

12. K. Fries und W. Pfaffendorf: Über Kondensationsprodukte des 2-Cumaranons.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 27. Dezember 1910.)

Bei der Einwirkung von Luftsauerstoff auf alkalische Lösungen des 2-Cumaranons bildet sich neben anderen Verbindungen Leukoxindirubin¹⁾. Wir haben vor einiger Zeit den Nachweis geführt, daß bei dieser Umwandlung zuerst ein Kondensationsprodukt $C_{16}H_{10}O_2$ entsteht, das dann durch Sauerstoffaufnahme in die Leukoverbindung $C_{16}H_{10}O_4$ übergeht. Das Kondensationsprodukt haben wir seinerzeit nur als Acetat abscheiden können. Unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln ist es uns jetzt gelungen, bei der alkalischen Kondensation die Verbindung $C_{16}H_{10}O_2$ selbst zu erhalten, und zwar in zwei chemisch isomeren Formen, einer farblosen vom Schmp. 116° und einer gelb gefärbten, die bei 141° schmilzt und die im krystallisierten Zustand kupferrot erscheint. Diese entsteht auch durch Kondensation des Cumaranons mit Bromwasserstoff. Beide lassen sich mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in ein und dieselbe Acetylverbindung überführen, die identisch ist mit dem von uns bereits früher beschriebenen Acetat des 2-Oxy-1,2'-dicumaranons²⁾. Da dieses bei der Verseifung, unter Ausschluß von Luftsauerstoff, die farblose Verbindung zurückliefert, so ist damit die Umwandlung der höherschmelzenden, gefärbten Form in die tieferschmelzende, farblose ermöglicht. Einen Weg, die Isomeren unmittelbar in einander umzuwandeln, haben wir bisher nicht gefunden. Wohl geben beide mit Chlor- bzw. Bromwasserstoff völlig gleichartig aussehende gelbrote Salze; mit Natriumacetat wird daraus aber jedesmal wieder die ursprüngliche Verbindung zurückgehalten. Von wäßrigen Alkalien werden die isomeren Verbindungen nur langsam angegriffen, auf Zusatz von Alkohol zur alkalischen Suspension tritt aber ziemlich rasch Lösung ein. Aus diesen Lösungen hat sich stets nur die Ausgangsverbindung zurückgewinnen lassen, eine Umwandlung fand niemals statt.

Den Isomeren gemeinsam ist die Neigung, in gelöstem Zustand, namentlich beim Erwärmen, zu verharzen. Das Wesen dieses Vorgangs, der das Arbeiten mit beiden Verbindungen sehr erschwert, haben wir nicht aufklären können. Oxydationen mögen dabei eine

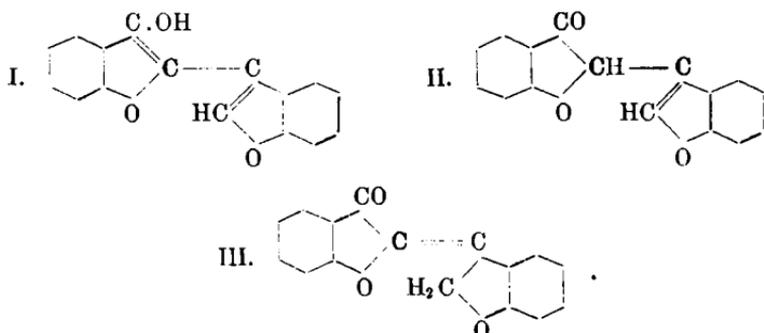
¹⁾ Fries und Finck, B. 41, 4271 [1908]; Fries und Pfaffendorf, B. 43, 212 [1910].

²⁾ Bezifferung vergl. B. 43, 213 [1910] die Anmerkung.

Rolle spielen, sie sind aber bestimmt nicht die alleinige Ursache der Zersetzungserscheinungen.

Durch wenig Brom in Eisessiglösung werden die zwei Verbindungen $C_{16}H_{10}O_3$, wie das aus ihnen zu erhaltende Acetat¹⁾, unmittelbar in Oxindirubin übergeführt. Mit Wasserstoffsperoxyd läßt sich aus ihnen leicht Leukooxindirubin erhalten, das sich auch in ihren alkoholisch-alkalischen Lösungen unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs bildet. Auffällig ist die starke Gelbgrünfluoreszenz ihrer Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure.

