

Aus Aceton-Äther umkrystallisiert, große farblose Prismen, Schmp.  $120^{\circ}$  (variabel); leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. Bei der Anwendung von 1 Mol. Tertiärbase auf 1 Mol. Dimethylsulfat hinterblieb keine Base. Ausbeute 50% an methylschwefelsaurem Methyl-äthyl-phenyl-benzyl-ammonium.

0.2700 g Stbst.: 0.1920 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ . Diammoniumverbindung. Ber. S 5.84.

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{NS}$ . Monoammoniumverbindung. » » 9.50.

Gef. » 9.75.

Durch Fällen der wäßrigen Lösung mit Jodkalium wurde das normale Produkt Methyl-äthyl-phenyl-benzyl-ammoniumjodid vom Schmp.  $143^{\circ}$  erhalten, das sich als vollkommen identisch mit dem bekannten erwies. (Vergl. I. Serie.)

### 243. Franz Sachs und Hans Kantorowicz: Über die Einwirkung von Grignardschem Reagens auf Küpenfarbstoffe. I. Indigo.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. April 1909.)

Die Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf Substanzen mit ungesättigten Gruppen wurde bisher meist in der Weise bewerkstelligt, daß man in die Grignard-Lösung eine ätherische, benzolische usw. Lösung des Körpers einfließen ließ, an den sich die metallorganische Komponente addieren sollte. Im vorigen Jahr<sup>1)</sup> haben wir an einem Beispiel, der arsenigen Säure<sup>1)</sup>, gezeigt, daß auch Substanzen, die in organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich sind, dieser Reaktion unterworfen werden können, wenn man sie in fein gepulvertem Zustand in die Lösung der metallorganischen Verbindung einträgt.

Auch eine Reihe von Küpenfarbstoffen kann überraschend glatt mit Grignardscher Lösung zur Reaktion gebracht werden. In der heutigen Abhandlung wollen wir unsere bisherigen Resultate bei Anwendung von Indigo für diese Reaktion mitteilen, wenn wir auch noch nicht mit völliger Sicherheit wissen, welche Konstitution die hierbei entstehenden Additionsverbindungen besitzen.

Wenn man gut getrockneten, synthetischen Indigo in die auf übliche Weise hergestellte Lösung von Magnesium in einer organischen Halogenverbindung und Äther pulverförmig einträgt, so erfolgt mo-

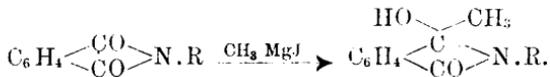
<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 2767 [1908].

mentan Lösung mit intensiv braungelber Farbe unter mäßiger Wärmenentwicklung, während sonst bekanntlich Indigo in Äther unlöslich ist.

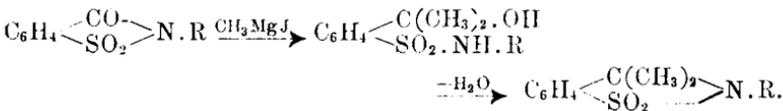
Bei der Verarbeitung der Reaktionsflüssigkeit nach dem gewöhnlichen Verfahren erhält man beispielsweise aus Indigo und Phenylmagnesiumbromid zwei Substanzen: eine in alkoholischem Alkali lösliche orangefarbene Verbindung und eine farblose Säure, die schon in Ammoniak löslich ist. In der Zusammensetzung unterscheidet sich der farbige Körper vom Indigo durch den Mehrgehalt von  $C_6H_6$ ; die Säure enthält außerdem noch ein Sauerstoffatom mehr (oder ein Molekül Wasser, was analytisch bei dem hohen Molekül schwer zu unterscheiden ist).

Die Konstitution beider Substanzen hat sich bisher noch nicht definitiv ermitteln lassen. Da der eine von uns jedoch diese Arbeit abschließen mußte, wollen wir doch schon angeben, was wir bei den als Hauptprodukt entstehenden farbigen Verbindungen feststellen konnten.

