

pendiert und ein Gemisch von 15 g der gleichen Salpetersäure mit 8 g rauchender Schwefelsäure zugetropft. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wurde der Kolben 2 Stdn. sich selbst überlassen, dann die Temperatur langsam auf 85° gesteigert und 1 Stde. auf dieser Höhe gehalten. Nach 12 Stdn. wurde auf Eiswasser gegossen und der fast weiße Niederschlag mehrfach aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 88.5°. Ausbente 83.6%.

0.1188 g Sbst.: 14.9 ccm N (21°, 717 mm). — 0.1186 g Sbst.: 0.1806 g AgJ.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. N 13.66, O.CH<sub>3</sub> 20.76. Gef. N 13.58, O.CH<sub>3</sub> 20.10.

#### 6. Leitfähigkeitsmessungen.

Der Methylalkohol wurde über Calciumoxyd getrocknet und zeigte eine Eigenleitfähigkeit von  $7.21 \times 10^{-8}$ . Da es nur darauf ankam, die Leitfähigkeiten unter gleichen Bedingungen zu vergleichen, sind die angeführten Werte nicht als absolute anzusehen.

I. Pikrinsäure	bei 24.3°.
II. Monomethoxy-pikrinsäure	„ 24.52°.
III. Dimethoxy-pikrinsäure	„ 24.56°.
IV. Pikrylchlorid	„ 24.3°.

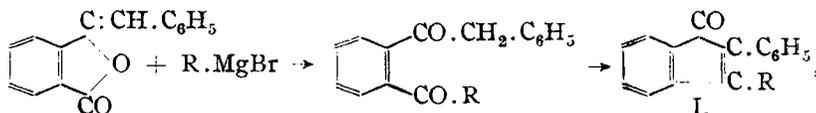
v	K <sub>v</sub> × 10 <sup>4</sup>				100 k × 10 <sup>3</sup>			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
64 000	3.62	2.71	1.716	1.007	6.26	3.56	1.58	0.61
128 000	2.37	1.88	1.555	0.705	5.19	3.27	1.264	0.466
250 000	1.624	1.225	0.77	---	5.34	2.85	1.14	---

#### 492. Richard Weiß und Robert Sauer mann: Über die Bildung von 2-Phenyl-3-aryl-indonen aus Benzal-phthalid, dessen Verseifung zu einer neuen Säure und die Darstellung eines stereoisomeren Benzal-phthalids.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität in Wien.]

(Eingegangen am 30. Oktober 1925.)

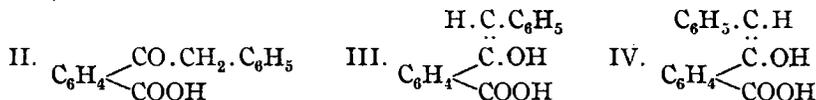
Um die Reaktionsfähigkeit des zuerst von Gabriel dargestellten Benzal-phthalids vom Schmp. 100° gegenüber Grignardschen Verbindungen zu prüfen, ließen wir auf diesen Körper drei verschiedene Aryl-magnesiumbromide einwirken. In allen Fällen konnten wir die Bildung von Indonen in befriedigenden Ausbeuten beobachten. Die Reaktion muß also nach folgendem Schema verlaufen:



wobei es uns jedoch nicht gelang, die als Zwischenprodukte angenommenen *o*-Aroyl-desoxybenzoinone zu fassen. Stets konnten nur die durch Wasser-Abspaltung daraus entstehenden Indone isoliert werden. Unter Anwendung von Phenyl-, *o*-Tolyl- und  $\alpha$ -Naphthyl-magnesiumbromid stellten wir auf diesem Wege das schon bekannte 2.3-Diphenyl-indon (I, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),

das 2-Phenyl-3-*o*-tolyl-indon (I, R = *o*-CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) und das 2-Phenyl-3- $\alpha$ -naphthyl-indon (I, R =  $\alpha$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>) dar.

Gabriel und Michael<sup>1)</sup> fanden, daß das Benzal-phthalid durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge zu einer Säure verseift wird, die aus wäßriger Lösung in langen, derben Säulen vom Schmp. 76<sup>0</sup> und der Zusammensetzung C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O erhalten wird. Beim Trocknen im Vakuum über konz. Schwefelsäure verliert der Körper unter Verharzung sein Krystallwasser. Eine Nachprüfung überzeugte uns von der Richtigkeit dieser Angaben. Auch berichtet Nathanson<sup>2)</sup>, daß diese Säure mittels Alkohols und Salzsäure-Gas in den entsprechenden Äthylester umgewandelt wird. Als wir aber das Benzal-phthalid mit Ammoniak in alkoholischer Lösung verseiften, erhielten wir eine Säure vom Schmp. 165<sup>0</sup>, die aus Wasser in feinen Nadeln krystallisiert und die Zusammensetzung C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> aufweist, also kein Krystallwasser enthält. Aus Benzal-phthalid können durch Verseifung gebildet werden: eine Keto-säure (II) und zwei *cis-trans*-isomere Enol-säuren (III und IV).



