

Acetyl-4'-Oxybenzalindandion,  
 $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle C:CH^{(1)} \cdot C_6H_4(O.COCH_3)^{(4)}$ .

Aus Eisessig-Alkohol werden voluminöse, feine, rosettenförmig gruppirte, schwach gelbe Nadelchen erhalten, die bei 162° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{12}O_4$ .

Procente: C 73.97, H 4.11.

Gef. » » 73.59, » 4.06.

Das 4'-Aethoxybenzalindandion,  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle C:CH \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} (1) \\ (4) \end{smallmatrix} (OC_2H_5)$ , wird ebenfalls ganz analog dem 3'-Aethoxybenzalindandion dargestellt und krystallisirt aus Alkohol in voluminösen, verfilzten, gelben Nadelchen vom Schmp.  $139^{\circ}$ . Ihre Lösungsfarbe in conc. Schwefelsäure ist gelblich roth.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{14}O_3$ .

Procente: C 77.70, H 5.04.

Gef. » » 77.86, » 4.90.

Von anderen Aldehyden haben wir noch das Fural und den Zimmtaldehyd mit Indandion gepaart.

Furalindandion,  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle C:CH \cdot C_4H_3O$ . Zu seiner Darstellung werden die Componenten einige Minuten auf  $100-105^{\circ}$  erhitzt.

Es krystallisirt aus Pyridin-Alkohol in grünlich gefärbten, glänzenden Nadeln. Schmp.  $203^{\circ}$ . Von conc. Schwefelsäure wird es mit rother Farbe aufgenommen.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_8O_3$ .

Procente: C 75.04, H 3.57.

Gef. » » 75.16, » 3.32.

Cinnamylidenindandion,  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle C:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ .

Bei der Paarung von Zimmtaldehyd mit Indandion wird das Gemisch der beiden Substanzen 10 Minuten lang auf  $110^{\circ}$  erwärmt und alsdann die Schmelze 12 Stunden stehen gelassen. Das erhaltene Cinnamylidenindandion krystallisirt aus Alkohol in orange gefärbten, langen Nadeln, die sich mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure lösen und bei  $150-151^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{12}O_2$ .

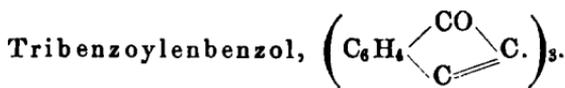
Procente: C 83.07, H 4.61.

Gef. » » 82.73, » 4.78.

Alle die oben beschriebenen Condensationen verlaufen glatt. Für die Erlangung guter Ausbeute ist Bedingung, dass man für innige Mischung der Componenten sorgt. Unterlässt man das, so tritt als Nebenproduct ein gelber, in Alkali unlöslicher und erst über  $360^{\circ}$  schmelzender Körper auf, der, wie wir festgestellt haben, sich aus dem Indandion allein beim Erhitzen auf  $120^{\circ}$  bildet.

## Verhalten des Indandions beim Erhitzen.

W. Wislicenus und Kötzle<sup>1)</sup> geben an, dass das Indandion beim Erhitzen auf 120°–125° in das Anhydrodiindandion,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C : C \left\langle \begin{array}{c} C_6H_4 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle CO$ , übergeht. Da aber das Anhydrodiindandion in Alkali mit violetter Farbe löslich ist und unser zuerst als Nebenproduct in sehr kleinen Mengen beobachteter Körper in Alkali unlöslich war, so haben wir den Versuch wiederholt. Wir haben das Indandion 12–24 Stunden lang auf 120–125° erhitzt. Die erhaltene harte Schmelze wurde nun so lange mit Alkali ausgezogen, bis das alkalische Filtrat farblos erschien. Die alkalische Lösung enthielt das Anhydrodiindandion, während auf dem Filter ein gelber Körper in durchaus nicht unbeträchtlicher Menge zurück blieb.



Der in Alkali unlösliche Rückstand ist schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln, kann aber aus Phenol-Alkohol, Pyridin oder auch aus Benzol umkrystallisirt werden. Die langen, dünnen, glänzenden, gelben Nadeln schmelzen erst über 360° und färben sich mit concentrirter Schwefelsäure orange.

Analyse: Ber. für  $C_{27}H_{12}O_3$ .

