

durch langsame Temperatursteigerung schließlich auf 110° beendet. Die Lösung wird dann in Eis gekühlt, die abgeschiedenen Krystalle abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus siedendem Essigester umgelöst, woraus sie sich beim Erkalten in schönen, großen Prismen ausscheiden. Die Ausbeute beträgt 1.2 g. Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Substanz unter gleichzeitiger Gelbfärbung bei 139°. Zur quantitativen Bestimmung der bei der Zersetzung des Azids abgespaltenen Gasmenge wurde in einem Kölbchen vorsichtig eine kleine Menge Azid in der eben beschriebenen Weise in Malonester zersetzt und der entweichende Stickstoff in der bei quantitativen Stickstoffbestimmungen üblichen Weise im Azotometer aufgefangen.

0.2370 g Sbst.: 31.4 ccm N (20°, 752 mm).

4N. Ber. N 13.09. Gef. N 12.97.

Dieses Ergebnis wurde durch die Analyse der aus Essigester umkrystallisierten und über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Substanz bestätigt.

0.1463 g Sbst.: 0.2428 g CO₂, 0.0594 g H₂O. — 0.1753 g Sbst.: 0.2907 g CO₂, 0.0668 g H₂O. — 0.1443 g Sbst.: 9.8 ccm N (19°, 759.3 mm). — 0.1696 g Sbst.: 11.0 ccm N (23°, 768 mm).

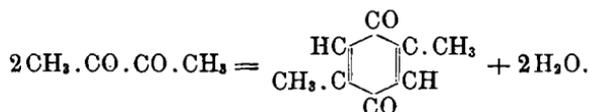
C₁₄H₁₆O₁₀N₂. Ber. C 45.16, H 4.30, N 7.53.
Gef. » 45.26, 45.22, » 4.51, 4.23, » 7.77, 7.37.

334. Otto Diels, W. M. Blanchard und H. v. d. Heyden: Über Eigenschaften, Struktur und Derivate des dimeren Diacetyls.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Juli 1914.)

Diacetyl wird bekanntlich äußerst leicht von Alkalien kondensiert. Dabei entsteht nach den Beobachtungen von v. Pechmann¹⁾ als Endprodukt der Reaktion *p*-Xylochinon:



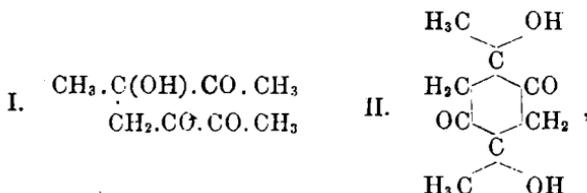
¹⁾ B. 21, 1417 [1888]; R. Otte und H. v. Pechmann, B. 22, 2115 [1889].

Demselben Autor gelang es, bei dieser Umwandlung ein farbloses, flüssiges Zwischenprodukt zu fassen, das er zunächst als ein ungesättigtes Triketon auffaßte,

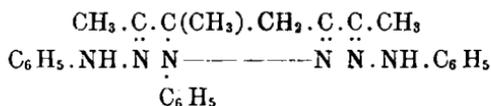


und »Dimethyl-chinogen« nannte, weil es sich bei der weiteren Einwirkung von Alkali in *p*-Xylochinon verwandelt.

Später konnte er dann in einer gemeinschaftlich mit E. Wedekind ausgeführten Untersuchung¹⁾ zeigen, daß das »Dimethyl-chinogen« seiner Zusammensetzung nach als Dimeres des Diacetyls zu betrachten ist und wohl den Charakter eines Aldols besitzt. Für seine Struktur diskutierte er zwei Formeln:



und entschied sich für die erstere (I), weil das »Aldol« mit Phenylhydrazin unter Bildung eines Trihydrazons reagiert. Allerdings besitzt dieses nicht die normale Zusammensetzung, und da es auch nicht die Osazonreaktion liefert, so wurde ihm die Formel:



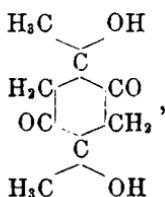
beigelegt.

