

8. S. Gabriel: Über ein Kondensationsprodukt des Phthalimido-isobutyryl-malonesters.

[Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1910; vorgetr. am 28. November vom Verf.)

1. Gelber Ester, $C_{16}H_{15}NO_4$ (I).

Bei der Darstellung des in der Überschrift genannten Esters aus α -Phthalimido-isobutyrylchlorid und Natriummalonester tritt, wie auf S. 62 angegeben worden ist, nebenher ein gelber Körper (A) auf, dessen Menge in rohem Zustand 16 g auf 50 g angewandtes Chlorid beträgt. Er wird zum Hauptprodukt, wenn man auf das Chlorid statt der äquimolekularen Menge Natriummalonester das etwa Anderthalbfache dieses Betrages wirken läßt.

Zu dem Ende wird eine Aufschlammung von Natriummalonester (aus 7.0 g Natrium, 80 ccm Malonester und 400 ccm Benzol) mit einer Lösung von 50 g Phthalimido-isobutyrylchlorid in 250 ccm Benzol 20 Stdn. lang am Rückflußkühler gekocht und alsdann die gelbe Lösung nach Zusatz von etwas Salzsäure durch einen Dampfstrom von Benzol und Malonester befreit, wobei eine von etwas Öl durchsetzte gelbe Krystallmasse verbleibt, welche nach dem Erwärmen mit Äther etwa 35—40 g eines hellgelben Krystallpulvers hinterläßt, während regenerierte Phthalimido-isobuttersäure und etwas Phthalimido-isobutyrylmalonester in Lösung gehen.

Die gelbe Substanz wird aus ca. 12 Tln. heißem Aceton umkrystallisiert, wobei ihr Schmelzpunkt auf 176—177° steigt¹⁾.

¹⁾ Wird aus dem Nebenprodukt (A) in gleicher Weise durch Behandeln mit Aceton die reine Verbindung vom Schmp. 176—177° isoliert, so verbleiben beim Verdunsten der letzten Aceton-Mutterlauge Krystalle, die bei 135—138° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen; diese liefern, wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, weiße Nadeln vom Schmp. 168—168.5°, die den Analysen zufolge aus dem

Anhydrid der Phthalimido-isobuttersäure,
 $[C_8H_4O_2:N.C(CH_3)_2.CO]_2O$,

bestehen:

0.1472 g Sbst.: 0.3453 g CO_2 , 0.0607 g H_2O . — 0.2000 g Sbst.: 10.4 ccm N (16°, 760 mm).

$C_{24}H_{20}N_2O_7$. Ber. C 64.27, H 4.46, N 6.25.

Gef. » 63.97, » 4.58, » 6.08.

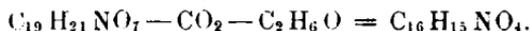
Da es zweifelhaft erschien, ob ein Anhydrid der langdauernden Einwirkung des Wasserdampfs beim Abblasen des Benzols usw. (s. oben) — wenigstens teilweise — widerstanden haben und aus Alkohol umkrystallisierbar sein

Der hellgelbe Körper bildet flache Prismen, löst sich wenig in Äther, besser in heißem Alkohol und Aceton, nicht in Ammoniak oder Kalilauge. Die Analysen ergaben:

0.1630 g Sbst.: 0.4037 g CO₂, 0.0805 g H₂O. — 0.2388 g Sbst.: 0.5905 g CO₂, 0.1140 g H₂O. — 0.1688 g Sbst.: 7.9 ccm N (16°, 751 mm). — 0.2004 g Sbst.: 8 ccm (15°, 757 mm).

C₁₆H₁₅NO₄. Ber. C 67.38, H 5.36, N 4.91.
Gef. » 67.54, 67.44, » 5.49, 5.30, » 5.41, 4.67.

Die der Berechnung zugrunde gelegte Formel C₁₆H₁₅NO₄ läßt sich ableiten von der Formel des Phthalimidobutryl-malonesters, C₈H₄O₂:N.C₃H₆.CO.CH(CO₂C₂H₅)₂ = C₁₉H₂₁NO₇, unter der Annahme, daß aus ihr die Elemente des Alkohols und der Kohlensäure ausgetreten sind:



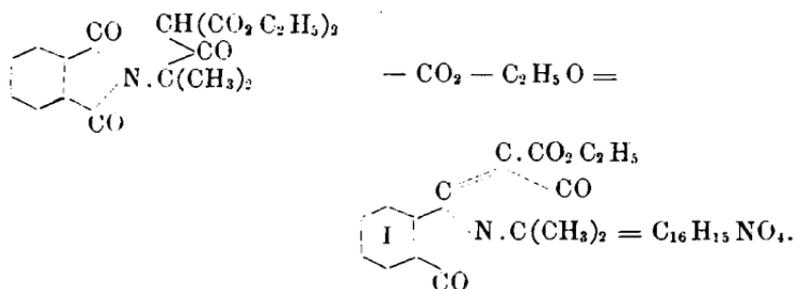
Zwecks Prüfung, ob ein Übergang des Esters in die gelbe Substanz überhaupt bewerkstelligt werden kann, wurde eine Lösung von 1.5 g Ester in 5 ccm Benzol mit 0.1 g Natrium 7 Stunden lang gekocht; die Flüssigkeit war dunkel geworden und gab nach dem Abblasen des Benzols eine halbfeste Masse, aus der sich durch Umkrystallisieren mit Aceton tatsächlich die gelbe Substanz vom Schmp. 176—177° isolieren ließ¹⁾.

Will man sich ein Bild von dem Verlauf dieser Kondensation machen, so ist zu berücksichtigen, daß die gelbe Verbindung nicht mehr den Phthalimidrest, C₆H₄ $\left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle$ N. enthält, da es auf keine Weise gelang, aus ihr durch Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäure Phthalsäure wieder abzuspalten; mithin dürfte eine der Carbonylgruppen

könnte, bereitete ich zum Vergleich das Anhydrid auf anderem Wege, nämlich durch viertelstündiges Erhitzen äquimolarer Mengen Phthalimido-isobuttersäure und ihres Chlorids auf 170°. Das dabei resultierende glasige Produkt gab beim Umkrystallisieren aus Alkohol eine Substanz, die in Aussehen und im Schmelzpunkt (auch der Mischprobe) mit dem obigen Anhydrid tatsächlich völlig übereinstimmte.

¹⁾ Die Versuche, das in voriger Abhandlung beschriebene Phthalimidomethylbutanon, C₈H₄O₂:N.C(CH₃).CO.CH₃, vom Schmp. 105—106°, sowie Phthalimido-acetessigester C₈H₄O₂:N.CH₂.CO.CH₂.CO₂C₂H₅ (B. 42, 1245 [1909]) in benzolischer Lösung mittels Natriums in ähnlicher Weise zu einer tricyclischen Verbindung zu kondensieren, blieben erfolglos; ebensowenig glückte eine solche Kondensation bei dem Benzoylderivat des Aminomethylbutanons (s. vorige Abhandlung).

des Phthalyls ihren Sauerstoff abgegeben haben und die Kondensation im Sinne folgenden Schemas vonstatten gegangen sein:



Das Produkt $\text{C}_{16} \text{H}_{15} \text{NO}_4$ könnte demnach als

Carbonester des Benzoylen-dimethyl-pyrrolons¹⁾

bezeichnet werden.

Mit dieser Konstitutionsformel harmonieren die im Folgenden beschriebenen Umsetzungen der Substanz und ihrer Abkömmlinge.

2. Spaltung des Esters $\text{C}_{16} \text{H}_{15} \text{NO}_4$.

Bildung der Säure $\text{C}_{13} \text{H}_{13} \text{NO}_3$ (II).

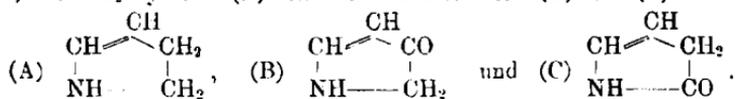
Kocht man die Substanz mit einem Gemisch gleicher Volumina Wasser und konzentrierter Schwefelsäure, so löst sie sich unter Abspaltung von Alkohol und Kohlensäure auf, und zwar wird auf 1 Mol. $\text{C}_{16} \text{H}_{15} \text{NO}_4$ 1 Mol. Kohlensäure entwickelt: es entstanden nämlich aus

0.3021 g Sbst.: 26.3 ccm CO_2 (21°, 758 mm).