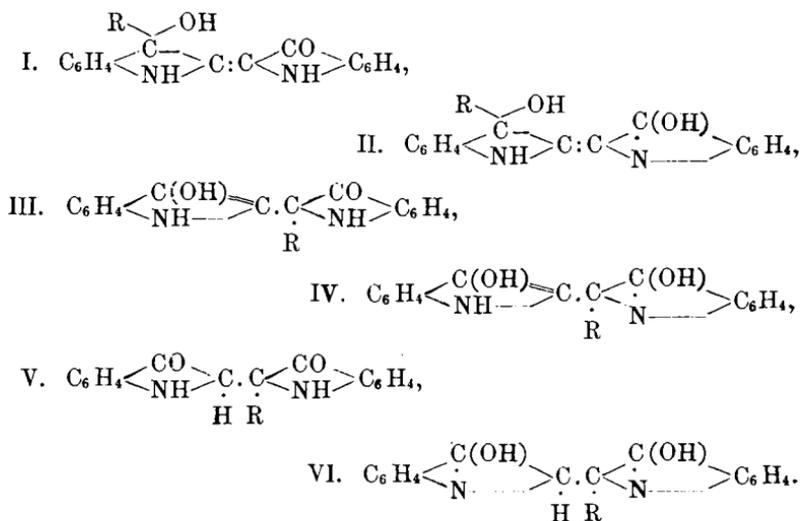
Zur Grundlage für diese Frage hatte der eine von uns (S.) bereits seit mehreren Jahren Untersuchungen über die Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf heterocyclisch gebundene Carbonylgruppen anstellen lassen. Dabei hatte sich ergeben, daß Substanzen, die sich chemisch sehr ähnlich sind, ein ganz verschiedenes Verhalten zeigen, so daß sich aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen kein allgemeiner Schluß ziehen ließ. So entstand z. B. aus alkylierten Phthalimiden und magnesiumorganischen Verbindungen auch bei Überschuß der letzteren nur ein Reaktionsprodukt, das die Komponenten im Verhältnis 1 : 2 enthielt, obwohl ja im Phthalimid zwei symmetrisch gelegene Carbonylgruppen vorhanden sind:



Im Gegensatz hierzu reagierte alkyliertes Saccharin mit nur einer Carbonylgruppe im Molekül (die  $SO_2$ -Gruppe scheint gegen metallorganische Komplexe indifferent zu sein), im Verhältnis 1 : 2, indem nämlich gleichzeitig mit der Addition an die Carbonylgruppe Ringsprengung erfolgte. Die so erhaltenen tertiären Alkohole spalteten hernach leicht ein Molekül Wasser ab und gingen wieder in heterocyclische Verbindungen über, die sich vom Saccharin dadurch unterschieden, daß seine  $CO$ -Gruppe in  $CR_2$  verwandelt war.



Indigo reagierte, wie gesagt, nun wieder im Verhältnis 1 : 1, trotzdem in ihm ja zwei symmetrisch angeordnete Carbonylgruppen anzunehmen sind. Auf Grund dieser Tatsache lassen sich für die Konstitution der neuen Substanzen zunächst sechs Formeln aufstellen:



Von diesen Formeln unterscheiden sich die beiden ersten prinzipiell von den anderen dadurch, daß bei ihnen die Addition an die Carbonylgruppe erfolgt ist, während bei III und IV die Addition in 1.4-Stellung an das konjugierte System von Doppelbindungen CO:C:C, bei V und VI die Addition an die Doppelbindung C:C erfolgte. Die Formeln I—II, sowie III—VI stellen tautomere Formen dar. Eine absolut sichere Entscheidung zwischen diesen Formeln konnte bisher nicht getroffen werden, da die Versuche zur Konstitutionsbestimmung teils nicht zu einheitlichen, krystallisierten und wohl definierten Verbindungen führten, teils bei der Größe des Moleküls nicht einwandsfreie Analysenresultate ergaben.

Als sicher konnte bisher nur festgestellt werden:

1. Das Vorhandensein mindestens einer phenolischen Hydroxylgruppe durch die Löslichkeit in alkoholischem Alkali und Fällbarkeit aus dieser Lösung durch Kohlensäure.

2. Das Vorhandensein einer Doppelbindung durch Kaliumpermanganat.

3. Die Bildung eines Diäthylderivats bei der Alkylierung mittels Äthyljodid.

Auf Grund dieser Tatsachen fallen zunächst die Formeln V und VI fort, die keine Doppelbindung aufweisen, aber auch III und IV

werden unwahrscheinlich, da hier bei der Addition von zwei Hydroxylgruppen an die Doppelbindung ein Kohlenstoffatom mit zwei Hydroxylgruppen verbunden sein würde, wobei eine Wasserabspaltung eintreten müßte, die in Wirklichkeit nicht erfolgt. Somit bleiben nur I und II übrig, von denen besonders II mit den gefundenen Tatsachen gut übereinstimmt; es bleibt allerdings bei dieser Formel zweifelhaft, an welcher Stellung die Alkylierung statthat, an den beiden Hydroxylgruppen oder an nur einer und der Imidogruppe. Nach den Ergebnissen der Zeiselschen Bestimmung scheint das letztere der Fall zu sein (vergl. S. 1575).