Daß bei einer so außerordentlich leicht sich abspielenden Umsetzung des symmetrisch gebauten Diacetyls ein unsymmetrisches Produkt entstehen sollte, ist zwar nicht unmöglich, aber doch wenig wahrscheinlich. Ferner sollte eine Verbindung von der ihr von v. Pechmann und Wedekind beigelegten Struktur wenig beständig sein und eine intensive Farbe besitzen, was beides nicht zutrifft.

Diese und andre Gründe haben uns veranlaßt, die Untersuchung des »Aldols« von neuem in Angriff zu nehmen und, wenn möglich, die Frage nach seiner Struktur zu entscheiden. Dieses ist nun, wie vorweg bemerkt sei, mit absoluter Sicherheit nicht gelungen, aber das von uns aufgefundene neue Tatsachenmaterial dürfte ausreichen, um

¹⁾ B. 28, 1845 [1895].

die Unwahrscheinlichkeit der Formel I darzutun und die von v. Pechmann und Wedekind verworfene Formel II,

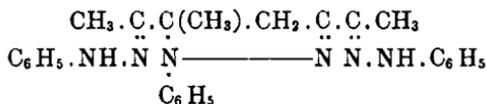


mehr in den Vordergrund zu rücken.

Bei der eingehenden Beschäftigung mit dem »Aldol« haben wir festgestellt, daß es nicht — wie die genannten Autoren angeben — eine »nicht erstarrende« Flüssigkeit, sondern eine schön krystallisierende, farblose Substanz bildet, deren Schmelzpunkt bei etwa 50° liegt. Die Angabe der Farblosigkeit trifft zwar für die reine, feste Verbindung zu, allein sie bedarf der Ergänzung. Denn sowohl beim Schmelzen wie beim Auflösen in manchen Lösungsmitteln und auch bei der Destillation im luftverdünnten Raum beobachtet man eine Gelbfärbung, deren Intensität mit Steigerung der Temperatur zunimmt.

Dieses Verhalten scheint darauf hinzudeuten, daß durch molekulare Verschiebungen das ursprüngliche Aldol, das nach unserer Überzeugung sicher nicht zwei in Nachbarstellung zu einander stehende CO-Gruppen enthält, in einen derartigen Typus übergehen kann. Man beobachtet denn auch wirklich, daß durch manche Reagenzien 3 CO-Gruppen, durch andre hingegen nur 2 nachgewiesen werden können.

Zu der ersteren Kategorie gehört das Phenylhydrazin, mit dem das »Aldol« das bereits erwähnte Triphenylhydrazon



liefert. Dabei darf man aber nicht außer acht lassen, daß es unter Bedingungen entsteht, die Verschiebungen oder Umlagerungen in dem Gefüge des labilen Moleküls nicht ausschließen.

Wir haben ferner feststellen können, daß das »Aldol« mit *o*-Phenylendiamin unter Austritt zweier Moleküle Wasser ein Kondensationsprodukt liefert, und daß man imstande ist, in diesem mit Semicarbazid noch eine CO-Gruppe nachzuweisen. Auch diese Entstehung eines offenbar normal zusammengesetzten Chinoxalins scheint auf die Anwesenheit einer Gruppierung .CO.CO. im »Aldol« hinzuweisen, doch möchten wir aus den eben angeführten Gründen auch auf dieses Faktum keinen besonderen Wert legen.

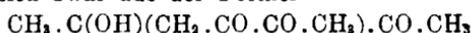
Ebensowenig läßt sich die glatte Bildung eines Disemicarbazons verwerten, da in sämtlichen, zur Diskussion stehenden und einigermaßen wahrscheinlichen Formeln mindestens 2 CO-Gruppen vorhanden sind.