$\text{C}_{16} \text{H}_{15} \text{NO}_4 : \text{CO}_2$. Ber. CO_2 15.44. Gef. CO_2 15.90.

Bedient man sich der Jod- oder Bromwasserstoffsäure statt der Schwefelsäure, so wird neben der Kohlensäure Jod- resp. Bromäthyl entwickelt; somit ist die Anwesenheit eines Carboxyäthyls bewiesen. Will man das bei dieser Verseifung und Spaltung außerdem noch auftretende Produkt fassen, so wird die gelbe Substanz (8 g) zweckmäßig mit Bromwasserstoffsäure (40 ccm, $d = 1.48$) unter tüchtigem Schütteln im Kolben am Luftkühlrohr bis zur Lösung gekocht; beim Erkalten scheiden sich alsdann 6 g eines Krystallpulvers ab, das man bald von der Mutterlauge (M) absaugt.

¹⁾ Vom β -Pyrrolin (A) leiten sich 2 Pyrrolone (B) und (C) ab:



Das obige Derivat stammt von (B).

Die Krystalle sind ein Bromhydrat, $C_{13}H_{13}NO_3, HBr + H_2O$; sie werden zur Analyse mit etwas Bromwasserstoffsäure gewaschen, bilden gelbliche, derbe, kurze Prismen und zeigten, über Natronkalk getrocknet, den obiger Formel entsprechenden Bromgehalt:

0.3900 g Sbst.: 11.75 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$.

$C_{13}H_{16}O_4NBr$. Ber. Br 24.24. Gef. Br 24.41.

Das Salz sintert von ca. 130° ab, und schmilzt bei 200° unter Schäumen und Tiefdunkelrotfärbung. Es gibt bereits beim Übergießen mit Wasser den Bromwasserstoff größtenteils ab; vollständig entfernt man ihn in der Weise, daß man das Salz mit Wasser aufkocht, dem man die äquimolekulare Menge Alkali zusetzt. Schon in der Hitze, reichlicher beim Erkalten, fallen farblose, gestreifte, schief abgeschnittene Prismen aus, welche, schnell erhitzt, bei etwa 191° , langsam erhitzt oberhalb 173° unter lebhaftem Schäumen schmelzen. Sie besitzen die Formel $C_{13}H_{13}NO_3$.

0.1540 g Sbst.: 0.0792 g H_2O , 0.3810 g CO_2 . — 0.1517 g Sbst.: 7.8 ccm N (18° , 769 mm).

$C_{13}H_{13}NO_3$. Ber. C 67.53, H 5.63, N 6.06.

Gef. » 67.47, » 5.72, » 6.03.

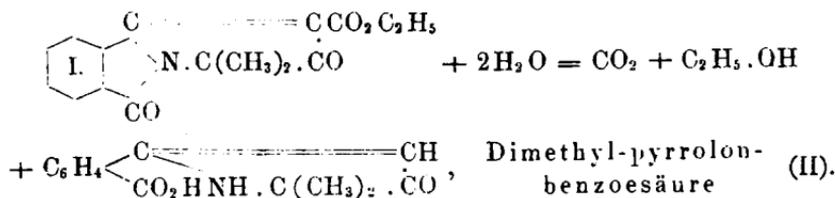
Die Substanz löst sich schwer in Benzol, Essigester, Chloroform und in kochendem Wasser, bildet mit Säuren wie Chlor-, Brom-, Jodwasserstoffsäure sowie Schwefelsäure krystallisierte Salze, die von Wasser wieder hydrolytisch gespalten werden; sie löst sich leicht in Ammoniak und Alkalien und ist aus diesen Salzen durch vorsichtigen Zusatz von Säuren wieder fällbar.

Aus der mit Ammoniak eben abgesättigten Lösung fällt durch Silbernitrat das Silbersalz, $C_{13}H_{12}AgNO_3$, in farblosen Nadelbüscheln aus:

0.5690 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.1824 g Ag. — 0.4310 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.1378 g Ag.

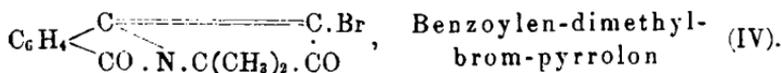
$C_{13}H_{12}NO_3Ag$. Ber. Ag 31.96. Gef. Ag 32.06, 31.98.

Hiernach liegt also eine einbasische Säure vor, deren Entstehung aus dem gelben Ester $C_{16}H_{15}NO_4$, wie folgt formuliert werden kann:



Im Verlauf der Verseifung ist mithin die Bindung zwischen $\cdot\text{CO}$ und N unter Wasseraufnahme, d. h. unter Bildung von $\cdot\text{COOH}$ und $\cdot\text{NH}$., geöffnet worden.

c) *Gegen Brom* verhält sich der Körper III ebenfalls wie eine ungesättigte Verbindung, insofern eine Lösung desselben in 6 Tlu. Eisessig Brom momentan entfärbt; doch tritt sofort Bromwasserstoff auf, und nun fällt ein Monosubstitutionsprodukt, $C_{13}H_{10}BrNO_2$, in gelblichen, kurzen, derben Säulchen aus; letztere schmelzen bei 224—225° unter vorangehender Sinterung; sie sind aus Eisessig umkristallisierbar; ihre Analyse deutet mit genügender Sicherheit auf die Formel



0.1626 g Sbst.: 0.1070 g AgBr.

$C_{13}H_{10}BrNO_2$. Ber. Br 27.39. Gef. Br 28.17.

d) *Gegen Phenylhydrazin* habe ich den Körper III geprüft, um das Carbonyl nachzuweisen; allein sowohl mit wie ohne Zusatz von Essigsäure entstanden unter Dunkelrotfärbung nur sehr geringe Mengen von ziegelroten, metallisch grün schimmernden, quadratischen Tafeln oder Nadeln, die zur Analyse nicht ausreichten.

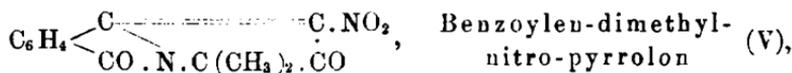
e) *Gegen Salpetersäure*. 2 g des Körpers III werden in 10 ccm rauchender Salpetersäure eingetragen, wobei die Temperatur nicht über 20° steigen soll; durch Zusatz von Eisbrei fällt dann rein gelbes Kristallpulver, das schwer in heißem Alkohol, etwas leichter in heißem Eisessig sich löst und daraus in gelben, gestreiften, spitzen Rhomben resp. schifförmigen Individuen anschießt. Sie schmelzen bei 264—265° unter Gasentwicklung und gaben bei der Analyse folgende Werte:

0.1610 g Sbst.: 0.3570 g CO_2 , 0.0570 g H_2O .

$C_{13}H_{10}NO_2(NO_2)$. Ber. C 60.46, H 3.87.

Gef. » 60.47, » 3.93.

Die Substanz ist also ein Mononitroprodukt, und zwar enthält sie die Nitrogruppe nicht im Benzolkern, sondern hat die Konstitution

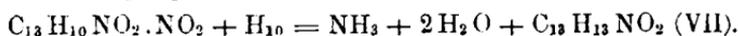


wie aus den weiter unten beschriebenen Umsetzungen erhellt.

Von Ammoniak und verdünntem Alkali wird die Substanz erst ganz allmählich in der Kälte, schneller beim Erwärmen, besonders von fixem Alkali und zwar mit gelber Farbe gelöst; daraus fällt Essigsäure einen gelben Niederschlag, der sich ebenfalls langsam in kaltem Ammoniak oder Alkali, schnell beim Erwärmen löst. Diese Erscheinung hängt offenbar mit der Öffnung und Schließung des Lactamrings zusammen (vergl. weiter unten S. 85).