Versuche zur Spaltung des Moleküls haben zu keinen Resultaten geführt. Konzentriertes, wäßriges Alkali bewirkte nur geringe Verharzung, auch alkoholisches ist ohne bemerkenswerte Wirkung; Salpetersäure reagiert zwar energisch unter Bildung von hellgelben Verbindungen, die aber nicht einheitlich sind.

Die in geringen Mengen als Nebenprodukt entstehende farblose Substanz besitzt den Charakter einer Säure; sie wurde meist in Form des Silbersalzes zur Analyse gebracht. Über ihre Konstitution wurde noch nichts festgestellt; sie scheint sich jedoch auch aus der farbigen Verbindung durch längeres Kochen mit alkoholischem Alkali zu bilden, dürfte also zu ihr in naher Beziehung stehen.

Wie schon aus dem Titel der Arbeit hervorgeht, ist der Indigo nicht der einzige Küpenfarbstoff, der mit magnesiumorganischen Verbindungen in Reaktion tritt. Thioindigo geht ebenfalls momentan beim Eintragen in Grignardsches Reagens in Lösung, die hellgelb ist. Besonders schön sind die Farbenercheinungen, die man bei Verwendung von Flavanthren erhält. Die Lösung ist tief rubinrot. Das erhaltene Reaktionsprodukt löst sich in alkoholischem Kali mit intensiv kirschroter Farbe und prachtvoller rotbrauner Fluorescenz. Durch Zusatz von Essigsäure entsteht ein dunkelgrüner Niederschlag. Die alkalische Lösung wird mit Hydrosulfit violett, dann an der Luft blau. Lösung in konzentrierter Schwefelsäure: grün, konzentrierter Salzsäure: smaragdgrün, Eisessig: kirschrot mit blauer Fluorescenz, Essigsäureanhydrid: carminrot mit brauner Fluorescenz, in Pyridin und Nitrobenzol: dunkelrot mit rotbrauner Fluorescenz.

Beim Flavanthren bietet die Aufklärung der Konstitution noch größere Schwierigkeiten, da hier in Übereinstimmung mit den Resultaten Scholls bei den Reduktionsprodukten des Flavanthrens oft das Vorhandensein von Krystall- (oder Additions-)Wasser beobachtet werden konnte. Indanthren selbst tritt mit magnesiumorganischen Verbindungen nicht in Reaktion, wohl aber sein Oxydationsprodukt das Indanthrenazin. Die Untersuchungen über diese Reaktionen werden fortgeführt; wir bitten die Herren Fachgenossen, uns dieses Gebiet einstweilen überlassen zu wollen.

## Indigo und Methyl-magnesium-bromid.

In eine aus 20 g Methylbromid, 4.8 g Magnesium und 50 ccm absolutem Äther unter Eiskühlung hergestellte  $\text{CH}_3\text{MgBr}$ -Lösung wurden 5 g Indigo ( $\frac{1}{10}$  der theoretischen Menge) allmählich in gut getrocknetem; fein pulverisiertem Zustand eingetragen. Es trat sofort Lösung mit tiefbrauner Farbe ein; zur Vervollständigung der Reaktion wurde 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, darauf der Äther abgedampft und vorsichtig mit Eis zersetzt. Hierbei fand scheinbar, besonders bei Zugabe von Essigsäure, in kleinem Betrage eine Rückbildung von Indigo statt.

Die Isolierung des Reaktionsprodukts erfolgte entweder durch Extraktion mit Aceton, Einengen und Fällung mit Essigester oder durch Auskochen mit ziemlichen Mengen von Essigester und Fällen durch Petroläther. Nach beiden Verfahren erhält man in schlechter Ausbeute einen grünlichbraunen Körper, der bei  $209^\circ$  unter Zersetzung schmilzt, in Alkohol, Aceton und Äther mit rotbrauner Farbe löslich ist, sich in Wasser, Ligroin usw. aber nicht löst.

Diese Verbindung konnte, wie die meisten anderen, nicht völlig aschefrei erhalten werden. Die Analysenresultate sind mit Berücksichtigung dieses Umstandes berechnet worden.