Brauchbarer sind dagegen die Resultate der Einwirkung von Hydrazin auf das »Aldol«. In der Kälte erhält man hierbei eine Verbindung, die sich aus 1 Molekül Aldol und 2 Molekülen Hydrazin unter Austritt von 4 Molekülen Wasser bildet,

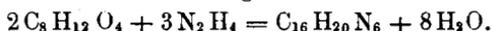


und demnach sauerstofffrei ist.

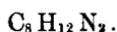
Sie läßt sich zwar aus der Formel



konstruieren, aber nicht ohne erheblichen Zwang, und dieselben Schwierigkeiten in der Formulierung machen sich bei einem Produkt geltend, das aus denselben Reagenzien in der Wärme entsteht. Es zeichnet sich durch eine leuchtend gelbe Farbe aus und scheint aus 2 Molekülen »Aldol« und 3 Molekülen Hydrazin unter Abspaltung von 8 Molekülen Wasser hervorzugehen:



Um in die Struktur des zuerst erwähnten farblosen Dihydrazons einen Einblick zu bekommen, wurde es in der von N. Kishner¹⁾ angegebenen Weise mit feinverteiltem Platin und Alkali behandelt und lieferte hierbei ein charakteristisches, flüssiges Reaktionsprodukt von der Formel



Es besitzt basischen Charakter und geht mit Jodmethyl in eine prächtig krystallisierende Substanz von der Formel $C_8 H_{13} N_2 I$ über.

Natürlich ist die Beschaffung größerer Mengen der zuletzt erwähnten Verbindungen mühsam und zeitraubend, und so beschränken wir uns in dieser Mitteilung darauf, ihre Darstellung und analytische Zusammensetzung anzuführen. Wir zweifeln nicht daran, daß die vermutlich nicht sehr schwierige Aufklärung ihrer Struktur auch die des »Aldols« mit sich bringen wird.

Neben der Zahl der Carbonyle ist es dann vor allem die der Hydroxylgruppen, die für die Aufstellung einer »Aldol«-Formel von besonderer Bedeutung ist. Schon v. Pechmann und E. Wedekind²⁾ haben sich mit dieser Frage beschäftigt, ohne daß es ihnen gelungen wäre, die Anwesenheit von Hydroxylgruppen im »Aldol« zu beweisen.

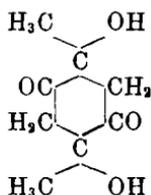
Auch wir haben uns ziemlich lange vergeblich darum bemüht, bis wir im Carboxäthylisocyanat³⁾ ein für diesen Zweck vortreffliches

¹⁾ *Ж.* 43, 582, [1911].

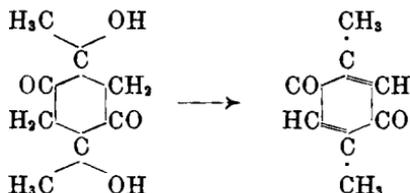
²⁾ loc. cit.

³⁾ B. 39, 686 [1906].

Mittel fanden. Es gelingt damit, je nach den Bedingungen, schön krystallisierende Additionsprodukte mit 1 und 2 Molekülen des Reagens zu erhalten. Wenn man berücksichtigt, daß bei diesen Reaktionen Umlagerungen so gut wie ausgeschlossen sind, so dürfte mit dieser eingehend studierten Reaktion der Beweis für das Vorhandensein zweier Hydroxylgruppen in dem festen, krystallisierten »Aldol« erbracht sein. Dadurch gewinnt die oben angeführte Formel



an Wahrscheinlichkeit. Sie besticht ferner durch ihren symmetrischen Bau, erklärt zweifellos am besten und ungezwungensten den Übergang des »Aldols« in *p*-Xylochinon:



und steht auch im Einklang mit dem Ergebnis der refraktometrischen Bestimmung.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Krystallisiertes dimeres Diacetyl, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$.