Für ein Kondensationsprodukt $C_{16}H_{10}O_3$ aus 2-Cumaranon, das durch Oxydation in Oxindirubin übergeht, kommen die folgenden drei Formeln in Frage:

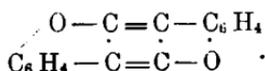


Das Acetat der Kondensationsverbindung muß man von der Formel I ableiten. Für die beiden Isomeren $C_{16}H_{10}O_3$ kommen nur die Formeln II und III in Frage, denn bei ihrer geringen Löslichkeit in wäßrigen Alkalien erscheint es ganz ausgeschlossen, daß in einem ein Enol vorliegt. Andererseits ließen sich in ihnen die Ketongruppen mit den gewöhnlichen Keton-Reagenzien bisher nicht nachweisen, was aber bei der Zersetzlichkeit der Verbindungen nicht wundernehmen kann. Dem Kondensationsprodukt vom Schmp. 116° wird man wegen seiner Farblosigkeit und seiner Bildung aus dem Acetat des Oxy-dicumarons (I) die Formel II zuerteilen. Formel III kommt dann dem gelben Isomeren zu, das hiernach als Abkömmling eines Dioxybenzal-acetophenons zu betrachten ist, wodurch sich seine gelbe Farbe erklärt. Auch scheint uns die Formel mit seiner Bildung aus Cumaranon und sauren Kondensationsmitteln in gutem Einklang zu stehen.

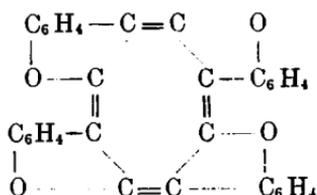
Wird eines der Isomeren $C_{16}H_{10}O_3$ mit Eisessig-Chlorwasserstoff erhitzt, so geht es in eine um ein Molekül Wasser ärmere Verbin-

¹⁾ B. 43, 216 [1910].

ung über, deren Krystalle durch einen eigenartigen rötlichen Glanz ausgezeichnet sind; in feiner Verteilung erscheint sie nur schwach gelb gefärbt. Vorsichtig erhitzt, sublimiert sie unzersetzt, dabei glänzende Krystallfitter bildend. Ihr Molekulargewicht haben wir wegen der Schwerlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht bestimmt. Wir glauben aber nicht, daß die Wasserabspaltung innerhalb eines Moleküls erfolgt und eine Verbindung $C_{16}H_8O_2$ vorliegt, der die folgende Formel zukommen müßte:



Wegen der Schwerlöslichkeit und wegen des hohen Schmelzpunktes des Kondensationsproduktes halten wir es vielmehr für wahrscheinlicher, daß die Wasserabspaltung zwischen zwei Molekülen des Ketons stattfindet und eine Verbindung $C_{32}H_{16}O_4$ entsteht. Läßt man die Möglichkeit außer Betracht, daß bei der Kondensation verwickelte Umlagerungen eintreten — der glatte Reaktionsverlauf spricht gegen eine solche Annahme —, dann kann eine zweimalige Wasserabspaltung zwischen zwei Molekülen des Ketons III nur so erfolgen, daß sich eine Verbindung bildet mit einem Kohlenstoff-Achtring, dessen Bindungsverhältnisse ganz die gleichen sind, wie wir sie im Benzol annehmen:



Bei der alkalischen Kondensation des 5-Methyl-cumaranons haben wir nur eine Verbindung $C_{18}H_{14}O_3$ erhalten und zwar die farbige Form.

Am Schluß des experimentellen Teiles sind einige Umwandlungsprodukte des von uns früher beschriebenen Oxindirubins und eines seiner Homologen aufgeführt.

Experimenteller Teil.

1. Verbindungen aus 2-Cumaranon.

2-Keto-1.2-dihydro-1.2'-dicumaron (II).