0.1840 g Sbst.: 0.4876 g  $\text{CO}_2$ , 0.0895 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1263 g Sbst.: 10.8 ccm N ( $19^\circ$ , 740 mm). — 0.0644 g Sbst.: 0.0006 g Asche = 0.93%.

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Ber. C 73.33, H 5.07, N 10.09.

Mit Berücksicht. d. Rückst. Gef. » 72.95, » 5.49, » 9.69.

## Indigo und Äthyl-magnesium-bromid.

4.3 g Magnesium wurden in 19.6 g Äthylbromid und 60 ccm absolutem Äther gelöst. Dazu wurden 6.7 g Indigo ( $\frac{1}{7}$  der Theorie) allmählich eingetragen, die unter heftiger Reaktion in Lösung gingen. Nach der Vollendung der Reaktion durch Erhitzen, Abdampfen des Äthers und Zersetzung mit Eis und Essigsäure wurde der Rückstand mit möglichst wenig Alkohol, Kalilauge und viel Wasser extrahiert. Aus dem Filtrat fiel durch Kohlensäure in guter Ausbeute ein orange-farbener Körper, der aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wurde. Schmp.  $245^\circ$  (unter Zersetzung).

0.1734 g Sbst.: 0.4676 g  $\text{CO}_2$ , 0.0823 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1692 g Sbst.: 14.0 ccm N ( $18^\circ$ , 763 mm). — 0.0574 g Sbst.: 0.0092 g Asche = 0.35%.

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  Ber. C 73.92, H 5.52, N 9.61.

Gef. » 73.81, » 5.33, » 9.66.

## Oxydation der Äthylverbindung mit Permanganat.

2 g der Äthylverbindung wurden in Pyridin gelöst, Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung zugegeben und vom

Braunstein abfiltriert. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung fiel durch Zusatz von wenig Schwefelsäure ein hellgelber Körper aus, der nach dem Abfiltrieren mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Verschwinden des Pyridingeruchs, dann mit Wasser gewaschen wurde.

Die Verbindung ist in den organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser unlöslich, nicht umkrystallisierbar. Sie wurde in Alkohol gelöst, filtriert und mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure gefällt; sie fiel flockig aus. Schmp. 111°.

0.1864 g Subst.: 0.4537 g CO<sub>2</sub>, 0.0933 g H<sub>2</sub>O. — 0.1522 g Subst.: 11.6 cem N (19°, 747 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(OH)<sub>2</sub>. Ber. C 66.21, H 5.56, N 8.61.  
Gef. » 66.38, » 5.60, » 8.64.

#### Äthylierung der Äthylverbindung.

2 g Substanz wurden in absolutem Alkohol mit 5 g 33-prozentiger Kalilauge gelöst und 14 g Jodäthyl (3-fache Menge des zur Neutralisation Gebrauchten) nach und nach zugegeben, nach 8-stündigem Kochen auf dem Wasserbade wurde der Alkohol größtenteils abdestilliert, die tiefrote Lösung in Wasser gegossen, worauf der Körper dunkelgrün ausfiel.

Das Produkt wurde in Alkohol gelöst, mit Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure gefällt und sorgfältig mit Wasser ausgewaschen. Schmp. 95.5°.

0.1551 g Subst.: 0.4298 g CO<sub>2</sub>, 0.0955 g H<sub>2</sub>O. — 0.1613 g Subst.: 11.7 cem N (19°, 740 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. Ber. C 75.80, H 6.95, N 8.06.  
Gef. » 75.58, » 6.89, » 8.14.

#### Indigo + Propyl-magnesium-bromid.

Zu einer aus 15 g Propylbromid, 2.93 g Magnesium und 60 cem Äther hergestellten Lösung wurden unter Kühlung 4 g Indigo —  $\frac{1}{8}$  der Theorie — zugegeben. Reaktion und weitere Verarbeitung wie oben. Ausbeute: 4.6 g. Nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol sah der Körper gelb aus. Schmp. 222°.

0.1786 g Subst.: 0.4845 g CO<sub>2</sub>, 0.0934 g H<sub>2</sub>O. — 0.1653 g Subst.: 12.6 cem N (18°, 777 mm). — 0.1751 g Subst.: 0.0010 g Rückstand = 0.57 %.

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. Ber. C 74.45, H 5.92, N 9.17.  
Gef. » 74.40, » 5.88, » 9.07.

