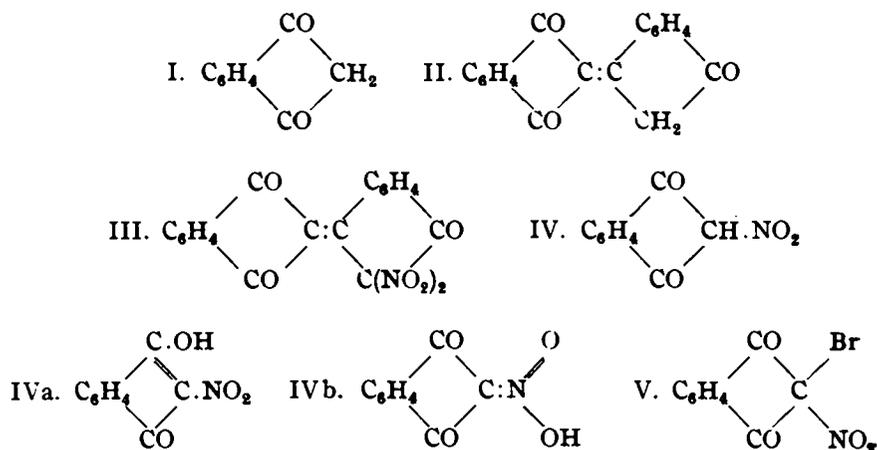


195. **Gustav Wanag:**
2-Nitro-indandion-(1.3) und seine Salze.

[Aus d. Synthet. Laborat. d. Universität Riga, Lettland.]
 (Eingegangen am 2. April 1936.)

α,γ -Diketo-hydrinden oder Indandion-(1.3) (I) ist eine ziemlich unbeständige Verbindung. Erhitzt man sie für sich, oder mit Wasser¹⁾ auf 100°, mit Säuren¹⁾ oder mit Alkalien, so verändert sie sich: aus 2 Mol. des Indandions spaltet sich 1 Mol. Wasser ab, und es entsteht Anhydro-bis-indandion oder Bindon (II). Auch in einigen Lösungsmitteln reagiert Indandion entweder nur als Bindon, oder als eine Mischung von Indandion und Bindon²⁾. Es ist klar, daß die Nitrierung einer solchen Verbindung nicht aussichtsreich ist. Die erwarteten Nitro-Produkte besitzen aber in mancher Hinsicht erhebliches Interesse.



Bindon, als ein beständigeres Produkt, ist schon nitriert worden. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Bindon in heißem Eisessig erhielten W. Wislicenus und H. Schlichenmaier³⁾ ein Dinitrobindon (III). Die Richtigkeit dieser Formel wird unter anderem dadurch bestätigt, daß bei der Spaltung des Dinitrobindons die Verfasser Dinitromethan erhielten. Nach derselben Methode habe ich auch eine Reihe von Bindon-Derivaten mit gutem Erfolg nitriert⁴⁾, und da ich schon früher gezeigt habe⁵⁾, daß Indandion in Eisessig beständig ist und auch beim Kochen sich nicht zum Bindon kondensiert, so habe ich versucht, ebenso auch Indandion zu nitrieren. Gibt man aber zu einer heißen Lösung von Indandion in Eisessig rauchende Salpetersäure, so tritt eine starke Reaktion unter Entwicklung von Stickstoffoxyden ein, und nach Ablauf der Reaktion ist in der Flüssigkeit nur Phthalsäure nachweisbar.

¹⁾ M. Ionescu, B. **60**, 1229 [1927], Fußnote 6.

²⁾ M. Ionescu, B. **60**, 1231 [1927], Fußnote 14.

³⁾ A. **460**, 278 [1928].

⁴⁾ G. Wanag, B. **68**, 408 [1935]; B. **69**, 189 [1936].

⁵⁾ G. Wanag, Latvijas Universitātes raksti. Acta Universitatis Latviensis, chem. Ser. **2**, 157 [1931].

Es ist klar, daß man die Nitrierung unter milderer Bedingungen durchführen muß.

Fügt man zu der kalten Lösung des Indandions in Eisessig mit Eisessig verdünnte rauchende Salpetersäure hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit sofort intensiv gelb. Sorgt man durch Kühlung mit Wasser dafür, daß die Temperatur nicht steigt, so entwickeln sich so gut wie keine Stickstoffoxyde, und nach einiger Zeit scheiden sich gelbe Krystalle aus. Beim Absaugen zerfallen die gelben Krystalle in ein blaßgelbes Pulver, das ein Mononitroindandion (IV) mit 2 Mol. Krystallwasser ist. Bei längerem Aufbewahren im Vakuum-Exsiccator oder bei schwachem Erhitzen verliert das Produkt das Krystallwasser, wobei es sich in ein intensiv gelbes Pulver umwandelt. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig oder Wasser nimmt es wieder 2 Mol. Wasser auf.