Die Kondensation des 2-Cumaranons zu der oben benannten Verbindung erfolgt in der Kälte und in der Wärme in wäßrig- oder alkoholisch-alkalischer Lösung und mit Natriumäthylat. Gleichzeitig bildet sich dabei das nachher beschriebene Isomere. Die Ausbeuten

an den beiden Verbindungen sind wechselnd und von Bedingungen abhängig, die wir noch nicht vollkommen in der Gewalt haben. Für die Darstellung des farblosen Ketons hat sich die folgende Methode bewährt:

5 g 2-Cumaranon werden in einer aus 1 g Natrium bereiteten 3-proz. Natriumäthylatlösung aufgenommen, und das Ganze wird dann $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht. Dabei verdrängt man die Luft durch Leuchtgas. Die dunkelrote Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt und unter Kühlung mit Salzsäure angesäuert. Den sich ausscheidenden Niederschlag saugt man ab, wäscht ihn gründlich mit Wasser aus und trocknet ihn auf Ton. Dann wird er mit nicht allzuviel Aceton verrieben und der Rückstand durch scharfes Absaugen und mehrmaliges Auswaschen mit wenig Alkohol vom Aceton befreit. Es hinterbleibt ein schwach gelb gefärbter, krystallinischer Körper, den man zur Reinigung aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Man erhält dann farblose, derbe Nadeln, die bei 116° schmelzen. In Benzin und in Äther schwer löslich, leichter in Aceton, Alkohol, Eisessig und in Benzol. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt mit gelbroter Farbe auf, die Lösung zeigt starke Gelbgrünfluorescenz. Kaltes wäßriges Alkali läßt unverändert, auf Zusatz von Alkohol tritt aber langsam Lösung ein; säuert man alsbald an, so läßt sich aus dem Niederschlag wieder ein Teil der unveränderten Verbindung herausarbeiten.

0.1699 g Sbst.: 0.4776 g CO_2 , 0.0618 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3$. Ber. C 76.77, H 4.03.

Gef. » 76.66, » 4.07.

Das Keton ist in reinem festem Zustand haltbar, bei längerem Liegen färbt es sich nur oberflächlich gelb. In Lösung aber erleidet es sehr leicht Zersetzung, namentlich in unreinem Zustand. Kocht man die Verbindung einige Zeit mit Alkohol, so krystallisiert sie aus der Lösung nicht wieder aus; man erhält beim Verdunsten des Alkohols vielmehr harzige Stoffe, die sich auf keine Weise mehr in den krystallinischen Zustand überführen lassen. Eine weitgehende Veränderung hat aber hierbei nicht stattgefunden, denn mit etwas Brom läßt sich aus den verharzten Produkten Oxindirubin gewinnen, auch geben sie mit konzentrierter Schwefelsäure die gleiche Färbung und Fluorescenz wie die ursprüngliche Verbindung. Daß die Zersetzungserscheinungen nicht allein durch Oxydationsvorgänge hervorgerufen werden, folgt daraus, daß sie auch beim Arbeiten in einer Leuchtgas-Atmosphäre nicht ausbleiben. Die leichte Veränderlichkeit des Kondensationsproduktes in Lösung läßt es verstehen, weshalb wir es bei unseren ersten Versuchen nicht fassen konnten, und daß auch bei einiger Vertrautheit mit den Eigenschaften der Verbindung bei ihrer

Gewinnung aus dem Rohprodukt und ihrer Reinigung sich größere Verluste nicht vermeiden lassen.

Leitet man in eine Eisessiglösung des Ketons trocknen Bromwasserstoff, so scheidet sich ein bromwasserstoffsäures Salz der Verbindung in hellroten Nadeln aus. Saugt man das Salz ab, so verharzt es rasch, in einer Bromwasserstoff-Atmosphäre hält es sich dagegen einige Zeit unverändert; mit wäßrigem Natriumacetat erhält man die Ausgangssubstanz zurück.

