

84. Gustav Wanag: Über die Alkylierung von Bindon.

[Aus d. Synthet. Laborat. d. Universität Riga, Lettland.]

(Eingegangen am 21. Januar 1935.)

Von den Alkyl-bindonen ist bekannt das Methyl-bindon ($X = H$, $R = CH_3$), dargestellt von A. Hantzsch und J. Zortman¹⁾ durch Kondensation von Bindon ($X = H$, $R = H$) mit Methyl- C_6H_4 $\begin{array}{c} CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ C: C \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{array}$ C_6H_4 jodid in Methylalkohol bei Gegenwart von Natriummethylat. Aus 10 g Bindon gewannen die Verfasser 3 g Methyl-bindon und erhielten etwa 2 g unverändertes Bindon zurück; auch nach vielen Variationen dieser Methode konnte ich die Ausbeute nicht erhöhen. Verwendet man aber als Kondensationsmittel Kaliumcarbonat²⁾, so kann man leicht alles Bindon ausnutzen und die Ausbeuten an reinem Methyl-bindon auf über 80% d. Th. steigern. Als Nebenprodukte wurden beobachtet: Iso-bindon²⁾, Tribenzoylen-benzol (Truxenchinon) und ein braungelber Stoff, welcher in wäßrigen Alkalien unlöslich ist; in Natriummethylat löst er sich mit blauer Farbe und ist vermutlich Dimethyl-bindon, da bei weiterer Alkylierung von reinem Methyl-bindon mit Methyljodid und Kaliumcarbonat eine Verbindung mit ähnlichen Eigenschaften entsteht; entsprechende Versuche sind im Gange.

Die Alkylierung von Bindon mit Äthyljodid in Äthylalkohol vollzieht sich ebenso leicht und vollständig, wie mit Methyljodid und gibt in guter Ausbeute Äthyl-bindon ($X = H$, $R = C_2H_5$). Die Alkylierung mit *n*-Propyljodid vollzieht sich langsamer, läßt jedoch alles Bindon ausnutzen und gibt in befriedigender Ausbeute *n*-Propyl-bindon ($X = H$, $R = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2$). Auch bei der Alkylierung mit Isoamyljodid kann man alles Bindon ausnutzen und Isoamyl-bindon ($X = H$, $R = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$) erhalten. Die Ausbeuten in den beiden letzteren Fällen sind geringer, da infolge des längeren Kochens sich mehr Nebenprodukte bilden und ein Teil des Bindons (oder Alkyl-bindons) sich merklich zersetzt, da in dem Filtrat nach der Abscheidung des Isoamyl-bindons Phthalsäure nachweisbar ist. Die Alkylierung mit Benzylchlorid und Allyljodid geht glatt vor sich und gibt in guter Ausbeute Benzyl- und Allyl-bindon.

Die erhaltenen Resultate weichen von den Ergebnissen, welche andere Autoren bei der Alkylierung von Keto-Enolen erhalten haben, etwas ab. So hat Adolf Sonn³⁾ in völligem Einklang mit den Ergebnissen anderer Autoren gefunden, daß bei der Einwirkung von Alkylhalogeniden auf Dihydro-resorcine bei Gegenwart von Alkali nur die Methyl-, Benzyl- und Allyl-Gruppen sich leicht einführen lassen, während Äthyljodid und seine Homologen in geringem Umfang in dieser Weise reagieren. Ähnliche Verhältnisse sind auch bei den Ketimid-Enamin-Tautomeren anzutreffen, und zwar in der Reihe der Phenyl-pyrazolone⁴⁾.

Alle Alkyl-bindone sind gelbe, krystallinische Substanzen, welche in wäßrigen Alkalien sich leichter oder schwerer lösen und rote oder braunrote Lösungen geben. Die Enol-Form der Alkyl-bindone ist etwas beständiger als die des Bindons, da beim Ansäuern der alkalischen Lösungen sich häufig das entsprechende Alkyl-bindon als braunes, öliges oder harziges Produkt abscheidet, welches dann bei längerem Stehen in saurer Flüssigkeit in gelbe

¹⁾ A. **392**, 322 [1912].

²⁾ B. **65**, 1865 [1932].

³⁾ G. Wanag, B. **66**, 1678 [1933].

⁴⁾ A. Sonn u. W. Litten, B. **66**, 1582 [1933].

Flocken zerfällt. Die Schmelzpunkte der Alkyl-bindone sind niedriger, als die des Bindons.

