

Dibenzoylamylhydrazin (aus isobutylcarbinolschwefelsaurem Kalium und Hydrazinhydrat) Schmp. 133°. Etwas löslich in Aether, $(C_6H_5CO)_2N_2H.C_5H_{11}$. Ber. N 9.03. Gef. N 9.22.

Dibenzoylalkylhydrazine werden aus der alkoholischen Lösung durch Wasser ölig ausgefällt und erstarren erst nach einigem Stehen. Löslich in verdünnter Natronlauge, durch Zusatz von Säure wieder ausfällbar. Reduciren Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung auch beim Kochen nicht.

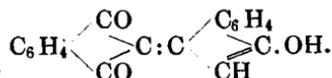
Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

491. E. Hoyer: Ueber einige Abkömmlinge des Anhydrobisdiketohydrindens.

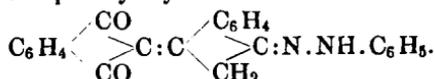
(Eingegangen am 1. October 1901.)

W. Wislicenus¹⁾ formulirt das von ihm entdeckte Anhydrobisdiketohydrinden (Biindon) als Keton: $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} C:C \begin{matrix} \diagdown C_6H_4 \\ \diagup CH_2 \end{matrix} CO$, und

stützt diese Formel durch eine ganze Reihe von Derivaten und Reactionen. Das Gleiche bewirkt auch ein Theil der folgenden Verbindungen; es gelang mir aber auch, einige neue Derivate des Biindons zu gewinnen, welche die Annahme einer Enolformel neben der Ketoformel für einzelne Fälle erfordern:



Monophenylhydrazon des Biindons,



Bei ihren Versuchen, ein Phenylhydrazon des Biindons darzustellen, gelangten W. Wislicenus und Reitzenstein²⁾ immer nur zu Spaltungsproducten des Biindons resp. zu Phenylhydrazonen derselben. Ich stellte ein Monophenylhydrazon des Biindons wie folgt dar:

Je 0.5 g Biindon wurden in ca. 50 ccm Eisessig möglichst gelöst und zu der kalten Lösung 0.6 g (3 Mol.) Phenylhydrazin hinzugefügt. Die gelbe Flüssigkeit färbt sich rothviolett und scheidet nach mehrstündigem Stehen einen dicken Brei von dunkelrothen Nadeln ab, welche mit Alkohol ausgewaschen werden.

¹⁾ Diese Berichte 20, 593 [1887]; Ann. d. Chem. 246, 347.

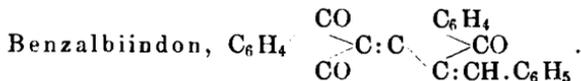
²⁾ Ann. d. Chem. 277, 367.

Zur Entfernung des nicht in Reaction getretenen Ausgangsproducts wurde der Körper in wenig Aceton, in welchem das Biindon selbst nur sehr schwer löslich ist, aufgelöst, nach dem Filtriren wieder mit Wasser ausgefällt und aus wenig heissem Chloroform umkrystallisirt.

Das Monophenylhydrazon bildet blutrothe, glänzende Nadelchen, welche bei 236° unter starker Zersetzung schmelzen. Sie lösen sich in Alkali mit orangegelber Farbe und werden mit verdünnter Schwefelsäure wieder unverändert ausgefällt. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit braungelber Farbe; auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung färbt sich die Flüssigkeit grün. Die Verbindung ist schwer löslich in heissem, unlöslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht löslich in kaltem Aceton und heissem Chloroform, schwer löslich in kaltem Chloroform; sehr schwer verbrennlich.

0.1717 g Sbst.: 0.4935 g CO₂, 0.0753 g H₂O. — 0.1935 g Sbst.: 12.1 cem N (15.5°, 765 mm).

C₂₄H₁₆O₂N₂. Ber. C 79.12, H 4.40, N 7.69.
Gef. » 78.39, » 4.87, » 7.38.



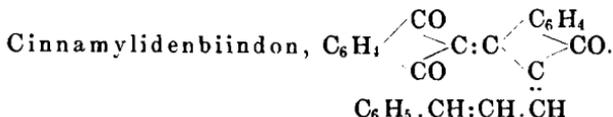
Analog der Bildung eines Benzaldiketohydrindens, wie es Wislicenus und Koetzle¹⁾ herstellten, und welches durch die interessanten Arbeiten von v. Kostanecki und Laczkowski²⁾ besondere Bedeutung erlangt hat, wurde ein Benzalbiindon wie folgt erhalten:

Je 0.5 g Biindon wurden mit 3 g Benzaldehyd ca. 5 Minuten gekocht. Die dunkelorange gefärbte Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einem dicken Brei von gelbbraunen Nadeln; sie wird mit Alkohol aufgenommen, der neugebildete Körper abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt.