Beim Erwärmen der Lösung des Nitrokörpers (2 g) in je 5 ccm Eisessig und Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) tritt Abscheidung

von Jod ein, das man durch allmählichen Zusatz von Jodphosphonium bindet, bis die Lösung auch in der Wärme hellgelb bleibt. Sie wird nun in vacuo bei ca. 60° völlig eingedampft, der sirupöse Rückstand mit 15 ccm kochendem Wasser event. unter Zusatz von etwas Schweflige-säure gelöst und die Lösung filtriert: beim Erkalten scheiden sich Krystalle des oben (S. 74) erwähnten Körpers (VII) $C_{13}H_{13}NO_2$ vom Schmp. 172—173° ab, welcher weiter unten (S. 77) beschrieben wird: somit ist im Nitrokörper (V) $C_{13}H_{10}NO_2(NO_2)$ durch den Jodwasserstoff die Nitrogruppe durch Wasserstoff ersetzt und gleichzeitig 1 Mol. Wasserstoff angelagert worden:



Aber der Körper $C_{13}H_{13}NO_2$ ist nicht das einzige Produkt der Reduktion: ein zweites findet sich in der davon abfiltrierten Mutter-lauge und fällt daraus nach starkem Übersättigen mit Kalilauge beim Stehen über Nacht als gelbes Krystallpulver aus. Aus 50-prozentiger heißer Essigsäure schießt es in derben, glänzenden, orangerötlichen Prismen an, die bei 212° zu einer tiefroten Flüssigkeit schmelzen und sich beim Erhitzen auf dem Uhrglas in gelben Dämpfen verflüchtigen.

Der Analyse zufolge ist es die dem Nitrokörper entsprechende Aminoverbindung $C_{13}H_{10}NO_2(NH_2)$, d. h. Benzoylen-dimethyl-amino-pyrrolon,



0.1542 g Sbst.: 0.3876 g CO_2 , 0.0759 g H_2O . — 0.1528 g Sbst.: 15.5 ccm N (17°, 748 mm).

$C_{13}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 68.42, H 5.26, N 12.28.

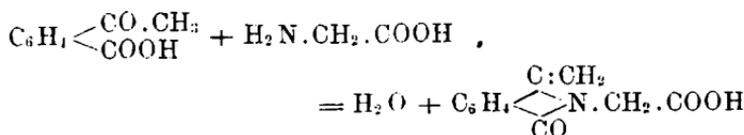
Gef. » 68.55, » 5.47, » 11.62.

Es löst sich in starker Salzsäure und wird daraus durch Wasser wieder ausgefällt.

Von der Umwandlung dieser Aminoverbindung in ein Isomeres nuter dem Einfluß des Alkalis soll weiter unten (S. 85) die Rede sein.

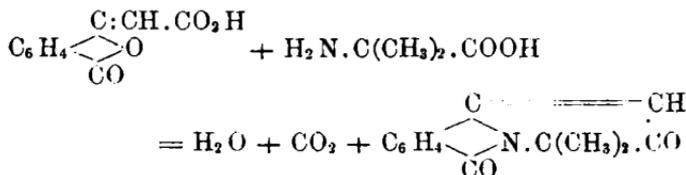
Versuch einer anderweitigen Synthese des Körpers III.

Da sich nach der Beobachtung von S. Gabriel und G. Giebel¹⁾ zwischen Acetphenon-o-carbonsäure und Glykokoll die Reaktion:



¹⁾ B. 29, 2519 [1896].

vollzieht, schien es nicht ausgeschlossen, daß Phthalyl-essigsäure und α -Amino-isobuttersäure gemäß folgendem Schema



den Körper III ergeben würden.

Es wurde daher eine innige Mischung von 3.8 g Phthalylessigsäure und 2 g Aminoisobuttersäure entweder im Chinaldinbade (245°) oder unter Umschwenken über freier Flamme so lange erhitzt, bis sie sich unter Schäumen verflüssigt hatte. Der Sirup erstarrte beim Abkühlen krystallinisch und lieferte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol rhombische, gezahnte Krystalle, deren Analyse in der Tat für die erwartete Bruttoformel $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ spricht:

0.1619 g Sbst.: 0.3985 g CO_2 , 0.0805 g H_2O . — 0.1682 g Sbst.: 8.6 ccm N (18°, 758 mm).

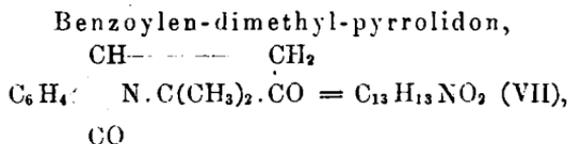
$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Ber. C 67.53, H 5.63, N 6.06.
Gef. » 67.11, » 5.53, » 5.91.

Die neue Substanz schmilzt aber bereits bei 112—114.5°, ist also mit dem Körper III (Schmp. 125—126°) nicht identisch, sondern nur isomer. Sie ist unlöslich in Ammoniak. Über ihre Konstitution müssen weitere Versuche entscheiden.

Vielleicht liegt eine Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO.CH}_2\text{.CO} \\ \text{CO.NH.C(CH}_3)_2 \end{array}$ vor.

4. Reduktion des Benzoylen-dimethyl-pyrrolons, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (III),

mit Jodwasserstoff führt, wie oben (S. 74) vorweg angegeben worden ist, zu einer nur um H_2 reicheren Verbindung $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_2$, die mit hin als



anzusprechen ist. Begreiflicherweise kann man sie auch aus dem gelben Ester I oder der Säure II durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von Phosphor oder Jodphosphonium bereiten, da bei dieser Behandlung aus I und II zunächst III hervorgeht, das alsdann der Reduktion anheimfällt.

Man kocht zur Gewinnung des Reduktionsprodukts 2 g Säure II oder Pyrrolonkörper III mit 8 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und 0.5 g rotem Phosphor $\frac{1}{2}$ Stunde am Luftkühler, fügt dann 8 ccm siedendes Wasser hinzu, filtriert heiß vom Phosphor ab und setzt zum Filtrat 16 ccm heißes Wasser, worauf beim Erkalten 1.4—1.5 g Krystalle ausfallen. Sie lösen sich sehr schwer selbst in kochendem Wasser, viel leichter in heißem Alkohol, stellen wohl ausgebildete, rechtwinklig abgeschnittene Nadeln vom Schmp. 172—173° dar und gaben bei der Analyse:

0.1524 g Sbst.: 0.4036 g CO₂, 0.0842 g H₂O. — 0.1605 g Sbst.: 0.4258 g CO₂, 0.0884 g H₂O. — 0.1580 g Sbst.: 8.9 ccm N (16°, 757 mm.)

C₁₃H₁₃NO₂. Ber. C 72.56, H 6.05, N 6.51.

Gef. » 72.23, 72.38, » 6.14, 6.17, • 6.56.

Im Gegensatz zu dem Pyrrolonkörper C₁₃H₁₁NO₂ läßt sich die neue, wasserstoffreichere Verbindung C₁₃H₁₃NO₂ durch Kochen mit Kalilauge nicht lösen; die Bindung zwischen .CO. und .N. wird also durch Alkali nicht mehr geöffnet, sobald .N. ein Glied des gesättigten Ringes ist.

5. Verhalten des Benzoylen-dimethyl-pyrrolidons, C₁₃H₁₃NO₂ (VII).

a) *Gegen Phenylhydrazin.* Der Nachweis des Keton-Carbonyls gelingt leicht, wenn man 0.5 g des Körpers VII in 20 ccm 50-prozentiger Essigsäure mit 0.5 g Phenylhydrazin auf dem Wasserbade zusammenbringt. Aus der klaren Lösung scheidet sich sofort eine schnell krystallinisch erstarrende Emulsion ab, welche man nach mehrstündigem Erwärmen abfiltriert und aus 20 ccm siedendem Alkohol als gelbliches Krystallpulver erhält; es schmilzt bei 215—217.5° zu einer blutroten Flüssigkeit und ist der Analyse zufolge das erwartete

Phenylhydrazon, (C₁₃H₁₃NO):N₂H.C₆H₅.