Um zu zeigen, daß die Nitrogruppe wirklich in dem Fünfring, nicht aber im Benzolkern sitzt, wurde versucht, Nitroindandion zu spalten, wobei man hier die Spaltung in Phthalsäure und Nitromethan erwarten kann. Verdünnte Laugen und Säuren wirken auf Nitroindandion nicht ein; übergießt man aber Nitroindandion mit konz. Natronlauge, so tritt starker Ammoniak-Geruch auf. Diese scheinbar unerwartete Tatsache findet ihre Erklärung darin, daß das entstehende Nitromethan unter der Einwirkung von Natriumhydroxyd weiter in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt, wie es H. Sh. Fry und J. F. Treon nachgewiesen haben⁶⁾. Nach Ansäuern der Flüssigkeit konnte man auch das zweite Spaltprodukt, die Phthalsäure, isolieren.

Auch durch Spaltung mit Schwefelsäure konnte nur Phthalsäure, nicht aber Nitromethan nachgewiesen werden. Schon Preibisch⁷⁾, Meyer und Locher⁸⁾, ferner Nef⁹⁾ haben gezeigt, daß Salzsäure Nitromethan in Kohlensäure und Ammoniak oder in Hydroxylamin und Kohlenoxyd spaltet, und in neuerer Zeit erhielt Melnikoff¹⁰⁾ bei der Behandlung des Nitromethans mit 70-proz. Schwefelsäure dieselben Spaltprodukte. Beim Übersättigen der Reaktionsflüssigkeit mit Natronlauge war auch in unserem Falle Ammoniak nachweisbar.

Also ist es uns gelungen, nur Phthalsäure und die Zersetzungsprodukte des Nitromethans zu erhalten. Die Tatsache aber, daß wir in guter Ausbeute Phthalsäure erhielten, nicht aber Nitro-phthalsäure, läßt keinen Zweifel mehr darüber bestehen, daß die Nitrogruppe in dem Fünfring sitzt. Somit ist die Richtigkeit der Struktur des Nitroindandions (IV) bestätigt.

Nitroindandion ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; auch in vielen anderen organischen Lösungsmitteln ist es löslich, in Äther löst es sich nicht auf. Die wäßrige Lösung zeigt stark saure Reaktion, macht lebhaft Kohlensäure aus Carbonaten frei und läßt sich scharf mit Lauge titrieren, verhält sich also wie eine starke Säure; die Messungen haben gezeigt, daß man es hier mit einer Säure von der Stärke der Salzsäure zu tun hat. Aus diesen Tatsachen folgt, daß Nitroindandion, wenigstens in Lösung,

⁶⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 52 [4], 827 [1933].

⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 7, 480 [1873], 8, 316 [1874].

⁸⁾ A. 180, 163 [1876].

⁹⁾ A. 280, 273 [1894].

¹⁰⁾ Journ. allgem. Chem. 4, 1061 [1934] (russ.).

nicht in der angeführten Nitro-keton-Form (IV) existiert, sondern in einer *aci*-Form: als Nitro-enol (IVa) oder als Keto-nitronsäure (IVb).

Trotz zahlreicher Arbeiten über die Nitro-ketone herrscht noch keine Klarheit über ihre Struktur. So, z. B., hält A. Hantzsch¹¹⁾ als die wahrscheinlichere die Keto-nitronsäure-Form, während K. H. Meyer¹²⁾ der Ansicht ist, daß die Nitrogruppe eine wesentlich geringere Enolisierungstendenz hat, als die Carbonylgruppe. Dieser Ansicht schließen sich in neuester Zeit auch Fr. Arndt und J. Rose an¹³⁾ unter dem Hinweis, daß die Doppelbindung der Nitrogruppe tatsächlich als Konjugationspartner auftritt. Die Frage nach der Struktur des *aci*-Nitro-indandions soll daher offen bleiben, bis mehr experimentelles Material über diese Stoffe vorliegt.