Zu einer in Eis gekühlten Lösung von 100 ccm Diacetyl in 400 ccm Wasser läßt man im Verlauf von einer Stunde etwa 350 ccm 1-n. Kalilauge hinzutropfen. Man beobachtet hierbei entweder fast völlige Entfärbung der Flüssigkeit oder jedenfalls einen Farbumschlag von leuchtend gelb in schwach bräunlich. Hierauf wird die Reaktionslösung mit Schwefelsäure schwach angesäuert, ca. 8 Stunden mit Äther extrahiert, der ätherische Auszug mit Natriumsulfat getrocknet und schließlich der Äther abdestilliert. Der Rückstand wird im luftverdünnten Raume sorgfältig fraktioniert, zunächst bei etwa 11 mm, um unverändertes Diacetyl zu entfernen, wobei man die Temperatur bis gegen 80° steigert, dann bei 0.2 mm, wobei die von 95 – 102° übergelende Fraktion gesondert aufgefangen wird. (Bei ver-

schiedenen Destillationen wurden folgende Siedepunkte beobachtet: 0.5 mm: 95—112°, 0.35 mm: 95—105°, 0.1 mm: 87—102°.)

Die Ausbeute an dieser Fraktion beträgt 50—60 g.

Das Destillat wird mit einigen Kryställchen festen Aldols geimpft und erstarrt dabei — mitunter bereits während des Impfens bei Zimmertemperatur — nahezu völlig zu einer weichen, gelblichen Krystallmasse, die bei mehrtägigem Aufbewahren im Vakuum über Phosphorpentoxyd im Eisschrank hart und kompakt wird. Das trotzdem stets noch eingeschlossene Öl muß durch energisches Abpressen an der hydraulischen Presse entfernt werden. Man erhält dann gegen 40—45 g eines weißen, krystallinischen Produktes, das zur Reinigung in etwa 100 ccm absolutem Äther gelöst wird. Von einer geringen Verunreinigung filtrierte man, fügt Petroläther bis zur beginnenden Trübung hinzu und trägt einige Aldolkrystalle ein. Nach eintägigem Stehen im Eisschrank versetzt man nochmals mit Petroläther und fährt mit dieser Behandlung fort, bis auf weiteren Zusatz dieses Lösungsmittels keine Trübung mehr eintritt. Man erhält so gegen 20 g farblose, glänzende, harte Krystalle, meist in Drusen zusammenstehend, von ansehnlicher Größe und vortrefflicher Ausbildung. Wird die Mutterlauge davon auf dem Wasserbade eingedampft und der ölige Rückstand mit etwas festem Aldol geimpft, so erstarrt er alsbald und kann in der eben beschriebenen Weise nochmals auf Aldol verarbeitet werden. Zur Analyse wurde die Verbindung im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1802 g Sbst.: 0.3695 g CO₂, 0.1138 g H₂O. — 0.2065 g Sbst.: 0.4186 g CO₂, 0.1304 g H₂O.

C₈H₁₂O₄. Ber. C 55.78, H 7.03.

Gef. » 55.92, 55.29, » 7.07, 7.02.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.2471 g Sbst.: 0.324° Depression (18.06 g Benzol). — 0.1463 g Sbst.: 0.206° Depression (18.51 g Benzol). — 0.0478 g Sbst.: 0.079° Depression (18.60 g Benzol).

C₈H₁₂O₄. Ber. M 172. Gef. M 215, 195, 166.

0.1887 g Sbst.: 0.129° Siedepunktserhöhung (15.46 g Aceton).

0.2390 g Sbst.: 0.444° Siedepunktserhöhung (5.48 g Aceton), 0.230° Siedepunktserhöhung (9.37 g Aceton), 0.162° Siedepunktserhöhung (13.33 g Aceton).

Gef. M 170, 176, 199, 199.