Welche dieser drei Formen der neuen Säure, die wir als Allo-desoxybenzoin-*o*-carbonsäure bezeichnen wollen, zukommt, konnte nicht entschieden werden.

Beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure und beim Fällen ihrer wäßrig-alkalischen Lösung mit konz. Salzsäure geht sie im Gegensatz zur Desoxybenzoin-carbonsäure unter Wasser-Abspaltung in eine Verbindung der Zusammensetzung C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> vom Schmp. 185—180<sup>0</sup> über, die also mit Benzal-phthalid isomer ist. Dieses Verhalten macht es wahrscheinlich, daß in der Allo-desoxybenzoin-*o*-carbonsäure eine Enolverbindung vorliegt. Das Andrydrisierungsprodukt läßt sich durch Alkali nicht mehr verseifen und reagiert nicht mit Phenyl-magnesiumbromid und Benzyl-magnesiumchlorid. Trotzdem müssen wir ihm die Struktur eines stereoisomeren Benzal-phthalids zuerkennen und wollen es von nun an Allo-benzal-phthalid nennen. Denn vom Benzal-phthalid sind nach der Theorie eine *cis*- (V) und eine *trans*-Form (VI) möglich, von welchen bisher nur eine bekannt war. Auch verhält sich der



neue Körper gegen Brom dem Benzal-phthalid analog, er liefert mit diesem Reagens ein Monobromsubstitutionsprodukt, C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Br, das wir als Allo-brom-benzal-phthalid bezeichnen wollen. Schmp. 211—212<sup>0</sup>. Durch Einwirkung von Stickstofftrioxyd entsteht ein gelber, krystallisierter Körper der Zusammensetzung C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> vom Schmp. 206—210<sup>0</sup>.

<sup>1)</sup> B. 11, 1018 [1878].

<sup>2)</sup> B. 26, 2578 [1893].

**Beschreibung der Versuche.**2.3-Diphenyl-indon<sup>3)</sup>.

Zu einer Lösung von 15 g Benzal-phthalid in absol. Benzol wurde eine aus 13.2 g Brom-benzol und 2.1 g Magnesium bereitete ätherische Lösung von Phenyl-magnesiumbromid zutropfen gelassen. Nach mehrstündigem Stehen wurde das Reaktionsgemenge mit verd. Salzsäure zersetzt, von der abgehobenen ätherischen Schicht das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand zur Entfernung des gebildeten Diphenyls der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Aus der heißen alkoholischen Lösung des Destillations-Rückstandes schied sich beim Erkalten ein Gemenge von weißen und roten Krystallen ab, das durch weiteres Umkrystallisieren aus Cyclohexan in seine Bestandteile getrennt werden konnte. Aus diesem Lösungsmittel schied sich zuerst nur der weiße Körper ab, der sich als unverändertes Benzal-phthalid erwies. Das Filtrat hinterließ beim Verdampfen des Lösungsmittels rote Krystalle, die durch Umkrystallisieren aus Eisessig völlig rein, Schmp. 153—155<sup>0</sup>, erhalten wurden.

0.1905 g Sbst.: 0.6231 g CO<sub>2</sub>, 0.0865 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 89.33, H 5.00. Gef. C 89.33, H 5.08.

In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit smaragdgrüner Farbe. Sie ist also mit Diphenyl-indon identisch. Die Zersetzung des wie oben bereiteten Einwirkungsproduktes von Phenyl-magnesiumbromid auf Benzal-phthalid mittels Ammoniumchlorids liefert ebenfalls Diphenyl-indon.

2-Phenyl-3-*o*-tolyl-indon.