Nitro-indandion kann man mit dem Trinitromethan oder Nitroform $(\text{NO}_2)_3\text{CH}$ vergleichen, nur sind hier zwei Nitrogruppen durch den Phthaloyl-Rest ersetzt. Nitroform zählt man zu den Pseudo-halogenwasserstoffsäuren und die Trinitromethylgruppe, $(\text{NO}_2)_3\text{C}-$, ist ein Pseudo-halogen. Darum kann man erwarten, daß auch Nitro-indandion einige Eigenschaften der Halogenwasserstoffsäuren zeigen wird, und daß der Phthaloyl-nitro-methyl-Rest, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{NO}_2)- \end{array}$, ein neues Beispiel für Pseudo-halogene sein wird. In der Tat erwies sich diese Annahme als richtig.

Fügt man zu der wäßrigen Lösung des Nitro-indandions Bromwasser, so scheidet sich ein weißer Niederschlag des Brom-nitro-indandions (V) ab, welchen man in schönen weißen Krystallen erhalten kann. Beim Erhitzen mit Wasser zersetzt sich dieses unter Abspaltung von unterbromiger Säure. Beim Erhitzen mit Alkohol tritt der Geruch des Unterbromigsäure-esters auf; beim Erhitzen mit Alkohol und Olefinen findet anscheinend Anlagerung von Unterbromigsäure-ester an die Doppelbindung statt. Auf einige organische Verbindungen wirkt Brom-nitro-indandion bromierend ein. Alle diese Eigenschaften erinnern an Brom-trinitro-methan, $(\text{NO}_2)_3\text{CBr}$. In ätherischer Lösung reagiert Brom-nitro-indandion leicht mit Aminen, z. B. gibt es mit Anilin und Methyl-anilin, sowie auch mit Pyridin und einigen Alkaloiden krystallinische Niederschläge; mit Dimethyl-anilin aber entsteht ein Öl. Die Aufklärung der Zusammensetzung dieser Verbindungen ist im Gange.

Mehrfache Versuche, Nitro-indandion zu nitrosieren, acetylieren oder benzoyleieren, blieben erfolglos. Ich erkläre diese negativen Resultate dadurch, daß wenigstens in Lösung, die Nitro-Keton-Form (IV) garnicht existiert, sondern nur die *aci*-Form IVa oder IVb.

Die Salze des Nitro-indandions zeichnen sich durch sehr große Krystallisationsfähigkeit aus. Die Salze mit anorganischen Kationen sind in Wasser größtenteils leicht löslich, mit Ausnahme derjenigen von Silber, Blei und einwertigem Quecksilber (Nitro-indandion verhält sich hier also wie eine wahre Halogenwasserstoffsäure!). Sehr charakteristisch für Nitro-indandion ist aber das Ferrosalz, welches in Wasser schwer lösliche violett-schwarze Krystalle bildet. Dieses Salz kann somit zum Nachweis von Eisen dienen, wie auch zum Nachweis des Ferro-Ions bei Vorhandensein von Ferri-Ionen, sowie zum mikroskopischen Nachweis des zweiwertigen Eisens, da das Salz charakteristische, gut ausgebildete Krystalle gibt.

¹¹⁾ B. 40, 1526 [1907].

¹²⁾ B. 47, 2380 [1914].

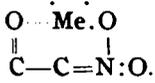
¹³⁾ Journ. chem. Soc. London 1935, 1.

Auch die Salze mit organischen Basen zeichnen sich größtenteils durch gute Krystallisationsfähigkeit aus; die Salze der aromatischen primären Amine sind dazu noch sehr schwer löslich, was an einigen Vorlesungsversuchen schön gezeigt werden kann:

In ein fast voll mit Wasser gefülltes Reagensglas gibt man ein Tröpfchen Anilin und schüttelt kräftig durch. Zu einem Teil der Lösung gibt man etwas Nitro-indandion-Lösung, zum anderen — vorher etwas Salzsäure und dann Nitro-indandion. Nach kurzer Zeit entsteht in beiden Fällen ein blaßgelber, krystallinischer Niederschlag. Mit Methyl-anilin und Dimethyl-anilin, auch in viel größerer Konzentration, entsteht kein Niederschlag.

Etwas *p*-Amino-biphenyl (oder Benzidin) übergießt man im Reagensglas mit Wasser, fügt einige Tropfen Salzsäure hinzu und kocht auf, bis alles gelöst ist. Dann gießt man alles aus, gibt ins Reagensglas einige ccm Wasser, schüttelt durch und fügt einige Tropfen der Nitro-indandion-Lösung hinzu. Nach kurzer Zeit entsteht auch hier ein blaßgelber, krystallinischer Niederschlag.