Zur Bestimmung der Molekularrefraktion wurden große, völlig farblose Krystalle der reinen Verbindung verwendet, die zunächst gepulvert und 24 Stunden im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Als Apparat diente ein Zeiß-Pulfrichsches Refraktometer, mit welchem die Messung für die rote Wasserstofflinie (H_α) ausgeführt wurde. Die Verbindung kam im überschmolzenen Zustande zur Untersuchung und ergab folgende Zahlen:

Abgelesene Winkel	Temperatur
44° 41.5'	29.8°
44° 41.0'	29.7°
44° 41.0'	29.7°
Mittel: 44° 41.2'	29.8°
Korrektur: 2'	
44° 39.2'	

Das spezifische Gewicht des geschmolzenen Aldols beträgt bei 29.8°: 1.16091, bezogen auf Wasser von 4°: 1.15597.

Daraus ergibt sich die Molekularrefraktion zu 40.20. Legt man für die theoretische Berechnung der letzteren den von H. Th. Clarke¹⁾ für das Cyclohexandion ermittelten Wert 27.78 zugrunde, so kommt man durch Zuzählung der entsprechenden Inkremente zu der Zahl 39.94, die, wie man sieht, mit dem experimentell beobachteten Wert in guter Übereinstimmung steht.

Das reine Aldol schmilzt beim Erwärmen zu einer gelben Flüssigkeit und erstarrt beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse, die bisweilen zunächst gelblich gefärbt ist, aber nach kurzer Zeit farblos wird. Der Schmelzpunkt hängt sehr von der Art des Erhitzens ab. Beim langsamen Erwärmen des Schmelzpunktkolbens sintert die Substanz bei 38° und schmilzt bei 44—46°, bei schnellem Erhitzen dagegen wird der Schmelzpunkt erst bei ca. 58° gefunden.

Die Verbindung ist in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich, ausgenommen Ligroin und Petroläther, von denen sie auch in der Wärme nur schwierig aufgenommen wird. Aus viel Ligroin krystallisiert sie in schönen, langen, weißen Nadeln, die bei längerem Aufbewahren zu einer weißen, sirupartigen, geruchlosen Masse zerfließen.

Umwandlung des krystallinischen Aldols in *p*-Xylochinon.

5 g Aldol werden mit 5 ccm 33-prozentiger Kalilauge übergossen und die Mischung gelinde erwärmt, worauf sich unter lebhafter Wärmeentwicklung und Bräunung der Lösung die Reaktion abspielt. Das Reaktionsprodukt wird 6—8-mal mit Benzol ausgeschüttelt und der Benzolextrakt zunächst auf dem Wasserbade und schließlich im Vakuum bei Zimmertemperatur eingedampft. Der Rückstand — 0.2 g — hat Farbe und Geruch des *p*-Xylochinons und zeigt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmp. 122—123°.

Triphenylhydrazon des Aldols.

Eine Lösung von 2 g Aldol in 10 ccm Wasser wird mit einer solchen von 4 ccm Phenylhydrazin in 8.9 ccm 50-prozentiger Essigsäure vermischt.

¹⁾ Soc. 101, 1804 [1912].

Sofort tritt eine flockige, orangegelbe Abscheidung ein, die sich alsbald zu einem zähen Klumpen zusammenballt. Dieser wird mit Eisessig bis zur Lösung gekocht, Wasser bis zur beginnenden Krystallabscheidung zugefügt, auf 0° abgekühlt, das abgeschiedene Hydraxon abfiltriert, mit 50-prozentiger Essigsäure und schließlich mit Wasser ausgewaschen. Zur Reinigung wird das matt orangefarbene Produkt zweimal aus siedendem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert und schmilzt dann bei 218°.

0.1887 g Sbst.: 0.5056 g CO₂, 0.1181 g H₂O. — 0.1976 g Sbst.: 32.7 ccm N (19°, 775.2 mm).

C₂₆H₂₈N₆. Ber. C 73.54, H 6.75, N 19.81.
Gef. » 73.08, » 7.00, » 19.48.

Mono-carboxäthylisocyanat-Verbindung des Aldols.