0.1460 g Sbst.: 0.4001 g CO₂, 0.0827 g H₂O. — 0.1116 g Sbst.: 13.3 ccm N (22.5°, 759 mm).

C₁₉H₁₉N₃O. Ber. C 74.74, H 6.23, N 13.77.

Gef. » 74.73, » 6.29, » 13.52.

b) *Gegen Hydroxylamin* reagiert der Körper VII in analoger Weise, wenn man ihn (0.5 g) in 5 ccm Alkohol mit 0.5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 4 ccm 2-n. alkoholischem Kali $\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflußkühler kocht. Sodann wird der Alkohol verjagt, der Rückstand mit stark verdünnter Kalilauge aufgekocht und die entstandene Lösung heiß mit verdünnter Essigsäure übersättigt. Die krystallinische, körnige Fällung (0.45 g) schießt aus 6 ccm

kochendem Alkohol in glänzenden, quadratischen Prismen an, die bei 220—221.5° unter schwachem Perlen schmelzen. Es liegt das

Oxim ($C_{13}H_{13}NO$): N.OH vor:

0.1589 g Sbst.: 0.3922 g CO_2 , 0.0898 g H_2O .

$C_{13}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 67.82, H 6.08.

Gef. » 67.14, » 6.27.

Das Oxim löst sich nicht in Ammoniak und wird daher aus seiner Lösung in fixem Alkali durch Salmiak wieder abgeschieden.

c) *Gegen Salpetersäure.* Durch Eintragen der Substanz VII in rauchende Salpetersäure erhält man unter geringer Erwärmung eine Lösung, aus welcher durch Wasserzusatz allmählich eine Substanz ausfällt, die aus Alkohol in kurzen, derben Säulen anschießt und wie die Muttersubstanz bei 172—173°, aber unter Aufschäumen schmilzt. Es liegt eine Nitroverbindung ($C_{13}H_{12}NO_2$) NO_2 vor:

0.1850 g Sbst.: 17.3 ccm N (23°, 756 mm).

$C_{13}H_{12}N_2O_4$. Ber. N 10.76. Gef. N 10.54.

Beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor geht die Substanz in eine feste Base, offenbar die entsprechende Aminoverbindung, über. Beide Produkte wurden nicht weiter untersucht.

6. Verhalten der Dimethyl-pyrrolon-benzoesäure (II).

a) *Veresterung.* Eine Lösung der Säure $C_{13}H_{12}NO_3$ (II) (1 g) in 5 ccm Methylalkohol wird mit Salzsäuregas gesättigt und über Nacht stehen gelassen; es beginnen nach einiger Zeit Krystallkörner sich abzuscheiden, welche bei 199—199.5° unter Schäumen und Rotfärbung schmelzen; nach dem Trocknen im Vakuum über Kalk verbrauchten:

0.5517 g Sbst.: 19.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$.

$C_{13}H_{12}NO_3 \cdot CH_3 + HCl$. Ber. 19.6. Gef. 19.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$.

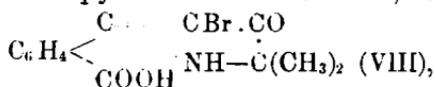
Demnach ist das Chlorhydrat des Methylesters der Säure II entstanden. Die wäßrige Lösung dieses Salzes gibt mit überschüssiger Soda eine farblose Emulsion, die bald zu gelblichen Krystallen erstarrt; diese lösen sich nicht in verdünnter Salzsäure: beim Trocknen bei 100° oder im Vakuum, langsamer beim Stehen an der Luft, werden sie farblos und zeigen alsdann den Schmelzpunkt des Benzoyldimethylpyrrolons, 125—126°, sind also offenbar durch Wiederaustritt von $CH_3.OH$ aus dem Ester entstanden.

b) *Gegen Jodwasserstoff* und Phosphor in der Siedehitze (127°) zeigt die Säure das bereits oben (S. 78) geschilderte Verhalten: sie wird zum Pyrrolidon-Abkömmling, $C_{13}H_{13}NO_2$ (VII), Schmp. 172—173°, reduziert. Erhitzt man das Gemisch höher — 3 Stdn. auf 170° —, so tritt eine partielle Zerlegung unter Abspaltung von Ammoniak ein.

c) *Gegen Chlorwasserstoff.* Rauchende Salzsäure (10 Tln.) zerlegt den Körper $C_{13}H_{13}NO_3$ (II) (1 Tl.), durch einstündiges Erhitzen auf 170° nur teilweise: es ist eine tiefbraunrote Lösung entstanden, aus der über Nacht eine fast schwarze, pulvrig krystallinische Masse ausfällt. Aus ihr kann durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle unveränderte Säure zurückgewonnen werden.

d) *Gegen Brom.* Eine Lösung der Säure $C_{13}H_{13}NO_3$ in etwa 7 Tln. warmem Eisessig wird mit einer Mischung von Brom und Eisessig so lange versetzt, bis die Färbung des Halogens eben bestehen bleibt; nun fügt man zur Bindung des Bromüberschusses wäßrige schweflige Säure hinzu, wonach die eventuell bereits abgeschiedenen Krystalle wieder verschwinden, bald danach senkt sich ein Pulver glasglänzender Krystalle zu Boden, welche

Dimethyl-brom-pyrrolon-benzoesäure, $C_{13}H_{12}BrNO_3$,



darstellen.

0.1493 g Sbst.: 0.0894 g AgBr.

$C_{13}H_{12}BrNO_3$. Ber. Br 25.80. Gef. Br 25.87.

Die bromierte Säure löst sich leicht in Ammoniak oder Soda, fällt durch vorsichtigen Zusatz von Säure wieder aus und geht ebenso wie die Muttersubstanz mit stark überschüssiger Mineralsäure krystallisierte salzartige Verbindungen ein, die durch Wasser hydrolysiert werden. Beim langsamen Erhitzen zeigt die bromierte Säure den Schmp. ca. 223° ; schnell erhitzt schäumt sie dagegen bei ca. 220° auf, ohne jedoch schon völlig zu schmelzen, sondern wird erst gegen 223° klar. Offenbar geht sie, indem sich zwischen .COOH und .NH. unter Wasseraustritt der Ring schließt, in den bereits oben (S. 75) beschriebenen Benzoylenkörper $C_{13}H_{10}BrNO_2$ (IV) über.

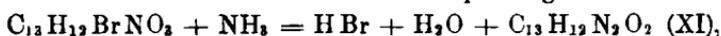
Verhalten der bromierten Säure VII.

1. *Kali.* Die Lösung der bromierten Säure in etwa 3 Tln. 20-prozentiger Kalilauge wird auf dem Wasserbade bald citronengelb und entwickelt dabei Ammoniak; nach 2-stündigem Erhitzen gibt die Flüssigkeit auf allmählichen Zusatz zunächst eine schleimige, später eine krystallinische Fällung; letztere erwies sich nach dem Umkrystallisieren als die entbromte, d. h. Dimethylpyrrolinonbenzoesäure, $C_{13}H_{13}NO_3$ (II); die übrigen Produkte ließen sich nicht fassen.

2. *Anilin.* Viel resistenter als gegen Kalilauge ist das Brom gegen Anilin: als die bromierte Säure mit dieser Base 2 Stdn. auf 150° erhitzt worden war, ließen sich in der wäßrig-alkoholischen Lösung der braunen Schmelze nur geringe Mengen ionisierten Broms nachweisen, es

schossen dagegen halogenhaltige Nadeln an, welche als Benzoylbromdimethylpyrrolon (IV) zu erkennen waren.