Procente: C 84.37,

H 3.12.

Gef. » » 84.06, 84.08, 84.36, » 3.28, 3.22, 3.16.

Ein Condensationsproduct von derselben Zusammensetzung und ähnlichen Eigenschaften haben Wislicenus und Reitzenstein<sup>2)</sup> durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Anhydrodiindandion erhalten, nur geben sie an, dass der Körper roth gefärbt ist. Wir haben diesen Versuch wiederholt und die Angaben der genannten Herren bestätigt gefunden, indem auch wir ein rothes Condensationsproduct erhielten, das aus Benzol in roth gefärbten Nadeln krystallisirte. Indessen ist die rothe Farbe dieser Verbindung nicht eigenthümlich; durch einmaliges Umkrystallisiren aus Pyridin wird der Körper gelb und krystallisirt alsdann auch aus Benzol in rein gelben Nadeln, genau ebenso, wie das oben beschriebene Product.

Die Eigenschaften dieses Condensationsproductes lassen wohl keinen Zweifel übrig, dass dasselbe identisch ist mit dem zuerst von Gabriel und Michael<sup>3)</sup>, dann von Liebermann und Bergami<sup>4)</sup> beschriebenen Tribenzoylenbenzol (Truxenchinon), welches aus

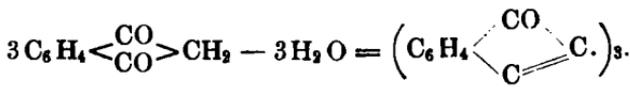
1) Liebig's Annalen 252, 72.

2) Liebig's Annalen 277, 362.

3) Diese Berichte 10, 1557.

4) Diese Berichte 23, 318.

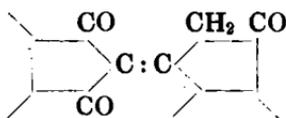
dem Indandion, in ähnlicher Weise wie Triphenylbenzol aus Acetophenon und Truxen,  $(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{C} \end{array} \text{C})_3$ , aus Indanon,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{array} \text{CH}_2$  <sup>1)</sup>, entstanden ist:



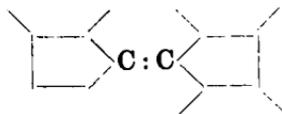
Das Anhydrodiindandion ist eine für die Theorie der Farbstoffe sehr wichtige Verbindung.

Seine violette, alkalische Lösung erinnert — nicht nur entfernt<sup>1)</sup> — an Cochenille. Ferner ist uns die Farben-Beständigkeit der alkalischen Lösung von diesem Gesichtspunkte aus aufgefallen; indessen scheint es uns, trotz der schönen Arbeiten über den Cochenillefarbstoff von v. Miller und Rohde<sup>2)</sup> und von Liebermann und Voswinckel<sup>3)</sup> bis jetzt noch ein ziemlich schwieriges Problem zu sein, eine Structurformel für diesen Farbstoff aufzustellen<sup>4)</sup>.

Der stark chromogene Charakter des Anhydrodiindandions erscheint vielleicht nicht so merkwürdig, wenn man bedenkt, dass wir in diesem Körper ähnliche Ringverkettungen finden, wie sie in dem rothen Kohlenwasserstoff, dem Dibiphenyläthen<sup>5)</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} > \text{C} : \text{C} < \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ , vorkommen.



Anhydrodiindandion.



Dibiphenyläthen.

Wir setzen unsere Untersuchung der Carbindogenide fort und gedenken auch das Indanon, welches nach Kipping<sup>6)</sup> mit Aldehyden zu reagiren im Stande ist, in den Kreis unserer Versuche zu ziehen.

Bern, Universitätslaboratorium.

<sup>1)</sup> Hausmann, diese Berichte 22, 2022.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2647. <sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 1731.

<sup>4)</sup> Es sei nur darauf hingewiesen, dass die Möglichkeit vorliegt, der Cochenillefarbstoff könnte ein Carbindogenid sein, das sich von einem Indandion mit reducirtem Benzolkerne ableiten liesse.

<sup>5)</sup> De la Harpe und van Dorp, diese Berichte 8, 1049, Graebe 25, 3146.

<sup>6)</sup> Journ. chem. Soc. 65, 428.