Auch die Salze mit aliphatischen Aminen krystallisieren gut; die am wenigsten löslichen sind auch hier die Salze der primären Amine; die Löslichkeit ist hier aber größer, als bei den aromatischen Aminen. Auch mit vielen anderen Amino-Verbindungen werden schön krystallisierende Salze erhalten, z. B. mit Glykokoll-ester, Schiffchen Basen usw. Die Salze besitzen größtenteils auch genügend scharfe Schmelzpunkte. Alle diese Ergebnisse zeigen, daß man Nitro-indandion mit Vorteil zum Isolieren und Charakterisieren organischer Basen benutzen kann, ähnlich wie Pikrinsäure, Pikrolonsäure oder Styphninsäure. Und es ist bemerkenswert, daß alle diese Verbindungen eine gemeinsame charakteristische Gruppe haben: $\text{HO} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{NO}_2$ oder $\text{O} : \text{C} \cdot \text{C} = \text{NOOH}$, welche leicht einen inneren Komplex bilden kann, z. B.



Einige Salze des Nitro-indandions sind lichtempfindlich; so färbt sich das Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsalz beim Stehenlassen grünlich, das Anilinsalz violett. In direktem Sonnenlicht ist die letztere Färbung schon nach kurzer Zeit bemerkbar.

Nitro-indandion gibt auch einige charakteristische Färbungen, die zum Nachweis einiger tertiärer Amine, Phenole, Pyrrole u. a. dienen können, wie später näher gezeigt wird.

Die Erforschung dieses interessanten Stoffes wird in mehreren Richtungen fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

2-Nitro-indandion-(1.3).

10 g Indandion-(1.3) löst man in 100 ccm Eisessig, fügt zur kalten Lösung allmählich eine Mischung von 10 ccm rauchender Salpetersäure und 30 ccm Eisessig hinzu und kühlt mit fließendem Wasser. Nach kurzem Aufbewahren unter Kühlung scheiden sich gelbe Krystalle des Nitro-indandions aus. Nach einigen Stunden saugt man ab, wäscht gut mit Eisessig und krystallisiert aus Eisessig um. Blaßgelbe, weiche Krystalle, Schmp. 113° unter starker Gasentwicklung. Ausbeute 12 g (78% d. Th.). Man kann das Nitro-indandion

auch durch Ausfällen der alkohol. Lösungen mit Äther reinigen, oder man krystallisiert es aus wenig Wasser um und erhält schöne große, gelbe, harte Krystalle.

5.04 (aus Eisessig), 5.34 (aus Alkohol + Äther), 5.78 (aus Wasser) mg Sbst.: 0.272 (21°, 766 mm), 0.276 (21°, 780 mm), 0.319 (20°, 755 mm) ccm N.

$C_9H_8O_4N + 2H_2O$ (227.1). Ber. N 6.17. Gef. N 6.33, 6.17, 6.38.

Ein Teil des Nitro-indandions wurde im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt, bis es alles Krystallwasser verloren und sich in ein intensiv gelbes Pulver umgewandelt hatte. Der andere Teil wurde im Schrank mäßig erwärmt (nicht über 50°). Schmp. des wasserfreien Produktes 110°. Es ist nicht gelungen es aus wasserfreien Lösungen umzukrystallisieren.

5.18, 4.84 mg Sbst.: 0.323 (19°, 754 mm), 0.314 (21°, 755 mm) ccm N.

$C_9H_8O_4N$ (191.0). Ber. N 7.33. Gef. N 7.24, 7.44.

Beim Umkrystallisieren aus Wasser oder Eisessig nimmt das Nitro-indandion wieder 2 Mol. Wasser auf. Die aus Wasser erhaltenen Krystalle sehen rötlich aus; beim Zerreiben geben aber auch sie ein rein gelbes Pulver, Schmp. 113°.

5.034 (aus Wasser), 5.434 (aus Eisessig) mg Sbst.: 0.274 (22°, 757 mm), 0.276 (15°, 762 mm) ccm N.

$C_9H_8O_4N + 2H_2O$ (227.1). Ber. N 6.17. Gef. N 6.28, 6.04.

Zur Titration wurde eine n_{10} -Lösung des Nitro-indandions (zuerst aus Eisessig und dann aus Wasser umkrystallisiert) bereitet. 10 ccm dieser Lösung benötigt. zu ihrer Neutralisierung (Phenolphthalein) 10 ccm n_{10} -Natronlauge.

