

**300. Franz Sachs und Guido Bargellini: Ueber die
Condensation von Flavindulin mit Methylenverbindungen. II.**

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 20. April 1905.)

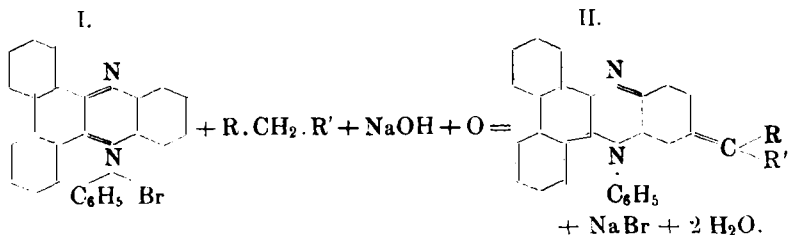
Vor einer Reihe von Jahren¹⁾ hatte der Eine von uns eine Condensation von Flavindulin mit Desoxybenzoïn beschrieben, die in naher Beziehung zu der damals von Kehrman untersuchteten Reaction der Azoniumverbindungen mit Aminen stand und verwandt war mit Arbeiten, die gleichzeitig von Liebermann und von Möhlau über die Condensation chinoïder Verbindungen mit sauren Methylderivaten ausgeführt wurden. Wir haben jetzt damit begonnen, weitere Vertreter dieser Körperklasse darzustellen, und wollen heute unsere bisherigen Ergebnisse mittheilen, da aus äusseren Gründen wieder eine Unterbrechung der Arbeit auf ein halbes Jahr eintreten muss.

Die Condensation von Desoxybenzoïn mit Flavindulin vollzog sich in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natronlauge. Die dunkel-orangefarbene Lösung des Flavindulins färbte sich zum Zeichen der eintretenden Reaction tiefgrün und schied dunkel-permanganatglänzende Krystalle des Condensationsproductes ab. Für dieses wurde damals auf Grund einer Analyse die Formel $C_{40}H_{28}O_2N_2$ aufgestellt. Wenn man die Base in Alkohol löste und einige Tropfen Salzsäure hinzugab, so schlug die grüne Farbe der Flüssigkeit in ein intensives Blau um. Diese Farbe war jedoch nicht sehr beständig, beim Stehen oder schneller beim Erhitzen wurde die Lösung orangeroth, etwa von der Farbe der Flavindulinsalzlösungen. Wir erklärten damals²⁾ dieses Verhalten durch Umlagerung einer *p*-chinoïden Verbindung in eine *o*-chinoïde.

Bei der Wiederholung der Versuche konnten wir diese Beobachtungen bestätigen. Dagegen gelang es uns nicht, bei den anderen seither untersuchten Derivaten dieser Reihe ein ähnliches Paar von isomeren Salzen aufzufinden. Hier bildeten sich vielmehr stets sofort die stabilen, orangerothern Salze. Wir haben in der Zwischenzeit Condensationsproducte aus Flavindulin einerseits und Acetessigester, Benzylcyanid, Acetylaceton, Malonsäureester, Cyanessigester und Malonitril andererseits dargestellt. Die Farbenerscheinung bei der Condensation war stets die gleiche; dagegen unterscheiden sich die neuen Verbindungen in der Zusammensetzung etwas von dem früher be-

¹⁾ Diese Berichte 31, 3073 [1898]. ²⁾ l. c. 3075.

schriebenen Präparat: sie enthalten nämlich je ein Molekül Wasser weniger. Ihre Entstehung lässt sich also folgendermaassen formuliren:



Für die Condensationen benutzen wir stets das Flavindulinbromhydrat, das aus dem Chlorhydrat des Handels leicht als schwerlöslicher Niederschlag gewonnen werden kann.

I. Condensation von Flavindulin mit Acetessigsäure-äthylester. [In Formel II: R = CO.CH₃, R' = COOC₂H₅.]

3.35 g (1 Mol.) Flavindulinbromhydrat wurden in 250 ccm Alkohol gelöst und 1 g (1 Mol.) Acetessigester hinzugegeben. Die dunkel-orangefarbene Lösung wurde nach dem Einfließen von 1 ccm (1 Mol.) 10.n-Natronlauge sofort smaragdgrün. Man erhitzte bis zum Sieden und liess dann wieder erkalten. Hierbei schied sich eine neue Verbindung in schwarzgrünen Krystallen ab, die zur Entfernung von anorganischen Salzen mit Wasser gewaschen wurden. Die Ausbeute betrug etwa 1½ g. Die Substanz lässt sich durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther reinigen: sie bildet dann ein schwarzblaues Pulver, das bei 205—206° schmilzt. Schwer löslich in Aether und Petroläther, leichter in Benzol, Aceton, Essigester, sehr leicht in Chloroform mit intensiv grüner Farbe. Die Lösung in Essigsäure ist orangeroth, in concentrirter Schwefelsäure roth, auf Wasserzusatz gelb ohne Fällung. Mit concentrirter Salpetersäure bildet sich ein unlösliches, tiefrothes Oel, das auf Wasserzusatz erstarrt und noch nicht näher untersucht wurde.

0.2600 g Sbst.: 0.7523 g CO₂, 0.1170 g H₂O, 0.0010 g Asche. — 0.1571 g Sbst.: 0.4528 g CO₂, 0.0716 g H₂O, 0.0007 g Asche. — 0.2350 g Sbst.: 11.2 ccm N (17°, 760 mm).

C₃₂H₂₄O₃N₂. Ber. C 79.33, H 4.98, N 5.80.
Gef. » 79.31, 78.95, • 5.01, 5.08, • 5.55.

