

Eine solche Entfernung von Verunreinigungen aus dem Diketon ist auch erforderlich, um es der Reformatskyschen Umsetzung zugänglich zu machen. In reinem Zustand reagiert es lebhaft. Das Zink verschwindet fast vollständig, und wenn man die Reaktionsmasse in der üblichen Weise aufarbeitet, erhält man in nahezu der berechneten Menge ein nicht kristallisierendes, gelbes Öl, das unter 0.1 mm um 240° siedet, und zwar noch nicht völlig analysenrein ist, dessen Zusammensetzung aber keinen Zweifel läßt, daß es in der erwarteten und erwünschten Weise durch Ersatz der zwei Keton-Sauerstoffatome durch die zwei Reste $>CH.CO_2C_2H_5$ (mit eventuell nachfolgender Verschiebung der Doppelbindungen) entstanden ist.

0.1135 g Sbst.: 0.3110 g CO_2 , 0.0665 g H_2O .

$C_{21}H_{24}O_4$. Ber. C 74.10, H 7.06. Gef. C 74.73, H 6.51.

Es wird den wichtigen Ausgangspunkt für den eingangs angedeuteten Ausbau des Gebietes der Benzo-polymethylen-Verbindungen bilden.

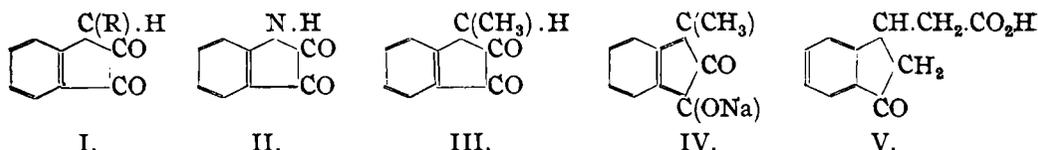
272. Julius v. Braun und Friedrich Fischer: 1,2-Diketo-3-essigsäure-hydrinden, ein weiteres Kohlenstoff-Analogen des Isatins.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 18. Mai 1931.)

Vor einer Reihe von Jahren¹⁾ hat der eine von uns gemeinsam mit G. Kirschbaum, von der Annahme ausgehend, daß Verbindungen vom Typus I in Anbetracht ihrer dem Isatin (II) ganz analogen Bauart, sich in vielen Seiten ihres Verhaltens als Analoga des Isatins erweisen müßten, die Methylverbindung III synthetisiert, und konnte in der Tat zeigen, daß sie — ganz wie Isatin — die Indophenin-Reaktion zeigt und sich in kaltem Alkali mit ähnlich blau-violetter Farbe löst, die aller Wahrscheinlichkeit nach durch *ortho*-chinoide Struktur (IV) des Alkalisalzes²⁾ bedingt ist. Die schwache Seite der damaligen Untersuchung bestand darin, daß das flüssige Diketon III, wenn es auch durch eine Reihe einheitlicher wohldefinierter Derivate charakterisiert werden konnte, sich nicht in völlig reiner Form durch Destillation gewinnen ließ, und gelegentliche im Laufe der späteren Jahre mit anderen Alkylresten an Stelle von CH_3 unternommene Versuche führten auch nicht zu einem besseren Ergebnis.

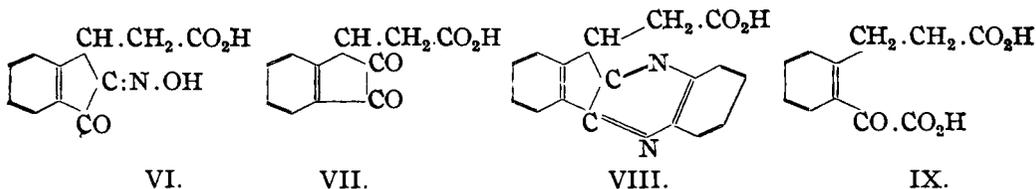
Die große Krystallisations-Freudigkeit der in der vorausgegangenen Abhandlung beschriebenen 1-Hydrindon-3-essigsäure (V) erweckte in uns die Hoffnung, daß ein Ersatz von CH_3 in III durch $-CH_2.CO_2H$ vielleicht die exakte Durchführung der früheren Beobachtungen mit reinem, krystallisiertem Material gestatten würde, und diese Hoffnung ging erfreulicherweise ganz in Erfüllung.