Die p_H -Bestimmung ergab folgende Werte¹⁴⁾:

	Nitro-indandion	Salzsäure
n_{10}	1.19	1.08
n_{100}	2.02	2.02.

Spaltung des Nitro-indandions.

a) Durch Laugen: 2 g Nitro-indandion übergießt man mit 20 ccm Natronlauge (1:1) und kocht die Mischung 45 Min. Es entweicht Ammoniak. Dann verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser, säuert mit Salzsäure an und zieht mit Äther aus. Nach Verjagen des Äthers bleibt Phthalsäure zurück. Sie wird sublimiert; das Sublimat schmilzt bei 129°, gibt mit Phthalsäure-anhydrid keine Depression und zeigt die Fluorescein-Reaktion.

b) Durch Säuren: Übergießt man Nitro-indandion mit konz. Schwefelsäure, so findet unter Zischen eine starke Reaktion statt und Phthalsäure bedeckt die Wände des Gefäßes als weißes Sublimat. Verdünnt man mit dem gleichen Volum Wasser, so bekommt man eine völlig farblose Lösung, aus welcher sich nach kurzer Zeit Phthalsäure abscheidet. Die Flüssigkeit schüttelt man mit Äther aus und identifiziert die Phthalsäure wie zuvor. Ausbeute 87% d. Th. Übersättigt man die Lösung in Schwefelsäure mit Natronlauge, so tritt ein starker Geruch nach Ammoniak auf.

2-Brom-2-nitro-indandion-(1.3) (V).

Zur wäßrigen Lösung von Nitro-indandion gibt man Bromwasser im Überschuß zu, saugt nach kurzer Zeit den ausgeschiedenen weißen Nieder-

¹⁴⁾ Die p_H -Best. ist von Hrn. J. Hochberg ausgeführt. Ihm sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

schlag ab, wäscht ihn mit etwas Wasser, löst den Rückstand in Äther und trocknet mit Natriumsulfat. Nach Verdunsten des Äthers bleiben weiße Krystalle des Brom-nitro-indandions zurück. Schmp. 115—116° ohne Zers. An feuchter Luft färbt sich die Substanz rasch gelblich, da sie zum Teil das Brom unter Rückbildung des Nitro-indandions verliert.

6.220 mg Sbst.: 0.278 ccm N (21°, 758 mm). — 0.1976 g Sbst.: 0.1344 g AgBr.
 $C_9H_6O_4NBr$ (270.0). Ber. N 5.19, Br. 29.60. Gef. N 5.18, Br 29.04.

Salze des Nitro-indandions mit anorganischen Kationen.

NH_4 -Salz: Die wäßrige Lösung des Nitro-indandions wird mit Ammoniak übersättigt und zur Krystallisation eingedampft. Blaßgelbe Stäbchen, im Mikroskop Prismen, Schmp. 222°.

6.840 mg Sbst.: 0.786 ccm N (19°, 760 mm).
 $NH_4C_9H_6O_4N$ (208.1). Ber. N 13.46. Gef. N 13.43.

Die Löslichkeit des NH_4 -Salzes in Wasser ist ziemlich gering: 1-proz. Ammoniumchlorid-Lösung gibt mit Nitro-indandion-Lösung (5%) nach einigem Stehen noch einen kleinen Niederschlag.

Na-Salz: Dargestellt durch Neutralisation der Nitro-indandion-Lösung mit Natronlauge oder Natriumcarbonat. In Wasser leicht löslich; etwas löslich auch in heißem Alkohol, aus welchem es sich in schönen, glänzenden Schuppen abscheidet.

0.2742 g Sbst.: 0.0870 g Na_2SO_4 .
 $NaC_9H_6O_4N$ (213.0). Ber. Na 10.80. Gef. Na 10.27.

Auch beim Zusammengießen der alkohol. Lösungen von Natriumacetat und Nitro-indandion fällt reines Na-Salz des Nitro-indandions aus.

0.1840 g Sbst.: 0.0615 g Na_2SO_4 .
 $NaC_9H_6O_4N$ (213.0). Ber. Na 10.80. Gef. Na 10.82.

K-Salz: Dargestellt durch Neutralisation des Nitro-indandions mit Kaliumcarbonat. Zur Reinigung löst man es in wenig Wasser und fällt mit Alkohol aus.

0.2613 g Sbst.: 0.0982 g K_2SO_4 .
 $KC_9H_6O_4N$ (229.1). Ber. K 17.07. Gef. K 16.86.