Leitet man in die Toluol-Lösung des Condensationsproductes gasförmige Salzsäure, so scheidet sich ein violettrothes Pulver aus, das in Alkohol mit rother Farbe löslich ist. Versetzt man diese Lösung mit Platinchlorid, so fällt ein rothes Chlorplatinat aus, das sich bei 200° dunkler färbt, aber bei 250° noch nicht geschmolzen ist.

0.5658 g Sbst.: 0.0532 g Pt.

$C_{64}H_{50}O_4N_4Cl_6$ Pt. Ber. Pt 14.54. Gef. Pt 14.05.

II. Condensation von Flavindulin mit Benzylcyanid.

[In Formel II: R = CN, R' = C_6H_5 .]

Die Darstellung und Reinigung der Substanz erfolgte wie im ersten Falle. Sie bildet eine dunkelgrüne, krystallinische Masse, die bei 240—241° schmilzt und in Alkohol in der Kälte bedeutend schwerer löslich ist als die vorige Verbindung, dagegen in der Hitze eine intensiv blaugrüne Lösung giebt; die Lösung in Eisessig ist grün, in concentrirter Schwefelsäure intensiv kirschroth, nach Wasserzusatz grün.

0.1466 g Sbst.: 0.4655 g CO_2 , 0.0648 g H_2O . — 0.1777 g Sbst.: 14.5 ccm N (749 mm, 17°).

$C_{34}H_{21}N_3$. Ber. C 86.62, H 4.46, N 8.92.
Gef. » 86.60, » 4.91, » 9.35.

III. Condensation von Flavindulin mit Acetylaceton.

[In Formel II: R und R' = $CO.CH_3$.]

Darstellung und Eigenschaften wie vorher. Olivgrünes Pulver. Schmp. 240—245°. Die Farbe der Lösungen ist meist olivgrün, die in Eisessig braungelb. Aus der Chloroformlösung fällt gasförmige Salzsäure ein violettrothes Pulver, das sich in Alkohol mit rothgelber Farbe löst. Die Farbe der Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist kirschroth.

0.3926 g Sbst.: 1.1772 g CO_2 , 0.1783 g H_2O .

$C_{31}H_{22}O_2N_2$. Ber. C 81.93, H 4.85.
Gef. » 81.77, » 5.04.

IV. Condensation von Flavindulin mit Malonsäureäthylester.

[In Formel II: R und R' = $CO_2C_2H_5$.]

Dunkelgrüne, violettschimmernde Krystalle. Löslich in heissem Alkohol mit grünblauer Farbe, in Eisessig olivgrün, in concentrirter Schwefelsäure intensiv kirschroth, auf Wasserzusatz kein Farbenschlag. Die Chloroformlösung wird durch gasförmige Salzsäure gelb.

0.1694 g Sbst.: 0.4783 g CO_2 , 0.0806 g H_2O . — 0.2164 g Sbst.: 20 ccm N (17°, 774 mm).

$C_{33}H_{26}O_4N_2$. Ber. C 77.04, H 5.06, N 5.45.
Gef. » 77.00, » 5.28, » 5.97.

V. Condensation von Flavindulin mit Cyanessigsäureester.

[In Formel II: R = CN, R' = $CO_2C_2H_5$.]

Dunkelgrüne, violettschimmernde Krystalle, löslich in heissem Alkohol mit intensiv blaugrüner Farbe, in der Kälte sehr wenig lös-

lich, auf Zusatz von concentrirter Salzsäure kein Farbumschlag, Lösung in Eisessig grünblau, in concentrirter Schwefelsäure intensiv roth, auf Wasserzusatz grüne Fällung.

0.1730 g Sbst.: 0.5027 g CO₂, 0.0718 g H₂O.

C₃₁H₂₁O₂N₃. Ber. C 79.65, H 4.49.

Gef. • 79.24, » 4.61.

VI. Condensation von Flavindulin mit Malonnitril.

[In Formel II: R und R' = CN.]

Dunkelgrüne, violettschimmernde Krystalle, schwerer löslich als die vorherbeschriebenen Verbindungen, am leichtesten noch in Chloroform. Die Farbe der Lösungen ist grün bis blaugrün, auch die in Eisessig; in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich, auf Wasserzusatz grüner Niederschlag. Bei 280° noch nicht geschmolzen.

0.2455 g Sbst.: 0.7444 g CO₂, 0.0896 g H₂O.

C₂₉H₁₆N₄. Ber. C 82.85, H 3.81.

Gef. » 82.69, » 4.05.

Die Basicität der beschriebenen Verbindungen nimmt um so mehr ab, je negativer die eingeführten Radicale R und R' sind.

301. Carl Mettler: Die elektrolytische Reduction aromatischer Carbonsäuren zu den entsprechenden Alkoholen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 5. April 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Die Carbonylgruppe der Aldehyde und Ketone ist dadurch ausgezeichnet, dass ihr ein grosses Additionsvermögen zukommt, das bei einer ganzen Reihe von Umsetzungen zu Tage tritt; so nehmen diese Substanzen mit Leichtigkeit Wasserstoff auf und geben dabei in Alkohole über. Man ist erst in jüngster Zeit dazu gekommen, eingehend zu prüfen, wie weit diese Eigenschaft bei der Carboxyl- und Carboxäthyl-Gruppe erhalten bleibt. Angeregt durch das analoge Verhalten der Aldehyde, Ketone und Ester gegenüber magnesiumorganischen Verbindungen, die ja alle mit diesen mit grosser Lebhaftigkeit reagieren, hat es Bouveault¹⁾ unternommen, die Einwirkung von nascentem Wasserstoff auf eine Reihe von Estern zu untersuchen; es gelang ihm, eine Methode zur Darstellung von primären Alkoholen auszuarbeiten, die sich in vielen Fällen, besonders in der aliphatischen

¹⁾ Compt. rend. 136, 1676 [1903].