3. *Ammoniak*. Wenn man eine Lösung von 1 g bromierter Säure (VIII) in 20 ccm siedendem Alkohol + 10 ccm alkoholischen Ammoniak vermischt und im Rohr $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf 100° erhitzt, so ist das anfangs ausgefallene Krystallpulver verschwunden und eine klare, gelbgrün fluorescierende Lösung entstanden, die reichlich Bromammonium enthält. Nach Zusatz von Wasser kocht man den Alkohol weg und läßt die nunmehr wäßrige, rotgelbe Lösung erkalten, worauf citronengelbe Nadelchen oder rhombische Krystalle ausfallen. Sie lösen sich in Kali mit gelber Farbe; in Schwefelsäure gelöst und dann erwärmt, rufen sie eine malachitgrüne Färbung hervor. Sie schmelzen unter Dunkelfärbung um 300° ($303-304^\circ$) und sie lassen sich im Vakuum destillieren bezw. sublimieren. Der Körper ist gemäß der Gleichung



entstanden. Über seine Konstitution soll an einer späteren Stelle, wo seine Bereitung auf anderen Wegen geschildert wird, die Rede sein. (Vergl. S. 84 u. 85.)

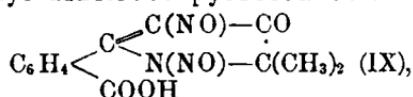
4. Mit *Methylamin* (4.5 ccm 33-proz. Lösung) setzt sich die bromierte Säure (3 g in 15 ccm Alkohol) anscheinend ganz analog wie mit Ammoniak um. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen im Rohr bei 100° war wieder eine grün fluorescierende, rotgelbe Lösung entstanden; auf Zusatz von Wasser schieden sich citronengelbe, seidenglänzende Nadeln (0.3 g)¹⁾ aus, welche sich leicht in warmem Alkohol lösen, aus 50-prozentigem gut umkrystallisieren lassen, von kochendem Wasser sehr schwer mit gelbgrüner Fluorescenz gelöst und im Gegensatz zum vorgenannten Ammoniakderivat nicht von Kalilauge gelöst werden. Ihr Schmelzpunkt liegt nach wiederholtem Umkrystallisieren bei $222-223^\circ$, völlig klar $227-228^\circ$.

Die Substanz hat die Formel $C_{13}H_{11}(CH_3)N_2O_2$ (XIII) und ist noch auf einem anderen Wege zugänglich: siehe S. 86, wo auch ihre Konstitution erörtert werden soll.

e) *Gegen Salpetrigsäure*.

Die Einwirkung von Salpetrigsäure auf Dimethylpyrrolonbenzoesäure (II) führt je nach den Bedingungen zu einem Di- oder Mononitrosoprodukt.

Dimethyl-dinitroso-pyrrolon-benzoesäure,



wird erhalten, wenn man 1 g Säure $C_{13}H_{13}NO_2$ in 5 ccm 10-prozentiger Salzsäure und 30 ccm Wasser löst und die abgekühlte Lösung

¹⁾ Im Filtrat ist noch viel bromhaltige Säure vorhanden.

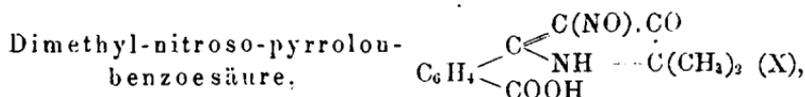
mit 0.6 g Kaliumnitrit und wenig Wasser versetzt. Unter vorübergehender Grünfärbung entsteht eine gelbe Emulsion, die bald zu gelben Krystallen erstarrt und nach dem Absaugen aus 10 ccm 50-prozentigem Alkohol umkrystallisiert wird. Sie löst sich schwer in Essigester und schmilzt bei ca. 160° unter plötzlicher Dunkelrotfärbung und Gasentwicklung.

Zur Analyse wurde die Substanz nur über Kalk und Schwefelsäure getrocknet, da sie bei 100° langsam aber stetig an Gewicht verliert:

0.1560 g Sbst.: 0.3093 g CO₂, 0.0561 g H₂O. — 0.1325 g Sbst.: 16.6 ccm N (22°, 760 mm).

C₁₃H₁₁NO₃(NO)₂. Ber. C 53.98, H 3.80, N 14.53.
Gef. » 54.08, » 3.99, » 14.12.

Aus dem gelben Dinitrosokörper kann man leicht ein Nitrosyl abspalten, indem man ihn unter gelindem Erwärmen in wäßriger Soda löst und die rosafarbene Lösung mit Essigsäure übersättigt, wonach sie sich blaugrün färbt und allmählich



in himbeerfarbenen Krystallen ausfällt. Bequemer bereitet man sie direkt aus der Säure C₁₃H₁₃NO₃, wie folgt: 10 g Säure C₁₃H₁₃NO₃ werden in 100 ccm 50-prozentigem Alkohol und 30 ccm 50-prozentiger Essigsäure gelöst und mit 5 g Kaliumnitrit versetzt; aus der klaren, dunkelgrünen Lösung läßt man den Alkohol in einer flachen Schale freiwillig verdunsten, wobei himbeerfarbene sechsseitige Blätter und Nadelbüschel ausfallen. Diese schmelzen bei 182° unter Aufschäumen, lösen sich in Ammoniak, fixem und kohlen-saurem Alkali mit himbeerroter Farbe, die auf Zusatz von Essigsäure in blaugrün umschlägt, und zeigen, mit konzentrierter Schwefelsäure und Phenol erwärmt, eine blaugrüne Färbung. Die Analyse ergab:

0.1546 g Sbst.: 0.3394 g CO₂, 0.0680 g H₂O. — 0.1640 g Sbst.: 15 ccm N (21°, 760 mm).

C₁₃H₁₂NO₃(NO). Ber. C 59.99, H 4.61, N 10.76.
Gef. » 59.87, » 4.89, » 10.47.

Die Nitrososäure löst sich in 20-prozentiger Salzsäure und gibt alsdann beim Reiben ein Chlorhydrat in rötlichgelben Rhomben, die auf Zusatz von Wasser wieder die freie Säure abscheiden. In warmem Wasser liefert sie auf Zusatz von Salzsäure und Natriumnitrit den oben beschriebenen gelben Dinitrosokörper vom Schmp. 160°. In Benzol und Chloroform ist der Mononitrosokörper nicht, in heißem

Wasser, Alkohol und Aceton mit moosgrüner Farbe löslich. Beim Erhitzen zerfällt er selbst im Vakuum unter starkem Schäumen und Bildung eines schwarzen Rückstandes, sowie eines rotgelben, glasig erstarrenden Destillats.

Das Silbersalz der Säure $C_{13}H_{11}AgN_2O_4 + H_2O$ fällt auf Zusatz von Silbernitrat zu der kochenden wäßrigen Lösung der Säure als bräunlichgelbes Krystallpulver, das sich zwischen $260-270^\circ$ unter heftiger Gasentwicklung zersetzt.

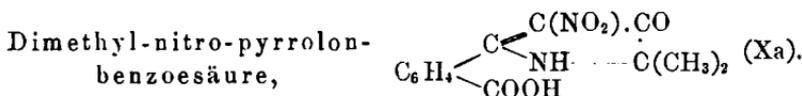
0.6202 g Sbst.: 0.1723 g Ag. — 0.4882 g Sbst.: 0.1284 g Ag.

$C_{13}H_{11}AgN_2O_4 + H_2O$. Ber. Ag 28.05. Gef. Ag 27.57, 27.43.

Daß das Nitrosyl am Kohlenstoff obiger Formel entsprechend und nicht am Stickstoffatom haftet, folgt aus dem Verhalten der Nitroverbindung bei der Reduktion, auf die weiter unten (S. 84) eingegangen wird.

Verhalten der Nitrososäure.

1. *Gegen Salpetersäure.* Mit 10 Tln. Salpetersäure ($d = 1.2$) übergossen, gibt die Nitrososäure momentan eine bräunliche Lösung, die freiwillig, schneller beim Erwärmen, unter Entwicklung nitroser Gase zu einem schwach rötlichen Krystallbrei erstarrt; aus 150 Tln. kochendem Wasser umkrystallisiert, liefert er glitzernde, rechtwinklige Blättchen, welche bei etwa $262-264^\circ$ unter starkem Aufschäumen schmelzen, sich leicht in Ammoniak und Alkali mit gelber Farbe lösen und mit Säuren wieder ausgefällt werden. Die neue Substanz ist

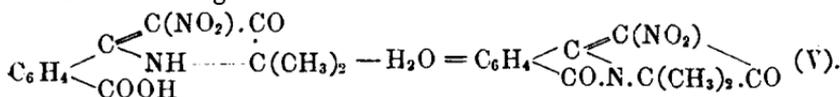


0.1563 g Sbst.: 0.3244 g CO_2 , 0.0643 g H_2O .