Da bei der Alkylierung von Bindon immer auch Iso-bindon entsteht²⁾, so kann man bei dieser Reaktion gewöhnliches iso-bindon-haltiges Bindon benutzen, weil die Beseitigung des Iso-bindons aus dem Ausgangsmaterial unnütz wäre.

Die Alkyl-bindone besitzen noch ein bewegliches Wasserstoffatom ($X = H$, $R = \text{Alkyl}$), welches leicht durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzbar ist. So kann man die Alkyl-bindone leicht halogenieren, acetylieren, nitrieren usw. Einige solche Derivate sind dargestellt und im Versuchs-Teil näher beschrieben. Sie sind sämtlich gelbe Produkte, die häufig gut krystallisieren und mit vielen Aminen charakteristische Färbungen geben, was zur Identifizierung dieser Verbindungs-Klassen dienen kann und demnächst weiter untersucht werden soll. Zur Charakterisierung der Alkyl-bindone erwiesen sich als sehr geeignet die leicht darstellbaren und gut krystallisierenden Nitroderivate ($X = \text{NO}_2$, $R = \text{Alkyl}$).

Beschreibung der Versuche.

Methyl-bindon ($X = H$, $R = \text{CH}_3$).

20 g Bindon, 200 ccm Methylalkohol, 20 g Methyljodid und 10 g Kaliumcarbonat kocht man auf dem Wasserbade unter Rückfluß, bis die Reaktion auf Bindon verschwunden ist (etwa 0.5 ccm Reaktionsflüssigkeit vermischt man mit 3—5 ccm Eisessig, gibt ein Tröpfchen Anilin zu und erwärmt; bei Gegenwart von Bindon färbt sich die Flüssigkeit blau). Dauer der Reaktion etwa 6 Stdn. Nach Absaugen bleibt auf dem Filter grünes Kalium-iso-bindonat, häufig mit etwas Truxenchinon vermischt. Das methylalkoholische Filtrat wird stark mit Wasser verdünnt und am anderen Tage abgesaugt. Auf dem Filter verbleibt in kleiner Menge eine braungelbe Substanz (Dimethyl-bindon?). Das Filtrat wird mit Salzsäure stark angesäuert und unter Schütteln einige Zeit sich selbst überlassen, bis die anfangs ausgeschiedene, braune, harzige Masse in gelbe Flocken zerfallen ist. Dann wird abgesaugt und aus Eisessig (oder viel Alkohol) umkrystallisiert. Gelbe oder grünlich-gelbe, feine Nadeln, Schmp. 174° . Ausbeute etwa 15 g. Nach dem Verdünnen des Filtrats mit Wasser kann man den Rest des Methyl-bindons ausscheiden und nach dem Krystallisieren noch einige Gramm reines Produkt gewinnen.

0.1330 g Sbst.: 0.3850 g CO_2 , 0.0510 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (288.1). Ber. C 79.14, H 4.20. Gef. C 78.95, H 4.29.

Das Methyl-bindon verschiedener Darstellungsweisen besitzt fast den gleichen Schmelzpunkt, zeigt jedoch Unterschiede in der Färbung: einige Produkte waren grünlichgelb in völliger Übereinstimmung mit dem von A. Hantzsch und J. Zortman¹⁾ beschriebenen Methyl-bindon, andere von braungelber oder reingelber Färbung. Deshalb wurde versucht, Methyl-bindon weiter zu reinigen, was auch Erfolg hatte.

2.8 g Methyl-bindon (grünlich-gelb, Schmp. 174°) übergießt man mit 30 ccm Wasser, fügt 1 g Kaliumcarbonat zu und kocht einige Minuten, dann fügt man noch 10 ccm Wasser zu, kocht kurze Zeit, saugt ab und wäscht mit 30 ccm Wasser aus. Auf dem Filter bleibt ein kleiner, gelblichgrüner Rückstand, der sich beim Auskochen mit 1-proz. Kaliumcarbonat zum Teil

mit grüner Farbe löst, also Iso-bindon ist. Der nach dieser Operation noch verbleibende Rückstand löst sich nicht in Wasser oder Alkohol, wohl aber in Benzylacetat mit blauvioletter Farbe, und nach dem Erkalten scheiden sich charakteristische Krystalle des *trans*-Bis-bindonylens aus. Dieser Rückstand ist also wahrscheinlich *cis*-Bis-bindonylen⁵⁾. Da die Mengen desselben sehr klein waren, war seine nähere Identifizierung nicht möglich. Die Lösung des Methyl-bindons in Kaliumcarbonat wird nach einigem Stehen abgesaugt, angesäuert und der Niederschlag aus Eisessig umkrystallisiert. Reingelbes Produkt, Schmp. 176°. Ausbeute 2 g.