#### Indigo + Isobutyl-magnesium-bromid.

2.7 g Magnesium wurden in 15 g Isobutylbromid und 60 cem absolutem Äther gelöst und 3.6 g Indigo, der momentan gelöst wurde, eingetragen. Im weiteren wurde wie oben verfahren, mit Kohlen-

säure fiel das Butylprodukt rotbraun aus. Umkrystallisiert wurde der Körper, der bedeutend schwerer löslich ist als die Äthylverbindung, aus absolutem Alkohol, mit dem er längere Zeit am Rückflußkühler gekocht werden mußte. Schmp. 220°.

0.1862 g Sbst.: 0.5096 g CO<sub>2</sub>, 0.1078 g H<sub>2</sub>O. — 0.1811 g Sbst.: 13.1 ccm N (18°, 777 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>. Ber. C 74.94, H 6.30, N 8.77.

Gef. » 74.64, » 6.48, » 8.56.

### Indigo + Isoamyl-magnesium-bromid.

3.2 g Magnesium wurden in 20 g Isoamylbromid und 60 ccm absolutem Äther gelöst. 4.3 g Indigo (1/3 der Theorie) gingen unter Aufkochen der Flüssigkeit in Lösung. Nach dem Kochen auf dem Wasserbade und Abdestillieren des Äthers wurde mit Eis und darauf mit Essigsäure versetzt. Aus dem Extrakte mit Wasser, Alkohol und etwas Kalilauge fiel durch Kohlensäure ein gelber Körper aus. Schmp. (Zers.) 208°. Das Filtrat gab mit Essigsäure einen schwach gefärbten, weißen Körper — 0.7 g — vom Schmp. 148°. Daß diese Verbindung nur beim Amylprodukt erhalten werden konnte, und es nicht gelang, z. B. die entsprechende Äthylverbindung zu gewinnen, ist wohl auf die große Löslichkeit der betreffenden aliphatischen Produkte zurückzuführen. Wenigstens nimmt auch die Löslichkeit der roten Verbindungen vom Methyl zum Amyl ab.

I. Der rote Körper wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 211°.

0.1764 g Sbst.: 0.4843 g CO<sub>2</sub>, 0.1041 g H<sub>2</sub>O. — 0.1442 g Sbst.: 10.3 ccm N (18°, 768 mm). — 0.0520 g Sbst.: 0.0003 g Rückstand = 0.58 %.

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>. Ber. C 75.39, H 6.64, N 8.41.

Gef. » 75.30, » 6.64, » 8.41.

II. Der weiße Körper wurde nach dem Auswaschen und Trocknen aus Chloroform umkrystallisiert; die nunmehr rein weiße, staubförmige Substanz wird in Wasser aufgeschlämmt, mit wenigen Tropfen Ammoniak in der Kälte gelöst, tropfenweise Silbernitrat zugegeben und schließlich zur vollständigen Fällung mit Salpetersäure versetzt. Das weiße Silbersalz wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Schmp. 207° (Aufschäumen).

0.1615 g Sbst.: 0.3247 g CO<sub>2</sub>, 0.0383 g Ag, 0.0713 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Ag. Ber. C 54.88, H 5.05, Ag 23.51.

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Ag. » » 55.11, » 4.64, » 23.61.

Gef. » 54.83, » 4.94, » 23.72.

## Indigo und Phenyl-magnesium-bromid.

3 g Magnesium wurden in 19.6 g Brombenzol und 60 ccm absolutem Äther gelöst. Dann wurden 4.5 g Indigotin ( $\frac{1}{7}$  der Theorie) allmählich zugegeben. Es trat momentane Lösung des Indigos mit tiefbrauner Farbe unter Aufkochen ein. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde 2 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, sodann der Äther abdestilliert, mit Wasser unter Kühlung zersetzt und verdünnte Essigsäure bis zur sauren Reaktion hinzugefügt. Nachdem Diphenyl mit Wasserdampf abgeblasen worden war, wurde die saure Flüssigkeit filtriert, der dunkel gefärbte Niederschlag mit essigsäurehaltigem Wasser, schließlich mit reinem Wasser gewaschen. Der Rückstand wurde mit sehr schwacher, alkoholischer Kalilauge so lange extrahiert, bis der ungelöste Teil rein blau erschien. In das braunrote Filtrat wurde Kohlensäure bis zur vollständigen Fällung eines braunroten Körpers eingeleitet, dessen Filtrat mit Essigsäure einen hellgelben, flockigen Niederschlag gab.

Ausbeute an rotem Körper: 4.6 g, am zweiten Produkt: 0.2 g.