Eine Mischung von 2.7 g Carboxäthylisocyanat und 2 g Aldol — beide in absolutem Äther gelöst — wird etwa 15 Stunden bei 0° aufbewahrt. Die nach dieser Zeit abgeschiedene Substanz wird zunächst aus Aceton, dann aus siedendem Äther umkrystallisiert und bildet weiße, filzige Nadeln, die beim Erhitzen im Capillarrohr gegen 100° sintern und bei 109° schmelzen.

0.1500 g Sbst.: 0.2777 g CO₂, 0.0829 g H₂O. — 0.2018 g Sbst.: 9.3 ccm N (23.5°, 757 mm).

C₁₂H₁₇O₇N. Ber. C 50.15, H 5.97, N 4.88.
Gef. » 50.49, » 6.18, » 5.20.

Di-carboxäthylisocyanat-Verbindung des Aldols.

Werden 7.14 g Aldol mit 10.2 g Carboxäthylisocyanat in einem mit Kühler und Chlorcalciumrohr versehenen Kolben übergossen, so tritt spontan unter starker Wärmeentwicklung Reaktion ein. Nach ihrer Beendigung wird das Reaktionsprodukt in demselben Gefäß in kochendem, absolutem Äther gelöst, aus dem sich beim Abkühlen 2.8 g filzige Nadeln ausscheiden [Mono-Verbindung vom Schmelzpunkt 105°]. Wird das Filtrat hiervon stark eingedampft, so scheiden sich faserig-derbe Krystalle in einer Menge von 4.1 g ab, die auf Ton abgepreßt werden. Zur Reinigung werden sie nochmals in rocknem Äther gelöst und die Lösung vorsichtig eingedunstet. Beim schnellen Erhitzen im Capillarrohr beginnt die Substanz bei 140° zu sintern und schmilzt gegen 150°. Der Mischschmelzpunkt mit dem reinen Mono-derivat liegt bei 94—98°.

0.1522 g Sbst.: 0.2656 g CO₂, 0.0711 g H₂O. — 0.1938 g Sbst.: 11.9 ccm N (18°, 762 mm).

C₁₆H₂₂O₁₀N₂. Ber. C 47.74, H 5.51, N 6.97.
Gef. » 47.59, » 5.23, » 7.14.

Farbloses Hydraxon des Aldols, C₈H₁₂N₄.

Zu einer Lösung von 20 g reinem Aldol in 200 ccm Wasser wird eine Mischung von 13.5 g Hydrazinhydrat und 40 ccm Wasser unter Kühlung durch Eis hinzugefügt und dann das Lösungsmittel bei ge-

linder Wärme unter 12 mm Druck abdestilliert. Die hierbei zurückbleibende zähe, hellgelbe, schaumige Masse wird aus heißem Methylalkohol umkrystallisiert und liefert dann 18.5 g eines Produktes, das nach zweimaligem Umkrystallisieren farblose, derbe Krystalle vom Schmp. 161—163° bildet.

0.1211 g Sbst.: 0.2626 g CO₂, 0.0758 g H₂O. — 0.1761 g Sbst.: 0.3763 g CO₂, 0.1156 g H₂O. — 0.1462 g Sbst.: 43.3 ccm N (20°, 756 mm). — 0.2126 g Sbst.: 62.2 ccm N (16°, 762 mm).

C₈H₁₂N₄. Ber. C 58.49, H 7.37, N 34.14.
Gef. > 59.14, 58.28, > 7.00, 7.35, > 33.82, 34.29.

Das Hydrazon ist in kaltem Wasser nicht sehr löslich, leicht dagegen in der Siedehitze. Von Methyl- und Äthylalkohol wird es in der Kälte nur wenig, in der Wärme reichlich aufgenommen.

Gelbes Hydrazon des Aldols, C₁₆H₂₀N₆.