0.1247 g Sbst.: 0.3610 g CO₂, 0.0479 g H₂O.

C₁₉H₁₂O₃. Ber. C 79.14, H 4.20. Gef. C 78.95, H 4.30.

In konz. Schwefelsäure löst sich Methyl-bindon mit gelber Farbe. Mit Anilin und anderen primären aromatischen Aminen, sowie mit Diphenylamin in Eisessig gibt Methyl-bindon eine grüne Färbung.

Brom-methyl-bindon (X = Br, R = CH₃).

12 g Methyl-bindon löst man in 150 ccm Chloroform, fügt 5 ccm Brom zu und kocht auf dem Wasserbade unter Rückfluß, bis die Entwicklung von Bromwasserstoff beendet ist (etwa 3 Stdn.). Dann destilliert man alles Chloroform auf dem Wasserbade ab und krystallisiert den Rückstand aus Eisessig (etwa 400 ccm) um. Gelbes, krystallinisches Pulver, Schmp. 183 bis 184°. Unter der Einwirkung des Lichtes färbt es sich braun. Ausbeute 14 g. Destilliert man das Filtrat bis zu 50 ccm ab, so gewinnt man noch 1 g eines etwas dunkleren Produktes, in größeren Krystallen, aber mit etwas niedrigerem Schmp. (179°).

0.1480 g Sbst. (Schmp. 183—184°): 0.0762 g AgBr.

C₁₉H₁₁O₃Br. Ber. Br 21.77. Gef. Br. 21.91.

Kaliumcarbonat und verd. Natronlauge sind in der Kälte ohne Einwirkung auf Brom-methyl-bindon; beim Erwärmen färbt sich die Lösung gelb, dann rotbraun. In Natriummethylat löst sich Brom-methyl-bindon leicht mit rotbrauner Farbe, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Mit Dimethyl-anilin und anderen Dialkyl-anilinen in Eisessig gibt Brom-methyl-bindon grüne Färbungen.

Chlor-[chlor-methyl]-bindon (X = Cl, R = CH₂Cl).

Man löst 5 g Methyl-bindon in 50 ccm Chloroform und leitet beim Erwärmen auf dem Wasserbade unter Rückfluß 2 Stdn. trocknes Chlor durch die Lösung. Dann destilliert man das Chloroform vollständig ab und krystallisiert die zurückbleibende, sehr zähe Masse aus wenig Alkohol um. Gelbe Krystalle, Schmp. 152°. Ausbeute 4 g.

0.1518, 0.1582 g Sbst.: 0.1214, 0.1279 g AgCl.

C₁₉H₁₀O₃Cl₂ (357). Ber. Cl 19.83. Gef. Cl 19.79, 19.89.

Chlor-[chlor-methyl]-bindon ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit oranger Farbe. Gegen Natriumhydroxyd in der Kälte ist es beständig, beim Erwärmen färbt sich die Lösung allmählich rot. Daß die Chloratome nicht im Benzolkern haften, zeigt sich

⁵⁾ G. Wanag, A. 510, 284 [1934].

daran, daß bei Behandlung mit Natrium-amalgam und Wasser alles Chlor leicht abspaltbar ist (gef. 19.23% Cl, statt theoret. 19.83%).

Acetyl-methyl-bindon ($X = CH_3.CO$, $R = CH_3$).

4 g Methyl-bindon und 12 g Essigsäure-anhydrid kocht man unter Rückfluß 4 Stdn., läßt etwas erkalten und gießt in viel Wasser. Nach Zerlegung des Anhydrids kocht man auf und saugt ab. So erhielt man 3.8 g bräunliches Rohprodukt. Nach Reinigung durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder Äthylalkohol: feine, gelbe Krystalle (2 g). Schmp. 219—220°.

0.1624 g Sbst.: 0.4540 g CO_2 , 0.0668 g H_2O .

$C_{21}H_{14}O_4$ (330.1). Ber. C 76.34, H 4.27. Gef. C 76.24, H 4.42.

In wäßriger Natronlauge löst sich Acetyl-methyl-bindon beim Kochen langsam mit braungelber Farbe auf, rascher in Natriummethylat. Mit Aminen in Eisessig gibt Acetyl-methyl-bindon keine Färbungen.