Das K-Salz ist leicht löslich in Wasser; bei Vorhandensein von Kalium-Ionen nimmt aber die Löslichkeit sehr schnell ab, so daß, z. B., in überschüssiger 2-n. Kalilauge Nitro-indandion praktisch unlöslich ist. Auch in Alkohol ist das K-Salz fast unlöslich. Fügt man zu der wäßrigen Lösung des K-Salzes Alkohol hinzu, so fällt das Salz nicht sofort krystallinisch aus, aber die ganze Flüssigkeit erstarrt zu einer völlig durchsichtigen, gelblichen, gelatine-ähnlichen Masse, die in einigen Fällen mehrere Tage durchsichtig bleibt, sich dann nur allmählich trübt, wieder flüssig wird und das Kalium-Salz des Nitro-indandions ausscheidet. Dasselbe beobachtet man, wenn man das K-Salz aus alkoholischen Lösungen des Nitro-indandions und Kaliumacetat bereitet.

Die Ba-, Sr-, Ca- und Mg-Salze sind auch löslich. Die Löslichkeit nimmt in der angeführten Reihe zu. Fügt man z. B. zu einer *n*-Lösung dieser Salze Nitro-indandion hinzu, so gibt Ba'' sofort einen Niederschlag, Sr'' nach 5—10 Min., Ca'' nach 5 Stdn. und Mg'' gibt keinen Niederschlag; Ba'' gibt noch einen Niederschlag in $n/_{10}$ -Verdünnung nach 6 Stdn. und auch noch einen sehr kleinen in $n/_{50}$ nach 18 Stdn.

Ag-Salz: Aus Silbernitrat und Nitro-indandion in wäßriger oder alkohol. Lösung. n_{100} -Lösung des Silbernitrats gibt noch mit Nitro-indandion nach einigen Stdn. einen Niederschlag, auch bei Vorhandensein von Salpetersäure. Blaßgelbe Krystalle, aus heißem Wasser umkrystallisierbar.

0.3350 g Sbst.: 0.1220 g Ag.

$\text{AgC}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{N}$ (297.9). Ber. Ag 36.21. Gef. Ag 36.42.

Pb-Salz: Noch unlöslicher. n_{500} -Lösung des Bleinitrats gibt noch mit Nitro-indandion nach längerer Zeit einen kleinen Niederschlag, auch bei Vorhandensein von Salpetersäure. Große, glänzende, gelbe Krystalle. Verpufft mit konz. Schwefelsäure.

0.6000 g Sbst.: 0.3040 g PbSO_4 .

$\text{Pb}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{N})_2$ (587.3). Ber. Pb 35.11. Gef. Pb 34.60.

Hg(I)-Salz: Krystallinisch und schwer löslich in Wasser. Fügt man zu Merkuronitrat-Lösung Nitro-indandion im Überschuß zu, und nach dem Filtrieren zum Filtrat Salzsäure, so entsteht kein Niederschlag. Die Löslichkeit des Merkuro-nitro-indandionats ist also nicht größer als die des Merkurchlorids.

Bei den Hg(II)-Salzen macht sich eine eigenartige Erscheinung bemerkbar: n_4 -Merkurichlorid-Lösung gibt mit Nitro-indandion keinen Niederschlag, Merkurinitrat dagegen gibt ihn auch in großer Verdünnung (Grenz-Konzentrat. $1/400n$). Der Niederschlag verschwindet jedoch sofort, wenn man irgendein Chlorid zufügt. Diese Eigentümlichkeit beruht ohne Zweifel auf der geringen Dissoziation des Merkurichlorids¹⁵.

Eine n -Cadmiumsalz-Lösung gibt mit Nitro-indandion erst nach 2 Tagen einen sehr kleinen Niederschlag, dagegen geben Kupfersalze in n_{10} -Verdünnung einen gelben Niederschlag, und auch bei n_{100} -Verdünnung kann nach 2 Tagen ein kleiner Niederschlag beobachtet werden.

Die Salze des Antimons, Zinns und Wismuts scheinen auch leicht löslich zu sein.

Co^{++} gibt einen braunen (Grenz-Konzentrat. n_{10}), Ni^{++} einen gelben (n_{10}), Zn^{++} einen kleinen gelben Niederschlag (n), dagegen geben Fe^{+++} , Cr^{+++} , Al^{+++} und Mn^{++} auch in normalen Lösungen keine Niederschläge.