Wird das Keton mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat einigemal aufgekocht, dann geht es vollständig in eine Verbindung über, die aus Alkohol in feinen, weißen Nadeln krystallisiert und bei 106° schmilzt. Sie ist identisch mit dem früher beschriebenen Acetat des 2-Oxy-1.2'-dicumarons (I). Durch Verseifen der Acetylverbindung in alkoholischer Lösung mit verdünnter Natronlauge, unter Ausschluß von Luftsauerstoff, läßt sich das farblose Keton zurück erhalten. Das hierbei zuerst auftretende Enol scheint in dem rohen Verseifungsprodukt vorzuliegen. Wenigstens löst sich dieses, frisch bereitet, spielend in verdünnter Natronlauge auf, während die gereinigte Verbindung damit nur langsam reagiert. Die feinere Verteilung allein scheint nach vergleichenden Versuchen hieran nicht schuld zu sein.

Mit wenig Brom in siedendem Eisessig behandelt, geht das Keton unmittelbar in Oxindirubin über. Auch mit Perhydrol läßt sich diese Oxydation ausführen. Zwischendurch entsteht hierbei das Leuko-oxindirubin, das sich auch bei der Einwirkung von Luftsauerstoff auf die alkoholisch-alkalische Lösung der Kondensationsverbindung nachweisen läßt.

2-Keto-1.2'-dehydro-1.2'-dicumaran (III).

Dieses Keton entsteht, in wechselndem Verhältnis neben seinem vorher beschriebenen Isomeren, bei der alkalischen Kondensation des Cumarans. Bei der Verarbeitung des Rohproduktes in der oben angegebenen Weise geht es in die Acetonlösung. Dunstet man das Aceton schnell ab, verreibt den Rückstand mit etwas Methylalkohol, bis er krystallinisch geworden ist, trennt von der Lauge und krystallisiert aus wenig Methylalkohol um, so erhält man prächtige, kupferrot glänzende Blättchen vom Schmp. 141° . Längeres Kochen mit Methylalkohol ist zu vermeiden, da sonst dieselben Zersetzungsvorgänge eintreten, wie bei dem Isomeren. In feinverteilter Zustand ist das Produkt gelb gefärbt.

Die Verbindung löst sich leicht in Aceton, etwas schwerer in Eisessig und in Benzol, noch weniger in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Benzin. Ihre gelbrote Schwefelsäurelösung zeigt starke Gelbgrünfluorescenz.

0.1733 g Subst.: 0.4855 g CO₂, 0.0606 g H₂O.

C₁₆H₁₀O₃. Ber. C 76.77, H 4.03.

Gef. » 76.41, » 3.91.

Gegen Alkalien und gegen Säuren verhält sich das Keton wie sein Isomeres. Aus dem gelbroten, salzsauren Salz wird die unveränderte Verbindung zurück erhalten. Auch bei der Oxydation gibt die farbige Form des Kondensationsproduktes die gleichen Verbindungen wie die farblose, in Bezug auf Zersetzlichkeit steht sie ihr kaum nach. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht die gleiche Acetylverbindung vom Schmp. 106°.

Noch auf einem anderen, bequemeren Wege läßt sich das Keton vom Schmp. 141° gewinnen, ausgehend vom Cumaranon durch Kondensation mit Bromwasserstoff:

1 g 2-Cumaranon wird mit 4 ccm einer gesättigten Eisessig-Bromwasserstoff-Lösung übergossen, gründlich verrieben und das Ganze etwa zwei Stunden sich selbst überlassen. Es scheiden sich dann prächtig rot gefärbte Nadeln aus der Lösung ab, und die ganze Masse geseht zu einem Brei von Krystallen. Man verdünnt mit Eisessig und filtriert ab, den Trichter bedeckt man dabei mit einem Uhrglas. Nachdem man einigemal mit etwas Eisessig-Bromwasserstoff ausgewaschen hat, spült man mit Eisessig in eine wäßrige Natriumacetatlösung. Das rote Salz geht dabei in einen flockigen Körper von orangegelber Farbe über. Wird derselbe aus Methylalkohol umkrystallisiert, so erhält man kupferrote Blättchen vom Schmp. 141°, identisch mit der oben beschriebenen Verbindung.

Verbindung C₁₆H₁₆O₄.

Werden die beiden eben beschriebenen isomeren Ketone oder besser das viel leichter erhältliche Acetat des 2-Oxy-dicumarons (I) mit Eisessig-Salzsäure erhitzt, so erhält man eine Verbindung, die durch Wasserabspaltung aus den Ketonen entstanden ist. Wegen ihrer vermutlichen Konstitution verweisen wir auf die Einleitung.