1.3 g Aldol werden in einem Reagensglase tropfenweise mit 0.7 g Hydrazinhydrat versetzt, wobei man unter Aufschäumen und starker Erhitzung eine klare, gelbe Flüssigkeit erhält. Sie wird mit 50-prozentiger Essigsäure schwach angesäuert, mit Eis gekühlt und erstarrt dann im Verlauf von wenigen Stunden zu einer dichten, grünlichgelben Masse, die auf Ton abgepreßt und aus möglichst wenig siedendem Alkohol umkrystallisiert wird.

Die Verbindung bildet prachtvolle, leuchtend goldgelbe Prismen, die bei 185° schmelzen.

0.2008 g Sbst.: 0.4759 g CO₂, 0.1231 g H₂O. — 0.1616 g Sbst.: 0.3830 g CO₂, 0.1002 g H₂O. — 0.1267 g Sbst.: 0.3002 g CO₂, 0.0723 g H₂O. — 0.1038 g Sbst.: 26.1 ccm N (23°, 761 mm). — 0.1869 g Sbst.: 46.2 ccm N (17.5°, 751 mm).

C₁₆H₂₀N₆. Ber. C 64.86, H 6.76, N 28.30.
Gef. > 64.64, 64.57, 64.62, > 6.81, 6.94, 6.34, > 28.30, 28.56.

Merkwürdig ist, daß dieses Hydrazon aus stark verdünntem Alkohol in fast weißen Krystallen herauskommt, die beim Umlösen aus absolutem Alkohol sich wieder mit tiefgelber Farbe ausscheiden.

Umwandlung des farblosen Hydrazons C₈H₁₂N₄ in eine Verbindung C₈H₁₂N₂.

Eine Mischung von 7 g Hydrazon, 7 g Kaliumhydroxyd und eine ausreichende Menge von Platinton wird in einem Destillationskolben durch vorsichtiges Erwärmen zur Reaktion gebracht und dann destilliert. Hierbei erhält man bei etwa 220—230° 3.6 g eines gelben Öles, das bei nochmaliger Destillation unter 11 mm Druck nahezu konstant bei 132° übergeht.

0.2565 g Sbst.: 0.6593 g CO₂, 0.2068 g H₂O — 0.1306 g Sbst.: 23.7 ccm N (19°, 753 mm).

C₈H₁₂N₂. Ber. C 70.61, H 8.89, N 20.59.
Gef. » 70.10, » 9.02, » 20.74.

Umwandlung der Base C₈H₁₂N₂ mit Jodmethyl in die
Verbindung C₉H₁₅N₂I.

1.5 g der soeben beschriebenen Verbindung und 3.1 g Jodmethyl werden in einem Reagensglase mit einander vermischt und die sich unter lebhaftem Aufsieden abspielende Reaktion durch Kühlung mit Eis gemildert. Nach Beendigung der Reaktion wird die entstandene Krystallmasse auf Ton abgepreßt, zweimal aus siedendem Alkohol umkrystallisiert und bildet dann grobe Krystalle von gelber Farbe, die bei 152° schmelzen.

0.1417 g Sbst.: 0.2013 g CO₂, 0.0754 g H₂O. — 0.1156 g Sbst.: 10.1 ccm N (23°, 758 mm). — 0.1822 g Sbst.: 0.1543 g AgI.

C₉H₁₅N₂I. Ber. C 38.84, H 5.44, N 10.08, I 45.64.
Gef. » 38.74, » 5.95, » 9.88, » 45.78.

Disemicarbazon des Aldols.

Wird eine Lösung von 3 g Aldol in 5 ccm Wasser mit einer Auflösung von 5.8 g Semicarbazid-chlorhydrat in möglichst wenig Wasser vermischt, so beginnt alsbald die Abscheidung eines weißen, krystallinischen Niederschlages, die nach etwa 2 Stunden beendet ist. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und mehrmals aus ziemlich viel siedendem Wasser umkrystallisiert.

Die Substanz bildet feine, farblose Nadeln, die bei 225° unter Zersetzung schmelzen und zur Analyse bei 100° getrocknet wurden.