Nitro-methyl-bindon ($X = NO_2$, $R = CH_3$).

5 g Methyl-bindon löst man in 30 ccm Eisessig und zur heißen Lösung gibt man 9 ccm rauchende Salpetersäure. Nach Erkalten krystallisiert gelbes Nitro-methyl-bindon aus. Nach dem Umlösen aus Eisessig Schmp. 220°. Ausbeute 3 g.

5.04, 6.00 mg Sbst.: 0.184 (21°, 760 mm), 0.220 (17°, 760 mm) ccm N.

$C_{18}H_{11}O_5N$ (333.1). Ber. N 4.21. Gef. N 4.25, 4.32.

In konz. Schwefelsäure löst sich Nitro-methyl-bindon mit orangegelber Farbe, in wäßrigem Natriumhydroxyd mit roter Farbe.

Äthyl-bindon ($X = H$, $R = C_2H_5$).

Dargestellt genau wie Methyl-bindon aus 10 g Bindon, 100 ccm Äthylalkohol, 10 g Äthyljodid und 5 g Kaliumcarbonat. Dauer der Reaktion etwa 10 Stdn. Beim Verdünnen des Filtrats mit Wasser fällt auch hier in kleiner Menge eine braungelbe Substanz aus, die in Natriummethylat mit blauer Farbe löslich ist (Diäthyl-bindon?). Äthyl-bindon wird durch Krystallisation aus Äthylalkohol gereinigt. Gelbes, krystallinisches Pulver, Schmp. 166°. Besitzt das Äthyl-bindon nicht den richtigen Schmelzpunkt oder ist es grünlich gefärbt, so kann man es durch Lösen in Kaliumcarbonat, genau wie Methyl-bindon, reinigen.

5.06, 5.52 mg Sbst.: 14.66, 16.06 mg CO_2 , 2.28, 2.39 mg H_2O .

$C_{20}H_{14}O_3$ (302.1). Ber. C 79.44, H 4.67. Gef. C 79.02, 79.35, H 5.04, 4.85.

In konz. Schwefelsäure löst sich Äthyl-bindon mit gelber Farbe. Im Gegensatz zum Methyl-bindon gibt Äthyl-bindon mit Anilin und anderen Aminen in Eisessig keine Färbung.

Brom-äthyl-bindon ($X = Br$, $R = C_2H_5$).

Dargestellt wie Brom-methyl-bindon aus 3 g Äthyl-bindon, 20 ccm Chloroform und 1 ccm Brom. Erwärmungs-Dauer etwa 2 Stdn. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig Schmp. 177°. Ausbeute 2.7 g. Gegen Kaliumcarbonat und Natriumhydroxyd verhält es sich wie Brom-methyl-bindon, doch treten die Reaktionen etwas träger ein.

0.1400, 0.1400 g Sbst.: 0.0686, 0.0698 g AgBr.

$C_{20}H_{13}O_3Br$ (381). Ber. 20.98. Gef. Br 20.84, 21.21.

Nitro-äthyl-bindon ($X = \text{NO}_2$; $R = \text{C}_2\text{H}_5$).

Dargestellt wie Nitro-methyl-bindon. Reinigung durch Umlösen aus Eisessig oder Alkohol. Gelbe, sechsseitige Tafeln. Schmp. 191° . In seinen Eigenschaften gleicht es dem Nitro-methyl-bindon, nur ist es in verschiedenen Lösungsmitteln viel leichter löslich als jenes.

5.10 mg Sbst.: 0.181 ccm N (21° , 758 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}$ (347.1). Ber. N 4.04. Gef. N 4.12.

Propyl-bindon ($X = \text{H}$, $R = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2$).

Dargestellt wie Methyl-bindon aus 20 g Bindon, 200 ccm Äthylalkohol, 20 g *n*-Propyljodid und 10 g Kaliumcarbonat. Dauer der Reaktion etwa 30 Stdn. Schmp. (nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig) 169° . Ausbeute 8 g.

5.60 mg Sbst.: 16.34 mg CO_2 , 2.56 mg H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (316.1). Ber. C 79.71, H 5.10. Gef. C 79.58, H 5.12.

Nitro-*n*-propyl-bindon ($X = \text{NO}_2$; $R = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2$).

Dargestellt wie Nitro-methyl-bindon. Schmp. $184\text{--}185^\circ$ (aus Eisessig).