Eine benzolische Lösung von 6.5 g Benzal-phthalid wurde mit einer aus 5 g *o*-Brom-toluol und 0.75 g Magnesium bereiteten ätherischen Lösung von *o*-Tolyl-magnesiumbromid in Reaktion gebracht. Das Zersetzen des entstandenen Gemenges und die weitere Reinigung einschließlich der Wasserdampf-Destillation wurde in der gleichen Weise wie bei der Darstellung des Diphenyl-indons durchgeführt. Der Destillations-Rückstand wurde in Alkohol gelöst und unter Zusatz von konz. Ammoniak zwecks Verseifung des überschüssigen Benzal-phthalids 1½ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Hierauf wurde das Gemenge mit Äther versetzt und zur Entziehung des verseiften Anteiles mit verd. Lauge ausgeschüttelt<sup>4)</sup>. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig analysenrein erhalten. Orangegelbe Krystalle, die sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe lösen. Schmp. 123—125<sup>0</sup>. Nach einmaligem Umkrystallisieren Ausbeute 3.1 g.

0.1777 g Sbst.: 0.5788 g CO<sub>2</sub>, 0.0849 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 89.09, H 5.12. Gef. C 88.83, H 5.35.

2-Phenyl-3- $\alpha$ -naphthyl-indon.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 4.15 g Benzal-phthalid in Benzol gelöst und mit einer aus 5.15 g  $\alpha$ -Brom-naphthalin und 0.61 g Magnesium bereiteten Lösung von  $\alpha$ -Naphthyl-magnesiumbromid in Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung wurde in der bei der Darstellung des

<sup>3)</sup> Dieser Versuch wurde von Hrn. Walter Handl ausgeführt.

<sup>4)</sup> Hier wurde zum ersten Mal das Entstehen der Allo-desoxybenzoin-*o*-carbonsäure beobachtet.

Phenyl-*o*-tolyl-indons angegebenen Art durchgeführt. Die Verbindung stellt braune Krystalle vom Schmp. 183—185° dar, die durch konz. Schwefelsäure violett gefärbt werden. Ausbeute 2.2 g.

0.1819 g Sbst.: 0.5993 g CO<sub>2</sub>, 0.0767 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 90.33, H 4.86. Gef. C 89.85, H 4.72.

#### Allo-desoxybenzoin-*o*-carbonsäure.

Zu einer kochenden alkoholischen Lösung von 2 g Benzal-phthalid wurden im Verlauf von 1½ Stdn. mehrere Male konz. Ammoniak hinzugefügt, wobei eine durch diesen Zusatz verursachte Fällung wieder durch Alkohol in Lösung gebracht wurde. Nach dem Erkalten der rotbraunen Lösung wurde durch Zusatz von Wasser der größte Teil der Säure gefällt. Aus der Mutterlauge ließ sich durch öfteres Ausschütteln mit Benzol noch eine weitere Menge der Säure gewinnen. Durch Ansäuern der so behandelten Lösung mit verd. Salzsäure konnte nur eine sehr verunreinigte Substanz gefällt werden, deren Verarbeitung ihrer geringen Menge halber sich nicht verlohnte. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol oder Wasser wird sie in feinen, weißen Nadeln vom Schmp. 165° analysenrein erhalten.

0.1847 g Sbst.: 0.5081 g CO<sub>2</sub>, 0.0864 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 74.97, H 5.04. Gef. C 75.03, H 5.24.

Die Substanz ist in kalter verd. Lauge löslich und wird aus dieser Lösung durch Zusatz von Wasser nicht gefällt.

#### Allo-benzalphthalid.

Eine Lösung von Allo-desoxybenzoin-*o*-carbonsäure in verd. Lauge wurde mit konz. Salzsäure angesäuert, wobei sich hellgelbe Krystalle abschieden, die, durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt, bei 185—187° schmolzen. Die Ausbeute war fast quantitativ.

0.1870 g Sbst.: 0.5534 g CO<sub>2</sub>, 0.0805 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.05, H 4.54. Gef. C 80.71, H 4.82.

Das Molekulargewicht, nach Rast bestimmt, ergab die Werte 232.8 und 236.5, berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> 222.

In gleich guter Ausbeute entstand dieser Körper, als eine Aufschlammung der Säure in absol. Alkohol mit trockenem Salzsäure-Gas gesättigt und unter weiterem Einleiten 3 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt wurde. Aus der gelb gewordenen, eingeeengten Lösung krystallisierte das Allo-benzalphthalid rein aus.

Versuche, die Allo-desoxybenzoin-*o*-carbonsäure mit Diazo-methan oder Dimethylsulfat zu verestern, ergaben nach der Aufarbeitung unverändertes Ausgangsmaterial.