$C_{13}H_{12}N_2O_5$. Ber. C 56.52, H 4.35.

Gef. » 56.59, » 4.57.

Die Nitrogruppe haftet an derselben Stelle, die vorher von der Nitroso-Gruppe eingenommen war, denn die Nitroso- und die Nitrosäure liefern bei der Reduktion ohne Stickstoffverlust dasselbe Produkt (s. w. unten). Mit Essigsäureanhydrid gekocht, verwandelt sich die Nitrosäure unter Abgabe der Elemente des Wassers in das oben (S. 75) erwähnte Benzoylen-dimethyl-nitro-pyrrolon (V.) gemäß der Gleichung:



2. *Gegen Brom* verhält sich die Nitrososäure analog wie gegen Salpetersäure, d. h. es wird die Nitrosogruppe elimiert; an ihre Stelle tritt im vorliegenden Falle das Halogen, und es entsteht die bereits oben (S. 80) erwähnte Dimethyl-brom-pyrrolon-benzoesäure, $C_{13}H_{12}BrNO_3$ (VIII), vom Schmp. 223°. Die Bromierung wurde in alkoholischer Lösung vorgenommen, der Bromüberschuß mit wäßriger Schwefligsäure entfernt, das Produkt mit Wasser gefällt und aus 50-prozentigem Alkohol umkrystallisiert.

0.1751 g Sbst.: 0.1078 g Ag Br.

$C_{13}H_{12}BrNO_3$. Ber. Br 25.80. Gef. Br 26.21.

3. *Bei der Reduktion*. Gibt man 4 g Nitrososäure allmählich in ein Gemisch von 5 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und 10 ccm Eisessig, so tritt unter lebhafter Erwärmung Dunkelbraunfärbung durch abgeschiedenes Jod ein; dann wird unter mäßiger Kühlung von Zeit zu Zeit Jodphosphonium zugesetzt, bis die Flüssigkeit gelb geworden ist, worauf sie sehr bald zu einem citronengelben Krystallbrei eines Jodhydrats erstarrt. Man bringt ihn durch Zusatz von ca. 70 ccm kochendem Wasser in Lösung, aus dem alsbald ein gelbes jodfreies Krystallpulver (2.9 g) ausfällt.

Das Produkt bildet rhombische und quadratische, gelbe Krystalle, welche sich sehr schwer in kochendem Wasser (etwa 200 Tln.) mit blaugrüner Fluorescenz lösen, beim Erhitzen auf dem Platinblech zerspringen und sich schließlich ev. unter vorangegangener Schmelzung in gelben Dämpfen verflüchtigen. Im Capillarrohr schmelzen sie bei ca. 303° unter Tiefschwarzfärbung. Von konzentrierter Schwefelsäure werden sie beim Erwärmen mit malachitgrüner Farbe gelöst; Wasser fällt aus dieser Lösung ein blaues Pulver.

Dasselbe gelbe Produkt kann aus der Nitrososäure auch durch Reduktion mit einer salzsauren Zinnchlorürlösung gewonnen werden, ist aber auf diesem Wege nur schwer völlig zinnfrei zu erhalten.

Die Analysen ergaben:

0.1507 g Sbst.: 0.3789 g CO_2 , 0.0735 g H_2O . — 0.1763 g Sbst.: 18.9 ccm N (21.5°, 756 mm).

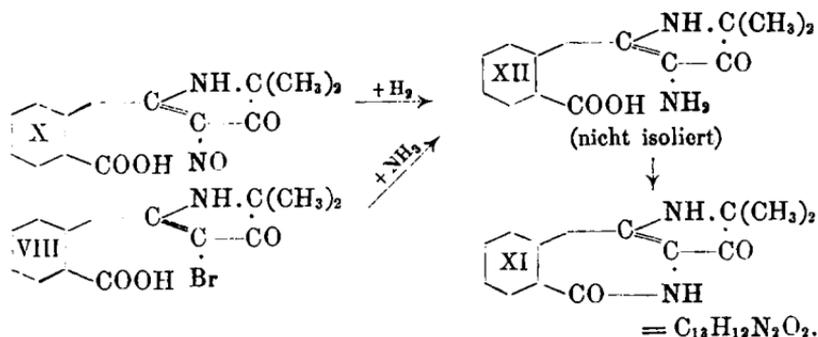
$C_{13}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 67.98, H 5.26, N 12.28.

Gef. > 68.57, > 5.42, > 12.05.

Aus ihnen folgt, daß aus der Nitrososäure $C_{13}H_{12}NO_3(NO)$ nicht die erwartete Aminosäure $C_{13}H_{12}NO_3(NH_2) = C_{13}H_{14}N_2O_3$, sondern ein um ein Molekül Wasser ärmerer Körper $C_{13}H_{12}N_2O_2$ entstanden ist.

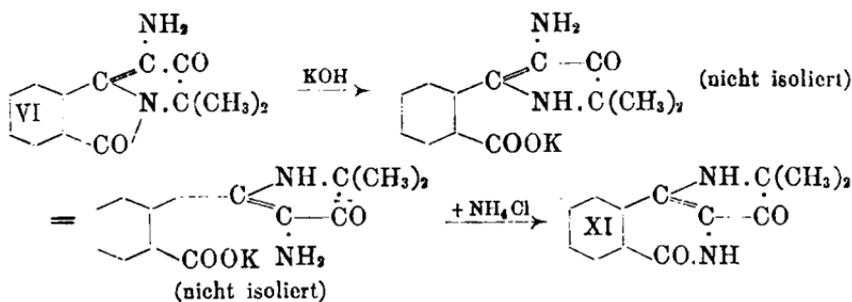
Derselbe Körper $C_{13}H_{12}N_2O_2$ ist nun bereits früher (S. 81) aus Dimethyl-brom-pyrrolon-benzoesäure, $C_{13}H_{12}BrNO_3$ (VIII), und Ammoniak ebenfalls statt einer um 1 Mol. Wasser reicheren erwarteten Verbindung $C_{13}H_{14}(NH_2)NO_3 = C_{13}H_{14}N_2O_3$ erhalten worden.

Da er sich nicht mehr in Ammoniak löst, ist bei der Anhydrierung die Carboxylgruppe in Mitleidenschaft gezogen worden: man wird daher die Bildung von $C_{13}H_{12}N_2O_2$ (XI) aus der Nitrososäure (X) wie aus der bromierten Säure (VIII) unter Bildung einer intermediären Aminosäure (XII) wie folgt zu formulieren haben:



Hiernach erscheint der Körper (XI) als eine Kombination von Isochinolon (Isocarbostryril) und Dimethylpyrrolon; zur Vermeidung eines schleppenden Namens will ich ihn kurz als Gyrolon bezeichnen.

Isomer mit dem Gyrolon ist das oben (S. 76) erwähnte Benzoylen-dimethyl-amino-pyrrolon (VI). Existierte tatsächlich die durch die Konstitutionsformel angedeutete Beziehung zwischen beiden, so durfte man erwarten, letzteres in ersteres überführen können gemäß dem Schema:



Als man nun die Aminoverbindung (VI) mit Alkohol und Kalilauge einige Minuten im Wasserbade erwärmte und nach Vertreibung des Alkohols Wasser zugab, lösten sich die rötlichen Tropfen des entstandenen Kaliumsalzes in Wasser und ergab diese grünlich fluoreszierende Lösung auf Zusatz von Salmiak tatsächlich Gyrolon (XI).

Die Löslichkeit des Gyrolons in fixem Alkali ist auf die Anwesenheit des im mittleren Ring enthaltenen sauren Imidwasserstoffs zurückzuführen: Dies läßt sich aus der Beobachtung folgern, daß das aus

der bromierten Säure (VIII) und Methylamin erhaltene Produkt analoger Zusammensetzung $C_{13}H_{11}N_2O_2(CH_3)$ vom Schmp. 222—223° (S. 81) nicht alkalilöslich ist.