5.56 mg Sbst.: 0.191 ccm N (20° , 764 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$ (361.1). Ber. N 3.88. Gef. N 4.02.

Isoamyl-bindon ($X = \text{H}$; $R = (\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2$).

Dargestellt wie Methyl-bindon aus 10 g Bindon, 10 g. Isoamyljodid (E. Merck, Sdp. $140\text{--}148^\circ$), 5 g Kaliumcarbonat und 150 ccm Äthylalkohol. Dauer der Reaktion etwa 30 Stdn. Schmp. 151° (aus Eisessig). Ausbeute 4.5 g.

5.24 mg Sbst.: 15.46 mg CO_2 , 2.78 mg H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (344.2). Ber. C 80.19, H 5.86. Gef. C 80.47, H 5.94.

Nitro-isoamyl-bindon ($X = \text{NO}_2$, $R = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2$).

Zu der siedenden Lösung von 1 g Isoamyl-bindon in 5 ccm Eisessig gibt man auf einmal eine Mischung von 2 ccm rauchender Salpetersäure und 2 ccm Eisessig hinzu. Die nach Erkalten ausgeschiedenen Krystalle reinigt man durch Umlösen aus Eisessig. Gelbe Schuppen. Schmp. $177\text{--}178^\circ$.

5.26 mg Sbst.: 0.151 ccm N (14° , 762 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$ (389.2). Ber. N 3.60. Gef. N 3.42.

Allyl-bindon ($X = \text{H}$; $R = \text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2$).

Dargestellt wie Methyl-bindon aus 15 g Bindon, 15 g Allyljodid, 10 g Kaliumcarbonat und 150 ccm Äthylalkohol. Dauer der Reaktion etwa 7 Stdn. Beim Absaugen nach Verdünnen mit Wasser verbleibt auf dem Filter in größerer Menge ein dunkelgrünlicher, harziger Rückstand (A). Das Filtrat wird in üblicher Weise verarbeitet und gibt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig oder Äthylalkohol 5.5 g Allyl-bindon. Lange, schmale, gelbe Stäbchen. Schmp. 162° .

5.40, 5.50 mg Sbst.: 15.82, 16.14 mg CO_2 , 1.96, 2.10 mg H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (314.1). Ber. C 80.23, H 4.49. Gef. C 79.90, 80.03, H 4.06, 4.27.

In konz. Schwefelsäure löst sich Allyl-bindon mit dunkelgrüner Farbe; nach Verdünnen mit Wasser entsteht ein roter Niederschlag, der in Natronlauge beim Erwärmen mit rosa Farbe löslich ist. Der Rückstand A wird mehrmals mit Alkohol digeriert, schließlich abgesaugt und gut mit Alkohol ausgewaschen; hierbei bleiben 2.5 g eines gelben Pulvers zurück. Zur Reinigung wird aus wenig Äthylalkohol krystallisiert. Schmp. dieses, wohl als Diallyl-bindon ($X = R = \text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2$) anzusprechenden Produktes 114—115°.

3.90, 5.40 mg Sbst.: 11.60, 16.02 mg CO_2 , 1.74, 2.54 mg H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (354.1). Ber. C 81.32, H 5.12. Gef. C 81.12, 80.91, H 4.99, 5.26.

In konz. Schwefelsäure löst sich Diallyl-bindon mit gelber Farbe; beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein gelber Niederschlag. Von Diallyl-bindon in Eisessig wird Brom momentan entfärbt. In Natriummethylat löst es sich auf und gibt einen orangegelben Niederschlag; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine gelbe Lösung.

Die Alkylierung des Bindons kann man auch mit Allylbromid ausführen, die Reaktion verläuft jedoch langsamer (etwa 20 Stdn.). Auch die Alkylierung mit Allyljodid in Toluol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat gab befriedigende Resultate (Dauer der Reaktion etwa 12 Stdn.).

In vielen Eigenschaften weicht das Allyl-bindon von den anderen Alkyl-bindonen ab. Beim Nitrieren in der üblichen Weise entsteht eine Verbindung, die nach den Ergebnissen der Analyse ein Trinitroprodukt zu sein scheint (vergl. weiter unten). Bei der Reduktion des Nitroproduktes resultiert eine Substanz, welche die Eigenschaften eines aromatischen Amins zeigt, so daß einige Nitrogruppen in den Benzolkern des Bindons eingetreten sind. Da bisher keine Bindon-Derivate mit Substituenten im Benzolkern bekannt sind, ist diese Erscheinung nicht ohne Interesse und soll näher untersucht werden.