#### Allo-brom-benzalphthalid.

0.5 g Allo-benzalphthalid wurden in Chloroform gelöst und 0.5 g Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, hinzugefügt. Nach eintägigem Stehen wurde das überschüssige Brom und die gebildete Bromwasserstoffsäure durch Ausschütteln mit schwefliger Säure und Wasser entfernt, worauf sich nach dem Einengen der Lösung reichlich weiße Krystalle abschieden. Ausbeute 0.4 g. Der Körper läßt sich aus Benzol oder Chloroform umkrystallisieren. Schmp. 211—214°.

0.1790 g Sbst.: 0.3906 g CO<sub>2</sub>, 0.0546 g H<sub>2</sub>O. — 0.2159 g Sbst.: 0.1334 g AgBr.

C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. C 59.80, H 2.99, Br 26.55. Gef. C 59.51, H 3.41, Br 26.30.

Einwirkung von  
Stickstofftrioxyd auf das Allo-benzalpthalid.

In eine benzolische Aufschlammung von 6 g Allo-benzalpthalid wurden 2 Stdn. nitrose Gase eingeleitet. Von der dunkelgrünen Lösung wurde nach 2-stdg. Stehen das Benzol abdestilliert und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 3 g. Die Verbindung bildet schwefelgelbe Krystalle, die durch Umkrystallisieren aus Benzol analysenrein erhalten wurden. Schmp. 206—210°.

0.1848 g Sbst.: 0.4588 g CO<sub>2</sub>, 0.0618 g H<sub>2</sub>O. — 0.2043 g Sbst.: 19.0 ccm N (18°, 741 mm). — 0.2077 g Sbst.: 19.0 ccm N (16°, 741 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 67.64, H 3.79, N 10.53. Gef. C 67.71, H 3.74, N 10.67, 10.54.

**498. H. Biltz und H. Klein:**  
**Abbau einiger Harnsäureglykol-äther durch Lauge.**

(Eingegangen am 29. Oktober 1925.)

Vor einigen Jahren war gefunden worden<sup>1)</sup>, daß sich eine Reihe von Harnsäureglykol-äthern durch kochendes Wasser zu den entsprechenden Allantoinen abbauen läßt. So entsteht aus Harnsäureglykol-dimethyläther sein halbes Gewicht an Allantoin und aus den Glykol-dialkyläthern der im Folgenden aufgeführten alkylierten Harnsäuren in 30—50% Ausbeute die darunter verzeichneten Allantoine:

Methyl-harnsäuren:	1	7	1.3	7.9	1.7	Äthyl-harnsäure:	7
Methyl-allantoine:	3	3	1.3	1.3	3.8	Äthyl-allantoin:	3

Allantoin-Bildung blieb dagegen aus bei den Harnsäureglykol-äthern mit Methyl in 3.7, 3.9, 1.3.7 und 1.3.7.9. Nun war nahe dem Abschlusse dieser Untersuchung beobachtet worden, daß sich Harnsäureglykol-dimethyläther durch Lösen in zimmerwarmer Kalilauge und alsbaldiges Ansäuern mit guter Ausbeute in Allantoin überführen läßt<sup>2)</sup>. Wir stellten uns die Aufgabe, dies aussichtsvoll erscheinende Verfahren auf die Glykoläther substituierter Harnsäuren anzuwenden und hofften, mit ihm auch die Glykoläther, die sich Wasser gegenüber als beständig erwiesen hatten, in Allantoine überzuführen, wodurch noch fehlende Allantoine hätten erhalten werden können. Das glückte aber nur bei der Tetramethyl-harnsäure, und auch da nur unter schlechter Ausbeute, während die anderen Glykoläther, die von uns untersucht wurden, weitergehende und neuartige Abbauten erfuhren. Allantoine werden durch Lösen in Lauge und darauf folgendes Ansäuern somit nur von den Glykoläthern der Harnsäure selbst und der ebenfalls symmetrischen, vollmethylierten Tetramethyl-harnsäure erhalten.

**1. Abbau des Tetramethyl-harnsäureglykol-dimethyläthers.**

Das Ausgangsmaterial wurde aus Kaffein über 8-Methoxy-kaffein und Tetramethyl-harnsäure<sup>3)</sup> hergestellt. Es wurde durch verdünnte Lauge bei Zimmertemperatur nicht angegriffen; konz. Laugen spalteten, namentlich beim Erwärmen, Methylamin ab, wobei mehrfach beim Auf-

<sup>1)</sup> H. Biltz und F. Max, B. 54, 2451 [1921].

<sup>2)</sup> l. c., S. 2475.

<sup>3)</sup> H. Biltz und K. Strufe, A. 413, 200 [1916].