¹⁾ B. 46, 3041 [1913].

²⁾ vergl. Meyer-Jacobson, Bd. IV, 3. Teil, S. 261.

Die Ketonsäure V läßt sich — über ihren Ester — leicht in die Isonitrosoverbindung VI verwandeln, und aus dieser kann man beim vor-



sichtigen Arbeiten die feste analysenreine Diketoverbindung VII gewinnen, die sich nun in ihrem Verhalten gegen Alkali und gegen Thiophen und Schwefelsäure in der Tat als völliges Analogon des Isatins erweist. Der Unterschied der beiden Stoffe besteht nur darin, daß der Ring in VII durch alkalische Hydrolyse weniger leicht als beim Isatin geöffnet wird, und daß das Ringsprengungsprodukt IX nicht geneigt ist, ihn, wenigstens ohne Zuhilfenahme extremer Bedingungen, wieder zu schließen.

Wir hoffen, daß es mit Hilfe des Thiophen-Umsetzungsproduktes von Diketo-hydrinden-essigsäure möglich sein wird, die immer noch strittige Frage nach der Konstitution des Indophenins der Lösung entgegenzuführen.

Beschreibung der Versuche.

Die Nitrosierung der 1-Keto-hydrindyl-3-essigsäure selber bietet der Löslichkeits-Verhältnisse wegen Schwierigkeiten. Wir haben sie daher mit dem Äthylester durchgeführt, der in der üblichen Weise mit Hilfe von Alkohol und HCl-Gas erhalten wurde. Er stellt ein farbloses, dickes Öl dar, welches unter 18 mm bei 200–202° siedet.

0.2268 g Sbst.: 0.5961 g CO₂, 0.1345 g H₂O.

C₁₃H₁₄O₃. Ber. C 71.53, H 6.47. Gef. C 71.70, H 6.63.

Wird der Ester im doppelten Volumen Alkohol gelöst, mit der gleichen Gewichtsmenge frisch destilliertem Amylnitrit versetzt, auf –10° abgekühlt und mit konz. Salzsäure (1/5 der Menge des Esters) versetzt, so bleibt die Flüssigkeit klar. Man läßt sie 1/4 Stde. in Eis stehen, nimmt sie dann heraus, wobei die Temperatur langsam bis auf 50° steigt und eine gelbe Farbe auftritt, läßt wieder auf Zimmer-Temperatur abkühlen und erwärmt schließlich noch 10 Min. auf 45–50°. Nach dem Abkühlen fällt Wasser die Isonitrosoverbindung (VI, CO₂H = CO₂R) als gelbes Öl aus, das nach dem Ausäthern, Trocknen über Natriumsulfat, Abäthern und Verreiben mit Petroläther krystallin erstarrt und sofort den scharfen Schmp. 132–133° zeigt. Dieser ändert sich nicht, wenn man die Verbindung aus Benzol-Petroläther umlöst. Die Ausbeute beträgt 70% d. Th.

0.2040 g Sbst.: 9.25 ccm N (21°, 764 mm). — C₁₃H₁₃O₄N. Ber. N 5.66. Gef. N 5.30.

Der Isonitroso-ester ist in reiner Form fast farblos und löst sich in Alkali mit gelbroter Farbe. Erwärmt man ihn auf dem Wasserbade einige Minuten mit der gleichen Menge konz. Kalilauge und säuert die gelbrote Lösung unter guter Kühlung an, so scheidet sich in der fast berechneten Menge die dem Ester entsprechende Isonitroso-säure (VI) als schwach gelb gefärbter Niederschlag ab, der sich sofort analysenrein erweist.

0.1751 g Sbst.: 0.3882 g CO₂, 0.0676 g H₂O. — 0.1709 g Sbst.: 9.95 ccm N (22°, 756 mm).