Mehr als  $\frac{1}{7}$  der theoretischen Menge an Indigo waren mit der Magnesiumbrombenzollösung nicht in Reaktion zu bringen. Der Überschuß blieb unverändert. Bei späteren Versuchen wurde vom Doppelten der oben angegebenen Mengen ausgegangen.

I. Das rote Produkt ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wenig, in Amylalkohol gut löslich. Es wurde zunächst aus Amylalkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt vor dem Umkrystallisieren  $198^{\circ}$ , nachher  $225^{\circ}$ . Es ist zu bemerken, daß bei dieser Temperatur der Körper, wie die andern auch, sich zu zersetzen beginnt. Der Zersetzungspunkt liegt bei langsamem Erhitzen höher als bei schnellem.

Da der Körper noch zu viel Verunreinigung — wahrscheinlich Magnesiumoxyd — enthielt und zu niedrige Analysenwerte gab, wurde er aus absolutem Alkohol und danach aus Aceton mit sehr schlechter Ausbeute umkrystallisiert. Schmp.  $231^{\circ}$ .

a) Aus Amylalkohol:

0.1710 g Sbst.: 0.4803 g  $\text{CO}_2$ , 0.0742 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.0024 g Rückstand. —  
0.1107 g Sbst.: 8.0 ccm N ( $18^{\circ}$ , 762 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Ber. C 77.60, H 4.74, N 8.25.

Gef. » 77.69, » 4.93, » 8.37.

b) Aus Alkohol:

0.1822 g Sbst.: 0.5140 g  $\text{CO}_2$ , 0.0731 g  $\text{H}_2\text{O}$ . 1.13 % Rückstand.

Gef. C 77.84, H 4.54.

c) Aus Aceton:

0.1940 g Sbst.: 0.5472 g  $\text{CO}_2$ , 0.0904 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.76 % Rückstand.

Gef. C 77.53, H 5.25.

II. Der hellgelbe, aus dem Filtrat des roten erhaltene Körper ist in Alkohol, Äther, Aceton leicht, in Benzol und Chloroform in der Wärme löslich. Schmp. 198°.

Die Säure entsteht auch aus dem roten Körper. Denn wenn dieser, nachdem er mit Alkohol ausgekocht worden war, um eventuell vorhandene Säure zu entfernen, lange mit Kalilauge und Alkohol gekocht, mit Kohlensäure gefällt wurde, so gab das Filtrat mit Essigsäure wiederum den weißen Körper.

Nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform schmolz das weiße, staubförmige Produkt bei 228° scharf.

0.1899 g Sbst.: 0.4960 g CO<sub>2</sub>, 0.0761 g H<sub>2</sub>O. — 0.1317 g Sbst.: 9.0 ccm N (19°, 755 m.m).

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 73.70, H 5.06, N 7.84.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. » » 74.11, » 4.54, » 7.87.

Gef. » 71.35, » 4.48, » 7.83.

Die Substanz wurde in Wasser aufgeschlämmt und tropfenweise unter Schütteln Ammoniak bis zur Lösung zugegeben. Nach dem Filtrieren wurde, ebenfalls allmählich, mit Silbernitrat das Silbersalz der Säure gefällt. Es wurde ca. 1/2 Stunde absitzen gelassen, dann filtriert und gewaschen. Die Ausbeute — 0.3 g aus 0.25 g der Säure — ist quantitativ. Im Filtrat entstand mit Salpetersäure nur eine schwache Trübung.

Das Silbersalz gab nun für den Kohlenstoff befriedigende Werte.

0.1839 g Sbst.: 0.3827 g CO<sub>2</sub>, 0.0468 g H<sub>2</sub>O, 0.0429 g Ag. — 0.1348 g Sbst.: 0.2806 g CO<sub>2</sub>, 0.0352 g H<sub>2</sub>O, 0.0320 g Ag.

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ag. Ber. C 56.75, H 3.69, Ag 23.20.

C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ag. » » 57.01, » 3.27, » 23.30.

Gef. » 56.75, 56.77, » 2.85, 2.92, » 23.33, 23.74.

#### Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf die rote Phenylverbindung.

1 g des Phenylkörpers wurde unter Eiskühlung in konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, in der er sich mit tiefgrüner Farbe löste. Nach einigem Stehen wurde die Flüssigkeit in stark gekühltes Wasser eingetropft. Es fiel ein dunkelgrüner Niederschlag aus. Die Verbindung ist unlöslich in Äther, Aceton usw., wenig löslich in Alkohol und Eisessig, gut in Pyridin.

