

Schön orangegelbes, krystallinisches Pulver. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwerer in Benzol. Zeigt in Ammoniak die bekannte, schöne Fluorescenz der Fluoresceine. Es färbt Beizen nicht.

Beim Erhitzen von diphenyltetrendicarbonsaurem Calcium mit $\frac{1}{2}$ Mol. Kalkhydrat auf 350° entsteht eine in Benzol leicht lösliche Säure vom Schmp. 257° , die den Analysenzahlen zufolge als »Diphenyltetrenmonocarbonsäure« aufzufassen ist; doch ist die Untersuchung dieser Verbindung noch nicht genügend abgeschlossen.

Bei der Untersuchung des durch vollständige Kohlensäureabspaltung aus der Diphenyltetrendicarbonsäure entstehenden Kohlenwasserstoffs, den Gabriel und Michael aus ihrer Phenyltribenzoësäure darstellten und als Triphenylbenzol ansprachen, sind wir auf grössere Schwierigkeiten gestossen; es ist uns bisher nicht gelungen, die erhaltenen harzigen Destillationsproducte in eine zur Untersuchung brauchbare Form überzuführen. Die Reaction soll näher studirt werden.

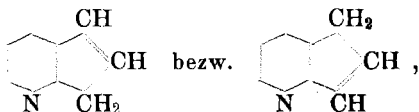
Zum Schluss unserer Arbeit fanden wir noch, dass sich Diphenyltetrendicarbonsäureanhydrid aus Phenylpropioisäure auch ohne Anwendung eines Condensationsmittels durch blosses Erhitzen auf Temperaturen über 200° bildet; doch ist es bisher nicht möglich gewesen, mehr als 40 pCt. Ausbeute zu erhalten, da ein grosser Theil der Phenylpropioisäure unter Kohlensäure-Abspaltung in Phenylacetylen übergeht.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

223. K. Bittner: Synthese von Pyrindenderivaten.

(Eingegangen am 4. April 1902.)

Derivate des bisher nicht bekannten Pyrindens,



hat bereits Zincke¹⁾ aus dem gleichfalls von ihm dargestellten Chinolinchinon erhalten und zwar auf ähnliche Weise, wie er aus Naphtochinonderivaten Indonderivate erhalten hatte.

Ich habe mich bemüht, durch Condensation von Chinolinsäureester mit Essigester nach Art der Condensation von W. Wislicenus²⁾ zum

¹⁾ Ann. d. Chem. 290, 339.

²⁾ Diese Berichte 20, 593 [1887]. Ann. d. Chem. 246, 349 [1888].

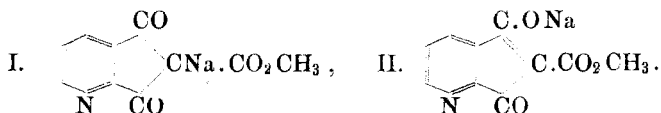
Pyrindandioncarbonsäureester zu gelangen, um auf diesem Wege das Pyrindandion und Anhydrobispyrindandion zu erhalten, da mir diese Verbindungen aus farbtheoretischen Gründen interessant erschienen.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich Chinolinsäuredimethylester, $C_5H_3N(CO_2CH_3)_2$.

9 g dieses Esters wurden mit 25 g Natrium und 4—6 g Essigsäuremethylester in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben im Wasserbade allmählich von 60° auf 80° erwärmt. Nach einiger Zeit beginnt die Reaction, die sich durch Aufsteigen von Gasblasen und Gelbfärbung der Lösung zu erkennen giebt. Nach Verlauf von 1½ Stunden ist das Reaktionsgemisch zu einem harzigen Brei erstarrt. Jetzt setzt man weitere 4 g Essigester zu und hält die Temperatur bis zur Beendigung der Reaction zwischen 75° und 80°.

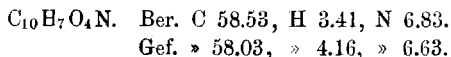
Behufs Trennung von zurückgebliebenem, überschüssigem Natrium wird das Reaktionsgemisch unter Kühlung in Methylalkohol gelöst und das gebildete Natriumalkoholat durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt. Aus dem Filtrat wird das gebildete Salz durch viel Aether ausgefällt, auf Thon abgesaugt und aus Methylalkohol umkrystallisirt.

Die so erhaltene, in gelben Nadelchen krystallisierende Verbindung ist jedenfalls das Natriumsalz des Pyrindandioncarbonsäuremethylesters,



Da sie aber an der Luft sofort verharzt, konnte sie nicht analysirt werden.

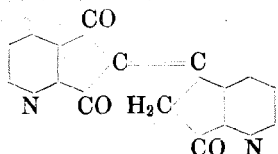
Der zu Grunde liegende Pyrindandioncarbonsäuremethylester, $C_{10}H_7NO_4$, wurde durch Zusatz von Salzsäure zu der mit Eis gekühlten, concentrirten, wässrigen Lösung des Natrium-Pyrindandioncarbonsäureesters bis zur schwach sauren Reaction erhalten, wobei er sich nach einiger Zeit in gelben Kryställchen ausscheidet, die aus Wasser umkrystallisirt werden.



Das Baryumsalz der Verbindung, $(C_{10}H_6O_7N)_2Ba$, wird durch Zusatz von Baryumchloridlösung zur schwach alkalischen Lösung des Ammonium-Pyrindandioncarbonsäureesters nach 1—2-tägigem Stehen in gelben Nadelchen erhalten, die aus wenig Wasser umkrystallisirt werden.



Anhydrobispyrindandion,

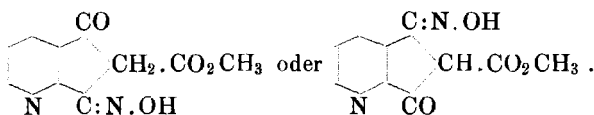


Eine concentrirte, wässrige Lösung des Natrium-Pyrindandioncarbonsäuremethylesters, die mit ihrem dreifachen Volumen Eisessig versetzt ist, wird mehrere Stunden auf 100°, am besten im Einschmelzrohr, erhitzt. Aus der unter Kohlensäureabspaltung allmählich dunkler werdenden Lösung scheidet sich die Anhydroverbindung in violetten Flocken aus, deren Menge sich beim Versetzen des Reaktionsgemisches mit viel Wasser vermehrt. Da die Substanz in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist, wurde sie nach dem Auskochen mit Methylalkohol und Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure direct analysirt.

$C_{16}H_8O_3N_2$. Ber. C 68.84, H 2.89, N 10.14.
Gef. » 69.08, 68.79, » 3.43, 3.38, » 10.41.

Die Verbindung ist in concentrirten Alkalien und Säuren nur wenig löslich, in Ersteren mit blauer, in Letzteren mit grüner Farbe.

Lässt man auf eine wässrige Lösung des Natrium-Pyrindandioncarbonsäureesters eine concentrirte Lösung von salzsaurem Hydroxylamin einwirken, so scheiden sich sofort gelbe Nadeln aus, die das Monoxim des Pyrindandioncarbonsäureesters darstellen. Sie wurden aus Wasser umkrystallisirt.



$C_{10}H_8O_4N_2$. Ber. C 54.54, H 3.63, N 12.63.
Gef. » 54.87, » 3.71, » 13.04, 12.62.

Auch bei Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin entsteht kein Dioxim, was für die tautomere Formel II des Na-Salzes vom Pyrindandioncarbonsäureester (S. 1412), in der das Metall an Sauerstoff gebunden ist, spricht.

Organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.