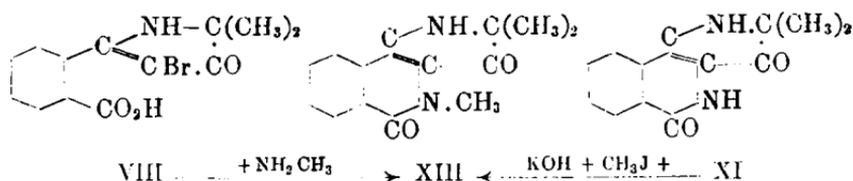
Mit dieser Auffassung harmoniert auch folgendes Ergebnis: Wenn man 0.5 g Gyrolon in 2 ccm Holzgeist und 2.5 ccm *n*-methylalkoholischem Kali mit 0.5 ccm Jodmethyl $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler kocht, so wird die Lösung gelb und erstarrt beim Erkalten zu einem Brei citronengelber, radial angeordneter Nadeln, welche im Schmp. (222—223°) — auch einer Mischprobe — und im Verhalten völlig mit der aus Methylamin erhaltenen alkaliumlöslichen Substanz (XIII) übereinstimmen:

0.1642 g Sbst.: 0.4181 g CO_2 , 0.0899 g H_2O .

$C_{14}H_{11}N_2O_2$. Ber. C 69.44, H 5.79.

Gef. » 69.45, » 6.08.

Die Substanz ist also als Methyl-gyrolon (XIII), $C_{13}H_{11}O_2N_2(CH_3)$, zu bezeichnen, und ihre Entstehung einerseits aus Dimethyl-brompyrrolon-benzoesäure (VIII) und aus Gyrolon (XI) ersieht man aus dem Schema:



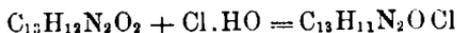
Gyrolon, $C_{13}H_{12}N_2O_2$ (XI), und Chlorphosphor.

6 g Gyrolon, $C_{13}H_{12}N_2O_2$, werden mit 18 ccm Phosphoroxychlorid im Kolben mit Luftkühlrohr auf dem Wasserbade erwärmt, wobei zuweilen vorübergehend Lösung eintritt, die aber bald zu einem citronengelben Krystallbrei erstarrt. Nach etwa 10 Minuten saugt man die Krystalle ab und erwärmt sie mit Wasser unter Schütteln, bis alles in Lösung gegangen ist. Alsdann fügt man konzentrierte SodaaLösung hinzu, wobei sich aus der gelben Lösung ein hellgelber, schlammiger Niederschlag ausscheidet. Nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen bildet er, aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, hellgelbe, zarte, seidenglänzende Nadeln, die nach dem Trocknen farblos sind. Sie sublimieren im luftverdünnten Raum, ohne zu schmelzen, verflüssigen sich im Capillarrohr bei 196° und sind selbst in kochendem Wasser schwer, in heißem Alkohol ziemlich leicht löslich. Mit warmer Schwefelsäure geben sie gleich dem Gyrolon eine malachitgrüne Lösung, aus der durch Wasser ein blaues Pulver ausfällt. Sie besitzen die Formel $C_{13}H_{11}ClNO$:

0.2033 g Sbst.: 0.1188 g AgCl.

$C_{13}H_{11}ClN_2O$. Ber. Cl 14.40. Gef. Cl 14.45,

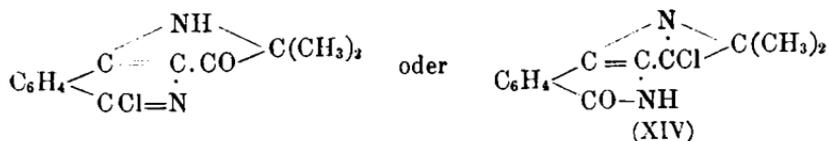
sind also nach der Gleichung:



entstanden.

Der Körper hat saure (phenolartige) und basische Eigenschaften: er löst sich nicht in Ammoniak, leicht in fixem, verdünntem Alkali mit gelber Farbe: aus dieser Lösung wird durch stärkeres Alkali ein Kaliumsalz in citronengelben Nadeln und durch Salmiak die ursprüngliche Chlorverbindung gefällt. Von Salzsäure wird die Substanz leicht gelöst und liefert ein schwer lösliches Gold- und Platinsalz.

Da sie aus dem Gyrolon durch Austausch von Sauerstoff + Wasserstoff gegen Chlor entstanden ist, kommen für sie die Formeln



in Betracht und zwar verdient die letztere (XIV) den Vorzug, weil der Körper, wie seine Alkalilöslichkeit verrät, noch die Gruppe $\cdot\text{CO} \cdot \text{NH}$ enthält, die auch im Gyrolon, wie vorher gezeigt wurde, die Ursache der sauren Natur ist.

Auch in der Chlorverbindung, sie möge Chlor-gyrlon, $C_{13}H_{11}N_2OCl$ (XIV), genannt werden, verschwinden die sauren Eigenschaften, sobald man den Imidwasserstoff durch Methyl ersetzt, was sich leicht wie folgt bewerkstelligen läßt: man erwärmt eine Lösung von 1 g Chlorkörper in 5.3 ccm *n*-methylalkoholischem Kali und 8 ccm Holzgeist mit 1 ccm Jodmethyl 15 Minuten unter Rückfluß, fällt die neutral gewordene Lösung mit Wasser und krystallisiert das Produkt aus 50-proz. Holzgeist um; dabei erhält man schwach gelblich-grüne Nadeln vom Schmp. 128—128.5°, die sich nicht mehr in Kalilauge lösen.

Dasselbe Produkt läßt sich auch herstellen, wenn man Methylgyrolon, $C_{14}H_{14}N_2O_2$ (XIII), mit ca. 6 Tln. Phosphoroxchlorid aufkocht, bis die anfangs orangegelbe Lösung hellgelb geworden ist, dann in Eiswasser gießt, schüttelt und die gelbe Flüssigkeit mit Soda übersättigt. Der dabei ausfallende Krystallbrei schießt aus wäßrigem Alkohol in langen, schimmernden Nadeln an, schmilzt bei 128—128.5°, löst sich leicht in Salzsäure, und liefert ein schön krystallisiertes Chromat und Platinat: den Analysen zufolge liegt

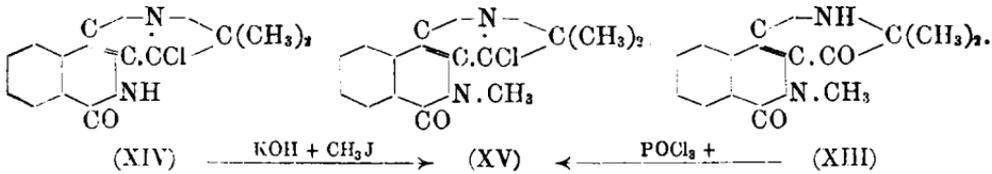
Chlor-*N*-methyl-gyrlon, $C_{13}H_{10}(\text{CH}_3)N_2OCl$ (XV),

vor.

0.1581 g Sbst.: 0.0894 g AgCl.

$C_{14}H_{13}N_2OCl$. Ber Cl 13.62. Gef. Cl 13.97.

Die Bildung des Chlor-methyl-gyrlons aus Chlor-gyrlon (XIV) und Methyl-gyrolon (XIII) führt also übereinstimmend zur nachstehenden Formel XV:



Reduktion des Chlor-gyrlons, $C_{13}H_{11}ClN_2O$ (XIV).

5 g feingepulverter Chlorkörper werden mit 25 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und 2 g rotem Phosphor 3 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, dann mit 25 ccm kochendem Wasser versetzt und schnell vom Phosphor durch ein angeheiztes Filter abgesogen, wonach das Filtrat zu einem Brei citronengelber Nadeln eines Jodhydrats (7 g) geseht. Man saugt es ab, löst es in heißem Wasser und übersättigt die Lösung mit Ammoniak: es scheidet sich nun die reduzierte Base in citronengelben, gezahnten, flachen Nadeln ab, welche gegen 196—198° unter vorangehender Sinterung schmelzen und nach dem Trocknen im Vakuum über Kalk und Schwefelsäure folgende Werte ergeben:

0.1633 g Sbst.: 0.3995 g CO_2 , 0.1022 g H_2O .