Da Umkrystallisieren nicht möglich war, wurde die Substanz zuerst in Pyridin gelöst und mit Äther gefällt. Nach dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure, dann Wasser, resultierte jedoch ein unreines, mißfarbiges Produkt. Es wurde deshalb zur Reinigung wiederum in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und wie beim ersten Male mit Wasser gefällt und gewaschen.

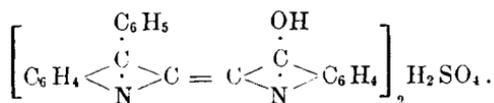
Das Salz löst sich in Alkalien bei Zusatz von wenig Alkohol mit gelber Farbe auf, wird also wieder in die Base zurückverwandelt. Dies beweist, daß tatsächlich ein Sulfat vorliegt.

Ausbeute 0.75 g, kein Schmelzpunkt. Die Substanz war sehr schwer verbrennbar.

0.1435 g Stbst.: 0.3709 g CO<sub>2</sub>, 0.0568 g H<sub>2</sub>O. — 0.1356 g Stbst.: 0.3526 g CO<sub>2</sub>, 0.0573 g H<sub>2</sub>O. — 0.1876 g Stbst.: 0.0610 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1890 g Stbst.: 11.8 ccm N (23°, 758 mm).

C<sub>44</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>SO<sub>6</sub>. Ber. C 71.11, H 4.07, S 4.32, N 7.56.  
Gef. » 70.49, 70.92, » 4.43, 4.73, » 4.47, » 7.06.

Die Formel des Sulfats ist vielleicht die folgende:



Oxydation der roten Phenylverbindung mit Permanganat.

2 g der Phenylverbindung wurden mit Pyridin gelöst und mit Permanganatlösung allmählich versetzt, bis die Entfärbung des Permanganats aufhörte. Es wurde vom Braunstein abfiltriert und mit Essigsäure ein gelber Körper gefällt.

Ausbeute 1.2 g. Die oxydierende Sauerstoffmenge entsprach 2.8 Atom-Gew. auf 1 Mol.-Gew. der ursprünglichen Substanz. Die Substanz ist unlöslich in Ligroin, wie in Kalilauge und Ammoniak, wenig in Äther, sonst leicht löslich.

Nach dreimaligem Umfällen aus Eisessig zeigt sie den Schmp. 169°. Wurde sie in Alkohol gelöst, Wasser zugegeben und die kolloidale Lösung mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt, so zeigte der ausfallende Körper den Schmp. 198°.

Vom dem Löher schmelzenden Produkt wurden die Analysen ausgeführt.

0.1395 g Stbst.: 0.3612 g CO<sub>2</sub>, 0.0594 g H<sub>2</sub>O. — 0.1944 g Stbst.: 12.4 ccm N (21°, 753.5 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.54, H 4.85, N 7.50.  
Gef. » 70.62, » 4.77, » 7.08.

Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung oxydierte die Phenylverbindung nicht.

Äthylierung der roten Phenylverbindung.

2 g Substanz wurden in absolutem Alkohol und der eben ausreichenden Menge 33-prozentiger Kalilauge (5 g) gelöst, 13.5 g Jodäthyl — dreifache Menge des zur Neutralisation der Kalilauge Nötigen

— zugegeben und 6 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Die neutrale Flüssigkeit wurde stark eingengt und dann in Wasser gegossen. Es fiel ein kompakter, gelber Niederschlag aus. Der Körper ist in gewöhnlichem Alkohol schwer löslich, daraus aber nicht krystallisierbar, sonst leicht löslich. Zur Reinigung wurde die Verbindung zweimal in absolutem Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt und gewaschen. Schmp. 104°.

0.1890 g Sbst.: 0.5440 g CO<sub>2</sub>, 0.0995 g H<sub>2</sub>O. — 0.2047 g Sbst.: 12.3 ccm N (18°, 770 mm). — 0.0838 g Sbst.: 5.2 ccm N (19°, 755 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ber. C 78.73, H 6.10, N 7.09.

Gef. » 78.50, » 5.89, » 7.06, 7.11.

Bestimmung der Äthylgruppen nach Zeisel mittels Jodwasserstoffsäure — der etwas zu niedrige Wert ist wohl auf die unvollständige Abspaltung der an Stickstoff gebundenen Äthylgruppe zurückzuführen<sup>1)</sup>:

0.1890 g Sbst.: 0.1982 g AgJ.