Das interessanteste von allen ist aber das Ferro-Salz. Fügt man zu der sauren Lösung des Ferrosalzes Nitro-indandion hinzu, so entsteht sofort eine violette Lösung, und nach kurzer Zeit scheiden sich violettschwarze Krystalle aus, unter dem Mikroskop 6-seitige längliche Tafeln (Grenz-Konzentrat. n_{100}). Das Salz krystallisiert mit 4 Mol. Wasser (analog $\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$).

0.4446, 0.1510 g Sbst.: 0.0684, 0.0230 g Fe_2O_3 . — 5.742 mg Sbst.: 0.276 ccm N (19°, 766 mm).

$\text{Fe}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{N})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (508.0). Ber. Fe 10.99, N 5.52.

Gef. „ 10.76, 10.90, „ 5.67.

Das Ferro-Salz ist etwas löslich in Methyl- und Äthylalkohol, in Eisessig und Isoamylacetat mit violetter Farbe. Am besten löst es sich aber in Amylalkohol, aus welchem es sich beim Erkalten in schönen schwarz-violetten, rhombischen Täfelchen abscheidet. Fügt man zu diesen Lösungen Wasser hinzu, so verschwindet die violette Farbe sofort. Kocht man das

¹⁵) über einen ähnlichen Fall vergl. W. Böttger, Qualitative Analyse, 4. Aufl., S. 40 [1925].

Ferro-Salz mit Wasser, so entsteht eine grünlich-gelbe Lösung, in welcher zweiwertiges Eisen und Nitro-indandion nachgewiesen werden können. Aus diesen Lösungen kann man das violette Salz nicht wieder zurückgewinnen.

Bei mäßigem Erwärmen verliert das Ferro-Salz leicht 2 Mol. Krystallwasser. Die Farbe und die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ändern sich dabei nicht.

Das Salz wird bei 50° bis zu konstantem Gewicht getrocknet.

0.5644 g verloren 0.0408 g H₂O.

Verlust für 2 H₂O. Ber. 7.09. Gef. 7.23.

0.1810 g: 0.0300 g Fe₂O₃.

Fe(C₉H₄O₄N)₂ + 2 H₂O (471.9). Ber. Fe 11.83. Gef. Fe 11.60.

Die beiden letzten Wassermoleküle sind viel stärker (komplex?) an das Salz gebunden, da bei Steigerung der Temperatur bis 110° keine weitere Verminderung des Gewichtes der Salze beobachtet wurde.

Salze des Nitro-indandions mit organischen Basen.

Anilin-Salz: Aus Anilin oder dessen Salzen und Nitro-indandion. Reinigung durch Umkrystallisieren aus Wasser, Alkohol oder Eisessig. Es entsteht noch ein Niederschlag bei einer Grenz-Konzentration des Anilins $n/_{400}$ (1:4300). Bei Vorhandensein von Salzsäure entsteht der Niederschlag etwas langsamer, aber in größeren Krystallen. Schmp. 209°, nach Sintern bei 203°.

5.220 mg Sbst.: 0.449 ccm N (21°, 757 mm).

C₁₁H₁₁O₄N₂ (284.1). Ber. N 9.86. Gef. 9.94.

Toluidin-Salze: Dargestellt durch Auflösen der Toluidine in verdünnter Salzsäure und Zugabe von Nitro-indandion. Die ausgeschiedenen Niederschläge werden zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert. Die Grenz-Konzentrationen der Lösungen, bei welchen Nitro-indandion noch Niederschläge gibt, ist vorläufig nicht festgestellt. Bei der Konzentration 1:1000 geben noch alle drei Isomeren Niederschläge, die größten *para*-, die kleinsten *meta*-Toluidin. Das Salz des *o*-Toluidins schmilzt bei 197—198°, *m*- 193—194°, *p*- 192—193°.

5.80 (*o*-Salz), 4.72 (*m*-), 4.76 (*p*-) mg Sbst.: 0.480 (21°, 749 mm), 0.395 (21°, 749 mm), 0.404 (21°, 749 mm) ccm N.

C₁₀H₁₀O₄N₂ (298.1). Ber. N 9.40. Gef. N 9.47, 9.57, 9.71.

***p*-Amino-biphenyl-Salz:** Aus *p*-Amino-biphenyl-Chlorhydrat und Nitro-indandion in wäßriger Lösung. Die Konzentration des *p*-Amino-biphenyls, bei welcher mit Nitro-indandion noch ein Niederschlag entsteht, ist $n/_{25000}$ (um 1:148000). Blaßgelbe Krystalle, Schmp. 199°.