Im Einschlußrohr wird 1 Tl. der Acetylverbindung in 8 Vol.-Teilen Eisessig suspendiert, Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, zugeschmolzene und das Rohr 8 Stunden im siedenden Wasser erhitzt. Aus dem Eisessig haben sich hellrote Krystalle abgeschieden, die mehrmals mit heißem Eisessig ausgewaschen und dann aus Xylol umkrystallisiert werden. Fleischfarbene Nadeln, die bis 340° keine Veränderung erleiden.

Beim vorsichtigen Erhitzen sublimiert die Verbindung unzersetzt, man erhält schön rötlich metallisch glänzende Flitterchen. Fein verrieben, ist sie schwach gelb gefärbt. Nur in den hochsiedenden organischen Lösungsmitteln, wie Xylol, Nitrobenzol, ist sie einigermaßen löslich. Von konzentrierter Schwefelsäure und von Alkalien wird sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen.

0.1090 g Subst.: 0.3308 g CO₂, 0.0359 g H₂O.

C₃₇H₁₆O₄. Ber. C 82.74, H 3.47.

Gef. » 82.77, » 3.68.

Verreibt man die Verbindung kalt mit wenig Salpetersäure (1.4), dann geht sie in einen tiefschwarzen Körper über, der sich in Eisessig mit schwach rötlich-violetter Farbe löst, in auffälligem Gegensatz zu dem aus der nachher beschriebenen homologen Verbindung in gleicher Weise bereiteten Produkt, das mit tief blauvioletter Farbe in Lösung geht.

Auch mit Brom entsteht augenblicklich ein grünlich-schwarz gefärbtes Produkt, das von konzentrierter Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe aufgenommen wird.

2. Verbindungen aus 5-Methyl-cumaranon.

Bei der Kondensation des 5-Methyl-cumaranons mit alkalischen Agenzien haben wir trotz eifrigen Suchens nur eine Verbindung C₁₈H₁₄O₃ erhalten können. Sie ist intensiv gelb gefärbt, entspricht also dem farbigen Produkt aus dem einfachen Cumaranon. Wie dieses läßt es sich auch mit sauren Kondensationsmitteln aus dem 5-Methyl-cumaranon darstellen.

5.5'-Dimethyl-2-keto-1.2'-dehydro-1.2'-dicumaran.

Zur Darstellung dieser Verbindung braucht man nicht vom 5-Methyl-cumaranon auszugehen, man kann vielmehr unmittelbar das 2-Oxy-4-methyl- ω -chlor-acetophenon benutzen.

2 g der Chloraceto-Verbindung werden mit einer Natriumäthylatlösung, die man aus 0.35 g Natrium und 16 ccm Alkohol bereitet, $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Man arbeitet wieder in einer Leuchtgas-Atmosphäre. Nach dem Erkalten wird mit Wasser versetzt, mit Essigsäure eben angesäuert und dann im verschlossenen Gefäß etwa 3 Stunden kalt stehen gelassen. Das etwas harzige Reaktionsprodukt wird mit wenig Aceton sorgfältig verrieben, bis es krystallinisch geworden ist; dann trennt man vom Aceton, wäscht mehrmals mit Alkohol nach und krystallisiert endlich aus Alkohol um.

Man erhält so gelbe, prismatische Krystalle, die bei 156° schmelzen. Um einen scharfen Schmelzpunkt zu bekommen, muß man das Röhrchen in ein auf 140° vorgeheiztes Bad bringen und rasch erhitzen. Es erklärt sich das dadurch, daß die Verbindung bei diesen Temperaturen bereits langsam eine Umwandlung erleidet, wobei neben anderen Produkten ein gelber, krystallinischer Körper entsteht, der über 340° schmilzt. Derselbe bildet sich auch beim Kochen des Ketons in Eisessiglösung, daneben entsteht 5.5'-Dimethyl-oxindirubin.

Das Keton ist in Benzin schwer löslich, leichter in Alkohol und in Benzol, noch leichter in Aceton. Konzentrierte Schwefelsäure löst

es mit gelbroter Farbe und gelblichgrüner Fluorescenz. Von kaltem, wäßrigem Alkali wird es nur langsam angegriffen, rascher auf Zusatz von Alkohol.