Ber. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 14.66. Gef. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 12.97.

Für C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 1 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> berechnen sich die Werte:

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 7.89, N 7.63.

#### Indigo + Benzyl-magnesium-chlorid.

In eine Lösung von 3 g Magnesium in 15.8 Benzylchlorid und 60 ccm Äther wurden 8 g Indigo eingetragen. Die Reaktion trat wie bei dem Phenylprodukt sofort ein. Die weitere Behandlung war der oben angegebenen analog, nur mußte, da Dibenzyl schwer zu entfernen ist, länger (2 Stunden) mit Wasserdampf abgeblasen werden. Die alkoholisch-alkalische Lösung fluorescierte.

Ausbeute 5.8 g. Die Verbindung ist in Benzol und Chloroform wenig, sonst gut löslich. Umkrystallisiert wurde aus Aceton. Schmp. 182°.

0.1744 g Sbst.: 0.4942 g CO<sub>2</sub>, 0.0773 g H<sub>2</sub>O. — 0.0650 g Sbst.: 0.0004 g Rückstand = 0.62 %/o. — 0.1656 g Sbst.: 11.6 ccm N (17°, 762 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ber. C 77.92, H 5.12, N 7.95.

Gef. » 77.77, » 4.99, » 8.21.

#### Indigo + *p*-Tolyl-magnesium-bromid.

10 g *p*-Bromtoluol in 40 ccm Äther wurden mit 1.4 g Magnesium in Reaktion gebracht, die wie bei den früheren Versuchen durch Kochen auf dem Wasserbade vervollständigt wurde. Der Indigo löste sich wiederum sofort unter Aufkochen, er wurde bis zum Aufhören der Reaktion eingetragen. Die verwendete Menge betrug 5 g. Bei

<sup>1)</sup> Vergl. H. Meyer, Konstitutions-Ermittlung organischer Verbindungen.

der weiteren Behandlung resultierte: 1. ein orangegelber Körper, 2. in dessen Filtrat mit Essigsäure gefällt, ein schwach gelb gefärbter, pulveriger Körper. 1.): Ausbeute: 3.8 g, Schmp. (Zers.) 219°. 2.): Ausbeute: sehr wenig, Schmp. 223—230° (Zers.). Der Körper 2 ist mit grünlicher Farbe in Alkohol, Äther, Aceton leicht, in Chloroform in der Wärme löslich. Durch seine Löslichkeit in Ammoniak und Fällbarkeit mit Säure aus dieser Lösung wird sein Säurecharakter bewiesen. Wie die Phenylsäure, als deren Homologes er anzusehen ist, wurde er aus Chloroform umkrystallisiert und in schwach ammoniakalischer Lösung in das Silbersalz übergeführt. Die erhaltene Menge reichte jedoch nicht für eine Analyse aus.

Der rotgelbe Körper vom Schmp. 219° ist in Äther fast gar nicht, in Methylalkohol wenig, in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform in der Wärme löslich.

Die Verbindung wurde aus Alkohol und zum zweiten Male aus Aceton umkrystallisiert. Sie sah nun leuchtend gelb aus und schmolz bei 239° (Zers.).

0.1933 g Sbst.: 0.5519 g CO<sub>2</sub>, 0.0895 g H<sub>2</sub>O. — 0.1262 g Sbst.: 8.8 ccm N (22°, 760 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>. Ber. C 77.92, H 5.12, N 7.93.

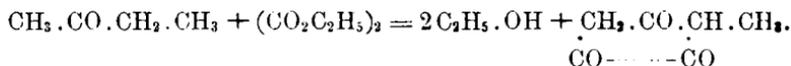
Gef. » 77.87, » 5.18, » 7.94.

#### 244. Otto Diels und Alex Böcking: Über Versuche zur Darstellung eines Methyl-cyclopentantetrons.

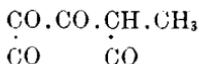
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. April 1909.)

Vor längerer Zeit haben O. Diels, J. Sielisch und E. Müller<sup>1)</sup> gezeigt, daß es unter bestimmten Bestimmungen gelingt, Methyl-äthylketon mit Oxalester zum Methyl-(1)-cyclopentan-trion-(2.4.5) zu kondensieren:



Wir berichten in der vorliegenden Arbeit über Versuche, dieses verhältnismäßig leicht zugängliche Produkt zur Gewinnung eines Methyl-cyclopentantetrons von der Struktur:



zu verwerten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 1328 [1906].