5.234 mg Sbst. (aus Eisessig): 0.358 ccm N (21°, 758 mm).

C₂₁H₁₆O₄N₂ (360.15). Ber. N 7.78. Gef. N 7.71.

Methylanilin-Salz: Aus äquivalenten Mengen Methylanilin und Nitro-indandion. Reinigung durch Krystallisation aus Wasser oder Alkohol. Gelbe Krystalle, Schmp. 186°. $n/_{16}$ -Lösung des Methylanilins gibt noch mit Nitro-indandion nach 2 Tagen einen kleinen Niederschlag.

5.085 mg Sbst.: 0.408 ccm N (21°, 756 mm).

C₁₀H₁₀O₄N₂ (298.1). Ber. N 9.40. Gef. N 9.27.

Dimethylanilin-Salz: Auch sehr konzentrierte Lösungen des Dimethylanilins in Salzsäure oder Alkohol geben mit Nitro-indandion keinen Niederschlag. Das Salz wird auf folgende Weise hergestellt: Zur alkohol. Lösung des Nitro-indandions gibt man Dimethylanilin im Überschuß und fällt mit Äther aus. Blaßgelbe Krystalle. Schmp. 133°.

4.651 mg Sbst.: 0.369 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{17}H_{14}O_4N_2$ (312.1). Ber. N 8.98. Gef. N 9.07.

Bei der Ausführung vorliegender Arbeit haben sich die HHrn. G. Berlin und A. Lode erfolgreich beteiligt. Ihnen sei bestens gedankt.

196. B. Eistert: Zur Synthese der 3-Oxy-naphthyl-(2)-essigsäure und der Acyl-carbinole.

(Eingegangen am 2. April 1936.)

Vor kurzem wurde von H. Krzikalla und B. Eistert¹⁾ die Umwandlung der 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (I) in das Anilid der 3-Oxy-naphthyl-(2)-essigsäure (V) mit Hilfe des neuen Aufbauverfahrens homologer Carbonsäuren²⁾ beschrieben. Die 3-Oxy-naphthoesäure-(2) wurde dabei zunächst in ihr acetyliertes Chlorid II übergeführt und dieses mittels Diazomethans in das Diazoketon III verwandelt; durch Eintragen des Diazoketons in siedendes Anilin entstand unter gleichzeitiger Abspaltung des Acetylrestes das homologe Anilid V.

Durch Verseifung dieses Anilids mit Kalilauge und (wie jetzt festgestellt wurde, ungenügendes) Ansäuern wurde eine Verbindung erhalten, die als „Hydrat der 3-Oxy-naphthyl-(2)-essigsäure“ beschrieben wurde. Diese Verbindung ist jedoch, wie hiermit richtig gestellt wird, in Wirklichkeit das saure Kaliumsalz dieser Säure, d. h. eine Molekülverbindung aus 1 Mol. 3-Oxy-naphthyl-(2)-essigsäure und 1 Mol. ihres normalen Kaliumsalzes. Der Irrtum wurde durch die sehr nahe liegenden Kohlenstoffwerte verursacht (gef. C 65.21; ber. C für Hydrat 65.42, für saures K-Salz 65.11). Durch stärkeres Ansäuern der alkalischen Verseifungslösung erhält man die 3-Oxy-naphthyl-(2)-essigsäure selbst. Sie ist, im Gegensatz zu ihrem sauren Kaliumsalz, in Alkohol sehr leicht löslich; fügt man zur alkoholischen Lösung von 1 Mol. der Säure $\frac{1}{2}$ Mol. alkoholische Kalilauge hinzu, so scheidet sich wieder das saure Kaliumsalz aus, wodurch die Zusammensetzung des letzteren bewiesen ist.

Zur präparativen Herstellung der 3-Oxy-naphthyl-(2)-essigsäure (VII) führt man zweckmäßiger das Diazoketon III zunächst in den 3-Acetoxy-naphthyl-(2)-essigsäure-äthylester (VI) über, indem man es mit Alkohol in Gegenwart von Silberoxyd behandelt. Der acetylierte Ester VI gibt beim Verseifen mit Alkali und Ansäuern mit Mineralsäure in guter Ausbeute die 3-Oxy-naphthyl-(2)-essigsäure. Diese ist durch den leichten

¹⁾ H. Krzikalla u. B. Eistert, Journ. prakt. Chem. N. F. **143**, 50 [1935].

²⁾ F. Arndt u. B. Eistert, Dtsch. Reichs-Pat. angemeldet A 69062; B. **68**, 200, 2392 [1935].