0.1911 g Sbst.: 0.5428 g CO₂, 0.0885 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₃. Ber. C 77.67, H 5.07.

Gef. » 77.47, » 5.18.

In dieser Reihe geht die Oxydation des Kondensationsproduktes zum entsprechenden Leuko-oxindirubin noch viel leichter vor sich, wie bei der nichtmethylierten Verbindung. Läßt man z. B. eine Lösung des Ketons in Alkohol einige Stunden an der Luft stehen, so fällt ein tiefgelber Niederschlag aus, der sich als 5.5'-Dimethyl-leuko-oxindirubin erweist; in der Mutterlauge findet man verharzte Produkte.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird die Kondensationsverbindung in das früher beschriebene Acetat des 5.5'-Dimethyl-2-oxy-1.2'-dicumarons umgewandelt.

Durch Verseifung dieser Acetylverbindung hofften wir das dem farblosen Keton in der einfachen Reihe entsprechende Homologe zu erhalten. Das zuerst entstehende Verseifungsprodukt entspricht auch durchaus dem der einfachen Verbindung. Bei der Aufarbeitung erleidet es aber merkwürdige Veränderungen. Es entstehen Körper, über deren Natur wir uns noch nicht im klaren sind.

Wie bereits erwähnt, läßt sich die Verbindung C₁₈H₁₄O₃ auch aus 5-Methyl-cumaranon mit sauren Kondensationsmitteln erhalten.

5 g des Cumaranons wurden in Eisessig gelöst und in diese Lösung Salzsäure bis zur Sättigung geleitet. Die Lösung färbt sich dunkelrot, und nach etwa einstündigem Stehen ist alles zu einem Krystallbrei feiner, hellroter Nadeln erstarrt. Es liegt ein salzsaures Salz der oben beschriebenen Kondensationsverbindung vor, es läßt sich aus dieser auch direkt erhalten. Das Salz verharzt an der Luft außerordentlich rasch. Will man aus ihm das freie Keton gewinnen, so filtriert man es ab, indem man dabei den Trichter mit einem Uhrglas bedeckt hält, wäscht einigemal mit Eisessig-Chlorwasserstoff aus und spült dann den Rückstand in eine wäßrige Natriumacetatlösung. Die sich hierbei bildenden gelben Flocken geben beim Umkrystallisieren prächtige, gelbe Prismen vom Schmp. 156°, die sich als identisch mit der oben beschriebenen Verbindung erweisen.

Verbindung C₃₂H₂₄O₄.

Diese Verbindung entspricht der oben beschriebenen von der Zusammensetzung C₃₂H₂₄O₄ und wird, wie diese, aus dem Kondensationsprodukt des 5-Methyl-cumaranons oder bequemer aus dem leichter zugängigen Acetat des 5.5'-Dimethyl-2-oxy-1.2'-dicumarons durch 6-stündiges Erhitzen mit Chlorwasserstoff-Eisessig gewonnen.

Das schmutzig gefärbte Rohprodukt reinigt man durch Umkrystallisieren aus Xylol. Man erhält hellrot glänzende Nadelchen, die über 340° schmelzen. Fein verrieben, sieht der Körper schwach gelb gefärbt aus. Er sublimiert beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt. In seinen Löslichkeitsverhältnissen und auch im Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure und gegen Alkalien gleicht er vollständig der einfachen Verbindung.

0.1372 g Subst.: 0.4163 g CO₂, 0.0550 g H₂O. — 0.1800 g Subst.: 0.5495 g CO₂, 0.0798 g H₂O.

C₃₉H₂₁O₄. Ber. C 83.05, H 4.65.
Gef. » 82.75, 83.26, » 4.49, 4.95.

Mit ganz wenig Salpetersäure (1.4) verrieben, gehen die hellroten Nadeln in eine blauschwarz gefärbte Verbindung über, die sich mit prächtig violettblauer Farbe in Eisessig löst.