C₁₁H₉O₄N. Ber. C 60.25, H 4.14, N 6.39. Gef. C 60.46, H 4.32, N 6.43.

Die Verbindung zersetzt sich um 170° und löst sich in Alkali mit gelber Farbe. Schüttelt man die alkalische Lösung mit Benzoylchlorid und säuert an, so scheidet sich die Benzoylverbindung, die die C₆H₅.CO-Gruppe zweifellos in der N.OH-Gruppe trägt, als fast farbloser Niederschlag ab, der nach dem Auskochen mit Petroläther (zwecks Entfernung der Benzoesäure) bei 137° unt. Zers. schmilzt.

0.2842 g Sbst.: 11.35 ccm N (22°, 749 mm). — C₁₈H₁₃O₅N. Ber. N 4.34. Gef. N 4.55.

Das Keton-Sauerstoffatom in der Isonitroso-Verbindung läßt sich sowohl durch den Rest des Hydroxylamins als auch des Semicarbazids leicht ersetzen. Das der Verbindung VI entsprechende Dioxim scheidet sich in schwach essigsaurer Lösung nach einigen Stunden fest ab. Aus verd. Alkohol erhält man es als fast farbloses Krystallpulver, das sich beim Erhitzen allmählich dunkel färbt, ohne einen Schmelzpunkt zu zeigen.

0.0775 g Sbst.: 8.15 ccm N (19°, 744 mm). — C₁₁H₁₀O₄N₂. Ber. N 11.97. Gef. N 12.03.

Ihm ähnelt sehr das entsprechende Semicarbazon-oxim, das sich auch aus essigsaurer Lösung fest abscheidet, in Alkohol viel schwerer löslich ist und sich von 190° ab allmählich dunkel färbt und zersetzt.

0.0689 g Sbst.: 12.10 ccm N (23°, 755 mm). — C₁₂H₁₂O₄N₄. Ber. N 20.28. Gef. N 20.12.

Die Umformung der Isonitroso-säure zur 1.2-Diketo-hydrindyl-3-essigsäure (VII) führten wir, wie früher bei der 3-Methylverbindung nach der Vorschrift von Perkin, Roberts und Robinson³⁾ durch. Es wurden z. B. 8.8 g Isonitroso-säure in 35 g Formalin-Lösung suspendiert, 15 ccm konz. Salzsäure zugesetzt und in der Kälte solange geschüttelt, bis alles in Lösung gegangen war. Die klare, rötlich-gelbe Flüssigkeit wurde 1/4 Stde. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen, dann mit Wasser stark verdünnt und mit Äther erschöpfend ausgezogen. Nach dem Abäthern hinterblieb ein gelbes Öl, das nach dem Zerreiben mit Eisessig fest wurde, nach gutem Abpressen auf Ton bei 128–130° schmolz, schwach gelb gefärbt war und sich analysenrein erwies. Die Ausbeute betrug 4 g = 50% d. Th.

0.1544 g Sbst.: 0.3648 g CO₂, 0.0590 g H₂O.

C₁₁H₈O₄. Ber. C 64.68, H 3.95. Gef. C 64.44, H 4.27.

Die Diketo-hydrindyl-essigsäure löst sich leicht in Alkohol, weniger leicht in Wasser und ist auch in Äther schwer löslich. Versetzt man sie mit Alkali, so wird unter dem Einfluß des ersten Moleküls KOH die Flüssigkeit nur wenig gelblichrot gefärbt, wobei zweifellos nur eine Absättigung der Carboxylgruppe stattfindet. Der weitere Zusatz von Alkali hat das Auftreten einer tiefblauvioletten Farbe zur Folge, und die Erscheinung läßt sich titrimetrisch mit absoluter Schärfe verfolgen; die Farbe ist so intensiv, daß sie schon mit kleinsten Spuren der Diketosaure in deutlichster Weise auftritt. Die blauen alkalischen Lösungen, in welchen, wie in der Einleitung erwähnt, mit größter Wahrscheinlichkeit die *ortho*-chinoide Gruppierung (entsprechend IV) vorliegt, sind verhältnismäßig beständig und entfärben sich erst nach stundenlangem Stehen. Wird eine solche entfärbte bzw. schwach bräunlich gefärbte Lösung mit Äther überschichtet und mit verd. Schwefelsäure ver-