Gelbrothe, glänzende Nadelchen vom Schmp. 205°, unlöslich in Soda und wässrigem Kali, in alkoholischem Kali mit blauvioletter, wenig beständiger Farbe löslich. Als in heissem Eisessig unlösliches Nebenproduct entsteht zugleich das in alkoholischem Alkali auch beim Erwärmen unlösliche gelbe Anhydrid des Biindons.

0.1917 g Sbst.: 0.5822 g CO₂, 0.0731 g H₂O.

C₂₃H₁₄O₃. Ber. C 82.87, H 3.87.
Gef. » 82.83, » 4.24.



1 g Biindon wurde mit 3 g Zimmtaldehyd einige Secunden im Reagensglase gekocht. Die dunkelrothe Flüssigkeit scheidet beim

¹⁾ Ann. d. Chem. 252, 73.

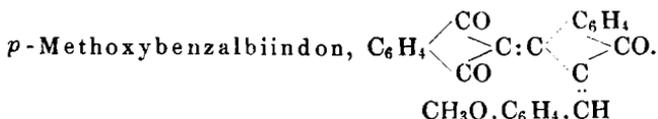
²⁾ Diese Berichte 30, 2143 [1897].

Erkalten ein feuerrothes, krystallinisches Product ab, welches mit Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Glänzend scharlachrothe Flittern vom Schmp. 243°, welche sich in alkoholischem Alkali langsam mit rein blauer Farbe lösen, die sehr bald wieder verschwindet. Der Körper ist unlöslich in Alkohol, Aether, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Eisessig.

0.2021 g Sbst.: 0.6170 g CO₂, 0.0792 g H₂O.

C₂₇H₁₆O₃. Ber. C 83.51, H 4.12.

Gef. » 83.28, » 4.35.

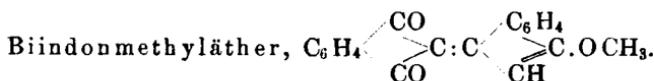


Biindon wird wie oben mit überschüssigem Anisaldehyd aufgekocht, bis die tief braunrothe Farbe der Flüssigkeit sich nicht mehr vertieft. Die beim Erkalten vollständig erstarrte Masse wird mit Alkohol aufgenommen und das braune Reactionsproduct nach dem Auswaschen mit Alkohol mehrere Stunden mit verdünnter Sodalösung bei Zimmertemperatur digerirt, damit das unveränderte Biindon weggelöst werde. Das nunmehr gereinigte Product wird aus Eisessig umkrystallisirt und erscheint dann in kleinen, glänzenden, rothbraunen Nadelchen mit prächtigem grünem Oberflächenglanz. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 242°; sie sind unlöslich in Alkohol, Aether und kaltem Eisessig, leicht löslich in heissem Alkohol; sie lösen sich langsam in alkoholischem Alkali mit rothvioletter Farbe, die alsbald wieder verschwindet.

0.1567 g Sbst.: 0.4566 CO₂, 0.0636 H₂O.

C₂₆H₁₆O₄. Ber. C 79.59, H 4.08.

Gef. » 79.47, » 4.50.



Sättigt man eine Suspension von Biindon in Methylalkohol in der Kälte mit Salzsäuregas, so färbt sich die Flüssigkeit nach und nach dunkelroth, das Biindon verschwindet und die rothe Lösung erstarrt schliesslich zu einem dicken Brei rother Nadeln, die abfiltrirt und aus wenig Methylalkohol umkrystallisirt werden.

0.1900 g Sbst.: 0.5493 g CO₂, 0.0769 g H₂O.

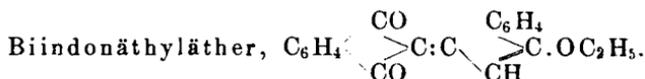
C₁₉H₁₂O₃. Ber. C 79.17, H 4.17.

Gef. » 78.85, » 4.50.