Tribrom-allyl-bindon ($X = \text{Br}$, $R = \text{CH}_2\text{Br}.\text{CHBr}.\text{CH}_2$).

Dargestellt wie Brom-methyl-bindon aus 5 g Allyl-bindon, 75 ccm Chloroform und 7 ccm Brom. Nach Abdestillieren des Chloroforms kocht man mit 20 ccm Äthylalkohol auf und saugt ab. Der Rückstand wird aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Gelbes, undeutlich krystallinisches Pulver, Schmp. 82°. Sehr leicht löslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig, Aceton und vielen anderen Lösungsmitteln. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe.

0.1454 g Sbst.: 0.1460 g AgBr.

$\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Br}_3$ (552.9). Ber. Br 43.36. Gef. Br 42.73.

Trinitro-allyl-bindon (?).

1.5 g Allyl-bindon wird heiß gelöst in 5 ccm Eisessig und eine Mischung von 2 ccm rauchender Salpetersäure mit 2 ccm Eisessig zugegeben. Es entweichen kleine Mengen von Stickstoffoxyden. Nach dem Erkalten scheidet sich ein gelber Niederschlag ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol (undeutlich krystallinische oder amorphe Flocken) oder Eisessig (feine, lange Nadeln) Schmp. 164°. In konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.

4.54, 4.70 mg Sbst.: 0.349 (21°, 761 mm), 0.361 (20°, 764 mm) ccm N.

$\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{O}_9\text{N}_3$. Ber. N 9.36. Gef. N 8.93, 8.98.

Gibt man zu der Lösung von 1 g Allyl-bindon in 20 ccm Eisessig bei 70° eine Mischung von 4 ccm Eisessig und 1 ccm rauchender Salpetersäure hinzu und läßt stehen, so fällt beim Verdünnen mit Wasser ein gelbes Produkt aus, das in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich ist, von fast allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht aufgenommen wird und bisher nicht krystallinisch erhalten werden konnte.

Benzyl-bindon (X = H; R = C₆H₅.CH₂).

Dargestellt wie Methyl-bindon aus 10 g Bindon, 8 g Benzylchlorid, 10 g Kaliumcarbonat und 200 ccm Äthylalkohol. Dauer der Reaktion etwa 6 Stdn. Reinigung durch 1- oder 2-maliges Umlösen aus Eisessig. Gelbe Krystalle, Schmp. 178°. Ausbeute 8 g. Die Reinigung mit Kaliumcarbonat ist hier schwer ausführbar, da das Auflösen des Benzyl-bindons sich sehr langsam und unvollständig vollzieht. In seinen Eigenschaften stimmt unser Benzyl-bindon mit dem schon von D. Radulescu und M. Jonescu⁶⁾ bei der Benzylierung von Indandion als Nebenprodukt erhaltenen Produkt überein.

5.85 mg Sbst.: 17.65 mg CO₂, 2.26 mg H₂O.

C₂₂H₁₆O₃ (364.1). Ber. C 82.39, H 4.43. Gef. C 82.29, H 4.47.

Brom-benzyl-bindon (X = Br; R = C₆H₅.CH₂).

Dargestellt wie Brom-methyl-bindon aus 5 g Benzyl-bindon, 100 ccm Chloroform und 1 ccm Brom. Hellgelbe, glänzende Krystalle (aus Eisessig). Ausbeute 5 g. Bei Einwirkung des Lichtes färben sich die Krystalle dunkel.

0.1610 g Sbst.: 0.0695 g AgBr.

C₂₅H₁₅O₃Br (443). Ber. Br 18.04. Gef. Br 18.38.

Nitro-benzyl-bindon (X = NO₂, R = C₆H₅.CH₂).

Zu der heißen Lösung von 5 g Benzyl-bindon in 120 ccm Eisessig gibt man eine Mischung von 5 ccm rauchender Salpetersäure und 5 ccm Eisessig zu. Schmp. (nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig oder Alkohol) 194—195°. Ausbeute 4 g. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit orange-gelber, in Natronlauge mit violetter Farbe.

4.70 mg Sbst.: 0.127 ccm N (13°, 762 mm).

C₂₆H₁₅O₅N (409.1). Ber. N 3.42. Gef. N 3.24.

Hrn. Arnold Lode, der bei der Ausführung dieser Arbeit behilflich war, sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

⁶⁾ C. 1924, I 2250.