³⁾ Journ. chem. Soc. London 101, 232 [1912].

setzt, so scheidet sich ein weißer Niederschlag ab, der nur zum geringen Teil in den Äther geht. Die Verbindung läßt sich aus Alkohol-Petroläther in farblosen, verfilzten Nadeln erhalten, die von 230° ab anfangen, sich unt. Zers. zu färben, um 1 Mol. Wasser reicher als die Ausgangs-Diketo-säure sind und zweifellos durch Sprengung des Diketo-hydrinden-Ringes (IX) zustande kommen.

2.248 mg Sbst.: 4.875 mg CO₂, 0.910 mg H₂O.

C₁₁H₁₀O₆. Ber. C 59.44, H 4.54. Gef. C 59.14, H 4.48.

Die Verbindung ist völlig haltbar und wandelt sich nicht in VII zurück.

Die in dem Verhalten gegen Alkali zutage tretende Analogie mit dem Isatin äußert sich bei der Diketo-hydrindyl-essigsäure auch in dem Verhalten gegenüber Thiophen und Schwefelsäure: die Indophenin-Reaktion tritt mit der gleichen Intensität und einer kaum vom Isatin verschiedenen Farbnuance ein. Durch das Verhalten gegen Phenyl-hydrazin und *o*-Phenylen-diamin läßt sich die Gegenwart der zwei benachbarten Carbonylgruppen leicht zeigen. Das Osazon scheidet sich beim Stehen der Komponenten in alkohol. Lösung über Nacht fest ab und wird aus Methanol als rötlichgelbes krystallines Pulver vom Schmp. 184° gewonnen.

0.1171 g Sbst.: 14.40 ccm N (18°, 748 mm).

C₂₃H₂₀O₂N₄. Ber. N 14.58. Gef. N 14.38.

Das Chinoxalin-Derivat (VIII) wurde durch Zusammenbringen der Komponenten in konz. alkohol. Lösung, kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade und Stehenlassen bei Raum-Temperatur als farbloses, weißes Pulver, das sich allmählich abschied, gewonnen. Die Verbindung löst sich in Alkali farblos auf, wird von Wasser kaum, von Alkohol schwer aufgenommen und zeigt nach der Reinigung den Schmp. 198–200° unt. Zers.

0.1674 g Sbst.: 14.47 ccm N (22°, 750 mm).

C₁₇H₁₃O₂N₂. Ber. N 10.15. Gef. N 9.87.

273. Julius Schmidt und Walter Hinderer; 2.7-Diaminofluoren als Reagens auf Zink, Cadmium und Kupfer.

(Eingegangen am 18. Mai 1931.)

Gelegentlich einer eingehenden Untersuchung des 2.7-Diaminofluorens haben wir u. a. festgestellt, daß dasselbe ein brauchbares Reagens zum Nachweis von Zink, Cadmium und Kupfer ist. Es liefert mit den Chloriden dieser Metalle sehr schwer lösliche Komplexsalze und ist vom technischen Fluoren aus über die Nitroverbindung verhältnismäßig leicht zugänglich, so daß es als Reagens in manchen Fällen gute Dienste leisten dürfte¹⁾.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des 2.7-Dinitrofluorens: In 200 ccm eines Gemisches gleicher Raumteile Eisessig und roter rauchender Salpetersäure ($d = 1.52$) trägt man unter Schütteln in kleinen Portionen 10 g fein zerriebenes, technisches Fluoren ein. Durch Kühlen des Reaktionsgefäßes mit Wasser sorgt man dafür, daß die Temperatur der

¹⁾ Das Reagens kann bezogen werden von Dr. W. Hinderer, Obereßlingen a. Neckar, Weiherstraße 21.