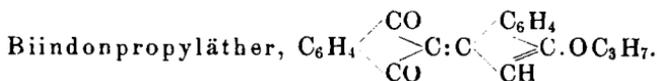
Dunkelrothe, glänzende Nadeln vom Schmp. 196°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Methylalkohol, leicht löslich in Eisessig, Benzol, Ligroin, Aether, Aceton, Chloroform. In kalter Soda und Kalilauge unlöslich, geht die Verbindung beim Erwärmen mit

alkoholischem Alkali mit der rothen Farbe der Alkalisalze des Biindons, in welches sie hierbei gespalten wird, in Lösung. Mit Eisessig und *p*-Toluidin erwärmt, giebt der Methyläther die prachtvoll blaue Färbung der Liebermann'schen Reaction zwischen Biindon und aromatischen Aminem¹⁾.

Für die Bildung dieser Verbindung muss die Enolform des Biindons gewählt werden, da die Wislicenus'sche Ketonformel den Vorgang nicht recht zu erklären vermag.



Bei Darstellung des Aethyläthers verfuhr ich wie folgt: Je 1 g Biindon wurde mit 50 ccm absolutem Alkohol angeschlemmt, unter Umschütteln und Kühlung 5 g Phosphorsäureanhydrid eingetragen und 1½—2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Biindon geht nach und nach mit blutrother Farbe in Lösung; heiss filtrirt, scheidet die Flüssigkeit beim Erkalten einen dicken Brei von braunrothen Nadelchen ab. Diese werden abfiltrirt und mit verdünntem Alkohol ausgewaschen. Das unangegriffene Ausgangsmaterial wird durch 24-stündiges Kochen mit verdünnter Soda vollkommen weggelöst und der abfiltrirte Aether nunmehr aus Alkohol umkrystallisirt. Rothbraune Nadelchen vom Schmp. 159° und denselben Eigenschaften wie der Biindonmethyläther.



Wie der Aethyläther unter Anwendung von Propylalkohol dargestellt. Zur Analyse wurde der Körper nicht aus Propylalkohol umkrystallisirt, in welchem er schon in der Kälte beträchtlich löslich ist, sondern in Aceton kalt gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt. Dunkelrothe, glänzende Nadelchen vom Schmp. 135° und sonst den gleichen Eigenschaften wie die obigen Aether.

0.1750 g Sbst.: 0.5090 g CO₂, 0.0779 g H₂O.

C₂₁H₁₆O₃. Ber. C 79.75, H 5.06.

Gef. » 79.32, » 4.95.

Zum Nachweis der lockeren (Sauerstoff-)Bindung der Alkylgruppen wurde das Verhalten der Aether gegen Brom geprüft:

0.5 g des Biindonpropyläthers wurden in Eisessiglösung mit Brom und etwas Jod gekocht. Aus der erkaltenden Flüssigkeit schieden sich orangegelbe Blättchen ab, welche aus Eisessig umkrystallisirt wurden. Sie schmelzen bei 251° unter Zersetzung, sind unlöslich in

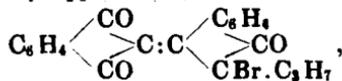
¹⁾ Diese Berichte 30, 3137 [1897].

Soda und kaltem, wässrigem Kali, lösen sich langsam in kaltem, alkoholischem Kali mit rother Farbe.

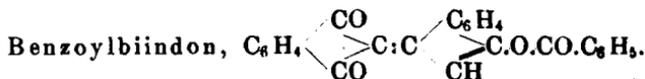
0.1965 g Sbst.: 0.1655 g AgBr.

$C_{18}H_8O_3Br_2$. Ber. Br 37.04. Gef. Br 35.89.

Der neu entstandene Körper ist somit Dibrombiindon (vgl. w. u.), da ein Monobrompropylbiindon,



für $C_{21}H_{15}O_3Br$ Br 22.79 verlangen würde.



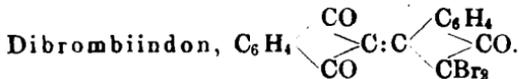
Je 1 g Biindon wurde mit 5 g Benzoylchlorid im Oelbad bei 120° vier Stunden digerirt oder 10 Minuten gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich unter Entwicklung von Salzsäuregas dunkelroth. Die beim Erkalten erstarrte, dunkle Masse wird mit Alkohol ausgekocht und fein zerrieben 24 Stunden mit verdünnter Sodalösung zusammengestellt. Das unangegriffene Biindon wird hierbei gelöst; den Rückstand krystallisirt man aus Benzol um. Das als Nebenproduct mitgebildete, in heissem Benzol nur sehr schwer lösliche, rothe Condensationsproduct bleibt hierbei zurück.