0.2168 g Sbst.: 0.3349 g CO₂, 0.1221 g H₂O. — 0.2031 g Sbst.: 50.6 ccm N (19°, 771 mm).

C₁₀H₁₈O₄N₆. Ber. C 41.95, H 6.29, N 29.37.
Gef. » 42.13, » 6.26, » 29.17.

Chinoxalin (?) des Aldols.

Bringt man eine Lösung von 1 g Aldol in 8 ccm Wasser mit einer solchen von 1.3 g *o*-Phenylendiamin in 15 ccm Wasser zusammen, so erfolgt bereits nach wenigen Minuten die Abscheidung einer reichlichen Menge eines schwach gelb gefärbten Niederschlages, der abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert wird. Man erhält auf diese Weise gelbe, glänzende Nadeln, die bei 112—113° schmelzen.

0.2013 g Sbst.: 0.5054 g CO₂, 0.1176 g H₂O. — 0.1997 g Sbst.: 19.5 ccm N (19.5°, 775 mm). — 0.1590 g Sbst.: 0.4027 g CO₂, 0.1000 g H₂O. — 0.1011 g Sbst.: 10.45 ccm N (24°, 757 mm).

$C_{14}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 68.85, H 6.56, N 11.47.
 Gef. » 68.54, 69.06, » 6.49, 6.98, » 11.27, 11.62.

Semicarbazon des Chinoxalins.

2 g des soeben beschriebenen Chinoxalins werden in 20 ccm heißem Methylalkohol gelöst und mit einer Auflösung von 1 g Semicarbazidchlorhydrat und 1 g Kaliumacetat in 2 ccm warmem Wasser vermischt und die Flüssigkeit etwa 3 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Hierauf fügt man 25 ccm Wasser hinzu und überläßt das Gemisch etwa 15 Stunden sich selbst. Nach dieser Zeit hat sich eine reichliche Menge eines weißen Krystallpulvers abgeschieden, das abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, auf Ton getrocknet und aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert wird.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0.1831 g Sbst.: 0.3995 g CO_2 , 0.1058 g H_2O . — 0.1489 g Sbst.: 29.6 ccm N (20°, 765 mm).

$C_{15}H_{19}O_2N_5$. Ber. C 59.80, H 6.31, N 23.25.
 Gef. » 59.51, » 6.42, » 23.00.

Die Verbindung bildet, aus Methylalkohol umgelöst, nahezu farblose, schön ausgebildete Plättchen und schmilzt bei 185° unter Gelbfärbung und Gasentwicklung.

385. E. Grandmougin und P. Seyder: Über Indigo. V¹⁾: Über halogenierte Indigo und Derivate.

(Eingegangen am 11. Juli 1914).

5.7.5'.7'-Tetrachlor-indigo.

Dieser bereits anderweitig beschriebene Indigo²⁾ bildet die Handelsmarke Brillant-indigo B (B. A. S. F.) und kann durch Umkrystallisieren aus hochsiedenden organischen Lösungsmitteln (Nitrobenzol, Benzoesäuremethyl- und -äthylester usw.) leicht rein erhalten werden.

Er ist etwas rotstichiger als der entsprechende, früher beschriebene Tetrabrom-indigo³⁾ (Cibablau 2B, Brillant-indigo 4B) und löst sich mit blaugrüner Farbe in kalter, konzentrierter Schwefelsäure. Das Absorptionsspektrum ist in Xylol bei $\lambda = 611 \mu\mu$, in Benzoesäuremethylester bei $616.6 \mu\mu$.

¹⁾ Letzte Mitteilung, B. 43, 937 [1910]. Ausführliches vergl. Pierre Seyder, Dissertation, Toulouse 1914, Verl. Meininger-Mülhausen.

²⁾ Franz. Pat. 315180 [1901]; Danaila, C. r. 149, 1383; Oberreit, C. r. 150, 282.

³⁾ B. 42, 4408 [1909]; Danaila, C. r. 149, 1383.