$C_{13}H_{16}N_2O_2$. Ber. C 67.23, H 6.90.

Gef. » 66.71, » 6.95.

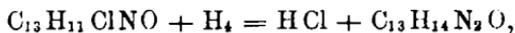
In der salzsauren Lösung der Base ruft Kali eine Fällung hervor, die sich im Überschuß von Kali löst und daraus durch Salmiak wieder niedergeschlagen wird.

Die Base verliert, wenn man sie im Vakuum erhitzt, ein Molekül Wasser.

0.3757 g Sbst.: 0.0286 g H_2O .

$C_{13}H_{14}N_2O + H_2O$. Ber. H_2O 7.75. Gef. H_2O 7.61.

Die wasserfreie Base hat mithin die Formel $C_{13}H_{14}N_2O$ ist aus dem Chlor-gyrlon wie folgt entstanden:



kann also als Dihydro-gyrlon, $C_{13}H_{14}N_2O$ (XVI), bezeichnet werden.

Im Vakuum destilliert es ohne Rückstand und gibt dabei ein gelbes Öl, welches zu gelben Krystallen erstarrt; diese sintern von

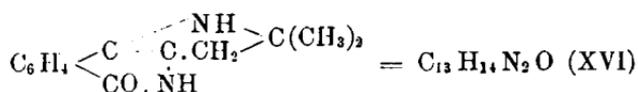
ca. 180° an, schmelzen größtenteils bei 190—198° und sind völlig klar bei 210°.

Die salzsaure Lösung der Base gibt beim Erkalten ein Chlorhydrat, $C_{13}H_{14}N_2O, HCl$, in spitzrhombschen, zu Drusen vereinten Blättern, welche, bei 100° getrocknet, hygroskopisch sind und folgende Werte lieferten:

0.3377 g Sbst.: 0.1891 g AgCl.

$C_{13}H_{13}N_2ClO$. Ber. Cl 14.17. Gef. Cl 13.85.

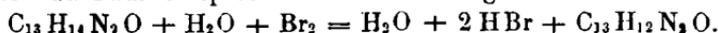
Bezüglich der Konstitution des Dihydro-gyrlons, $C_{13}H_{14}N_2O$ (XVI), sei bemerkt, daß von den drei Wasserstoffatomen, die bei seiner Entstehung aus dem Chlorgyrlon, $C_{13}H_{11}N_2ClO$, eingetreten sind, das eine die Stellung des Chlors einnimmt, während die beiden andern sich angelagert haben: der Ort der Anlagerung ist noch unbestimmt; ich möchte vorläufig die Formel



vorschlagen, der zufolge durch die Einlagerung von H_2 die Brücke zwischen Kohlenstoff und Stickstoff im fünfgliedrigen Ring gesprengt ist.

Voraussichtlich sind es nun dieselben beiden Wasserstoffatome, die der Base ihr Reduktionsvermögen¹⁾ verleihen und sich, wie folgende Versuche zeigen, leicht wieder abspalten lassen.

Die Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure reduziert Silber-, Gold- und Fehlingsche Lösung; sie entfärbt ferner Bromwasser und zwar entsprechend der Gleichung:



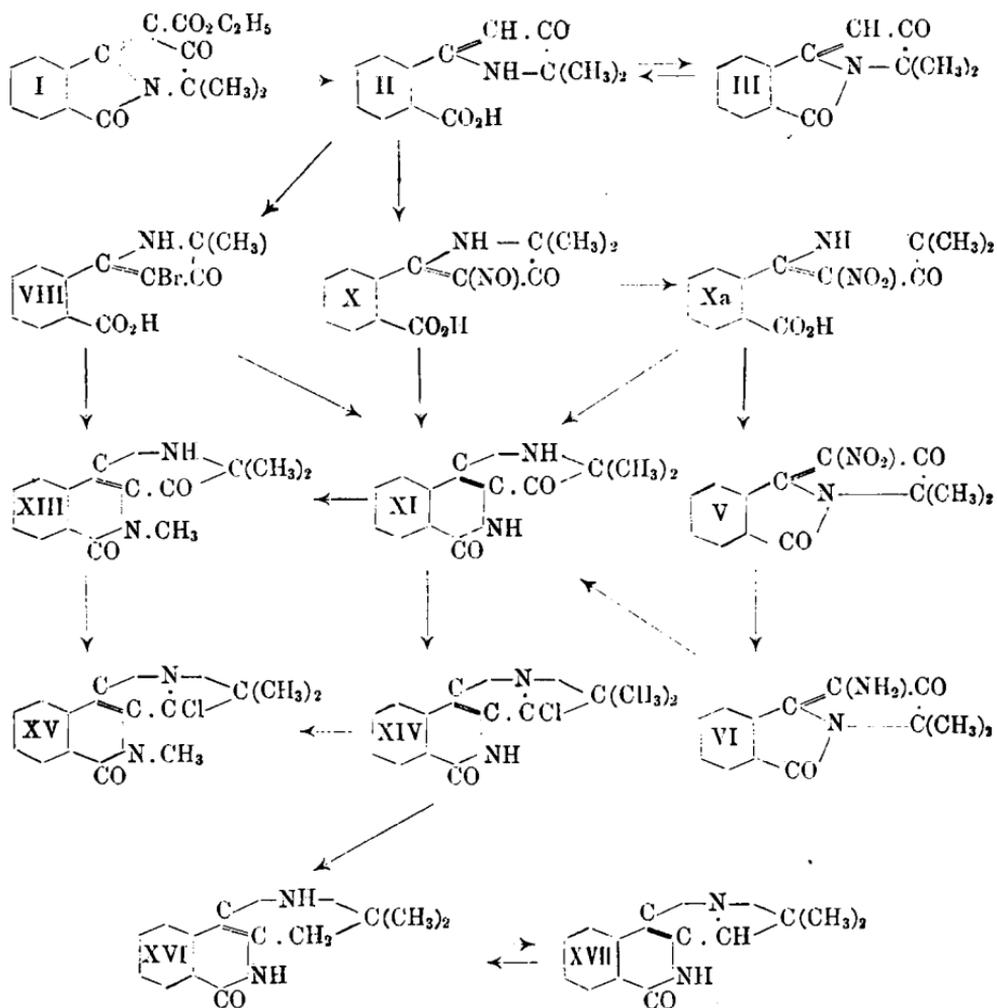
0.3138 g Sbst.: 27.88 ccm $\frac{1}{10}$ Bromlösung.

$C_{13}H_{16}N_2O_2:Br_2$. Ber. Br 68.68. Gef. Br 71.06.

Die Oxydation der Dihydrobase und ihrer Salze zur wasserstoffärmeren Base $C_{13}H_{12}N_2O$ vollzieht sich auch spontan; dies ist daran zu erkennen, daß die schwefelsaure Lösung beim Stehen allmählich die Fähigkeit verliert, Silbernitrat zu reduzieren, und daß das gelbe Hydrat $C_{13}H_{14}N_2O + H_2O$, oder die wasserfreie Base $C_{13}H_{14}N_2O$, welche frisch bereitet sich mit gelber Farbe in Jodwasserstoffsäure lösen, nach längerem Stehen an der Luft beim Erwärmen mit jener Säure Jod abscheiden.

¹⁾ Das 2-Dimethyl-dihydroindol $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{C}(\text{CH}_3)_2$ von C. Paal und E. Laudenheimer, B. 25, 2977 [1892] zeigt bei analogem Bau des Fünfringes ebenfalls Reduktionsvermögen, denn es scheidet Silber und Gold aus ihren Lösungen ab.

Zur bequemeren Übersicht über die genetischen Beziehungen der im Vorstehenden beschriebenen Körper dient das folgende Schema:



Bei dieser Untersuchung haben mich die HHrn. Dr. August Albert und Dr. James Colman mit großem Geschick und unermüdlichem Fleiß unterstützt, wofür ich ihnen zu bestem Dank verpflichtet bin.