0.2041 g Sbst.: 0.5936 g CO_2 , 0.0717 g H_2O .

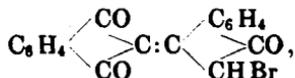
$C_{25}H_{14}O_4$. Ber. C 79.37, H 3.70.

Gef. » 79.32, » 3.90.

Benzoylbiindon bildet dunkelrothe Nadeln, welche zwischen $210-214^\circ$ unter Zersetzung schmelzen, ist unlöslich in kaltem, wässrigem Alkali und Soda und löst sich in heissem, wässrigem oder kaltem, alkoholischem Alkali mit der rothen Farbe der Alkalisalze des Biindons. Beim Erwärmen mit *p*-Toluidin und Eisessig erfolgt Blaufärbung, und beim Erkalten scheidet sich dunkelblaue, metallglänzende Nadeln des Liebermann'schen *p*-Toluididbiindons (l. c.) ab.



Bei Darstellung der Bromsubstitutionsproducte des Biindons nach der von Wislicenus und Koetzle (l. c.) angegebenen Methode machte ich die Erfahrung, dass sich das Monobromderivat,



recht rasch und vollständig bildet, nicht so das Dibromproduct, welches ich auf diesem Wege nicht erhalten konnte.

Dagegen erhielt ich in quantitativer Ausbeute das Dibromblindon, wenn ich wie folgt verfuhr: 1 g Blindon wurde mit 12 g Eisessig, 0.5 g Jod und 3 g Brom am Rückflusskühler einige Zeit gekocht, bis das Brom verschwunden ist und orangegelbe Flitter sich auszuscheiden beginnen. Die Krystallisation wird durch Abkühlen vermehrt, das neugebildete Product abfiltrirt, mit Alkohol und schliesslich mit Aether ausgewaschen. Aus heissem Eisessig umkrystallisirt, erscheint das Dibromblindon in orangegelben, glänzenden Schüppchen, die bei 251° unter Zersetzung schmelzen, in allen bekannten Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich, unlöslich in Soda und kalten, wässrigen Alkalien, wohl aber in heissem und besonders in alkoholischem Alkali (Natriumalkoholat) mit rother Farbe löslich sind. Hierbei entsteht das rothe Alkalisalz des Monobromblindons.

0.1720 g Sbst.: 0.1493 g AgBr.

$C_{18}H_8O_3Br_2$. Ber. Br 37.04. Gef. Br 36.92.

Der Körper ist identisch mit dem Dibromblindon von Wislicenus und Koetzle (l. c.), die seinen Schmelzpunkt allerdings bei 241—242° liegend angeben¹⁾.

Organisches Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.

492. Julius Tafel und Karl Eckstein: Elektrolytische Reduction von Camphersäureimid.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingeg. am 1. Oct. 1901, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. G. Roeder.)

Wie der Eine von uns gemeinschaftlich mit Max Stern nachgewiesen hat²⁾, lässt sich das Succinimid elektrolytisch reduciren; es geht dabei zum weitaus grösseren Theil, unter Ersatz eines der beiden Sauerstoff- durch zwei Wasserstoff-Atome, in Pyrrolidon über, während die vollständige Eliminirung des Sauerstoffs unter Bildung von Pyrrolidin nur bei einem verschwindend kleinen Theil der Sub-

¹⁾ Ausführlicher vergl. Dissertation der Techn. Hochschule zu Berlin. 1901.

²⁾ Diese Berichte 33, 2224 [1900]. Auf der VII. Hauptversammlung der Deutschen elektrochemischen Gesellschaft (Zeitschr. f. Elektrochemie 20, 304) hat Hr. Dr. Pipp mitgetheilt, dass er das Succinimid vor mir reducirt habe. Später (l. c. 276) erklärte er, inzwischen erfahren zu haben, dass ich über die Darstellung von Pyrrolidon schon am 19. September auf der Naturforscherversammlung in München vorgetragen hatte, und nimmt daher an, dass seine vom 6. September 1899 datirenden Versuche zeitlich den meinigen nachzusetzen seien. Diese Vermuthung trifft zu. Wir haben die ersten gelungenen Reductionsversuche mit Succinimid am 6. und 7. Juni 1899 ausgeführt.

Tafel.