3. Abkömmlinge des Leuko-oxindirubins und des 5.5-Dimethyl-leuko-oxindirubins.

Im Folgenden sind Oxime, Hydrazone und Acetate der Leukoverbindungen beschrieben. Es bilden sich einerseits Monoxime und Monohydrazone, andererseits Monoacetylverbindungen. Abkömmlinge der Diketoform konnten wir nicht erhalten, ebensowenig Verbindungen, die sich von der Dienform ableiten.

a) Verbindungen aus Leuko-oxindirubin.

Phenylhydrazon. Eine Suspension von 1 Teil Leukoverbindung in der 15-fachen Menge Alkohol wurde mit überschüssigem Phenylhydrazin versetzt und die Flüssigkeit mehrmals kurz aufgeköcht. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in verdünnte Essigsäure gegossen und der Niederschlag aus Eisessig unkrystallisiert. Hellrote Nadeln vom Schmp. 179°, schwer löslich in Benzol, leichter in Alkohol und in Eisessig.

0.1284 g Subst.: 8.75 ccm N (14°, 745 mm).

C₂₂H₁₆O₃N₂. Ber. N 7.91. Gef. N 7.95.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Phenylhydrazon mit tieferer Farbe und grüner Fluorescenz. Von kaltem, wäßrigem Alkali wird es nicht angegriffen. Setzt man aber Alkohol hinzu, so geht es mit tief blauvioletter Farbe in Lösung.

Bei der Spaltung mit Salzsäure verhält sich das Hydrazon eigenartig. Löst man eine Probe in Alkohol oder in Eisessig und setzt zu der heißen Lösung einen Tropfen konzentrierte Salzsäure, so färbt sich die Flüssigkeit hellrot, und beim Erkalten scheidet sich Oxindirubin in orangegelben Nadeln aus. Die Vermutung liegt nahe, daß schon beim Kochen mit Phenylhydrazin Oxydation stattgefunden hat und in dem roten Hydrazon bereits ein Derivat des Oxindirubins vorliegt. Das ist aber nicht der Fall; Oxindirubin

gibt kein derartiges Hydrazon. Die Umwandlung muß also während der Verseifung erfolgen, vielleicht durch den Einfluß der Säure.

Monoacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt. Man kocht nur eine Minute. Aus wenig Eisessig umkrystallisiert, gelbe, glänzende Tafeln vom Schmp. 198°.

0.1623 g Subst.: 0.4160 g CO₂, 0.0555 g H₂O.

C₁₈H₁₂O₅. Ber. C 70.11, H 3.92.

Gef. » 69.90, » 3.83.

Bei der Verseifung mit Alkalien entsteht die Leukoverbindung zurück. Beim Kochen mit Salzsäure hingegen bildet sich wieder Oxindirubin¹⁾.

b) Verbindungen aus 5.5'-Dimethyl-leuko-oxindirubin.

Phenylhydrazon. Darstellung wie bei der einfachen Verbindung. Aus Eisessig rote Nadeln vom Schmp. 163°.

0.1241 g Subst.: 7.7 ccm N (18°, 744 mm).

C₂₁H₂₀O₃N₂. Ber. N 7.31. Gef. N 7.13.

In den Löslichkeitsverhältnissen und im chemischen Verhalten besteht völlige Übereinstimmung mit dem oben beschriebenen Hydrazon.

Oxim. In alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda bereitet. Aus verdünntem Methylalkohol gelbe Nadelchen, die bei 194° schmelzen.

0.1374 g Subst.: 5.5 ccm N (20°, 752 mm).

C₁₈H₁₅O₄N. Ber. N 4.53. Gef. N 4.61.

Monoacetylverbindung. Zur Darstellung verfährt man wie bei der einfachen Verbindung. Prismatische, gelbe Krystalle. Schmp. 200°. Wenige Grade über dem Schmelzpunkt tritt Zersetzung ein.

0.1410 g Subst.: 0.3675 g CO₂, 0.0627 g H₂O.

C₂₀H₁₆O₅. Ber. C 71.41, H 4.80.

Gef. » 71.08, » 4.97.

Gegen Alkalien und Säuren verhält sich die Verbindung wie das einfache Acetat.

¹⁾ Vergl. hierzu Béchamp, C. r. 148, 1677 [1909].