

43. Paul Pfeiffer und Ernst Milz: Kondensationsprodukte des Indanons-(1) mit Nitrosokörpern und Aldehyden.

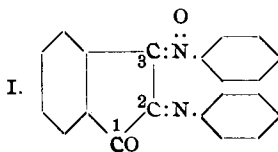
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 21. Dezember 1937.)

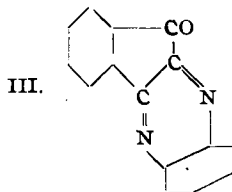
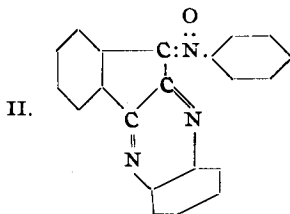
Im Anschluß an die Untersuchung von P. Pfeiffer und H. de Waal¹⁾ über die Autoxydationserscheinungen bei den Kondensationsprodukten des 3-Phenyl-indanons-(1) mit Nitrosokörpern²⁾ haben wir das Verhalten des Grundkörpers des Phenylindanons, des Indanons-(1), gegen Nitrosokörper und Aldehyde studiert.

Läßt man auf Indanon-(1) bei Gegenwart von Alkali Nitrosobenzol einwirken, so entsteht ein rotes Kondensationsprodukt, das aus Methylalkohol säulenartige rote Krystalle vom Schmp. 165⁰ bildet. Die Analysen des Produktes stimmen gut auf die Formel $C_{21}H_{14}O_2N_2$. Neben der Kondensation des Indanons mit dem Nitrosobenzol im molekularen Verhältnis 1:2 hat also eine Oxidation unter Aufnahme eines Sauerstoffatoms stattgefunden.

Es ließ sich nun zeigen, daß dem roten Produkt die Konstitutionsformel I zukommt, nach der in ihm ein normaler Anilrest und ein Nitronrest³⁾ enthalten ist, letzterer in der Stellung 3.



Mit dieser Auffassung steht in bester Übereinstimmung, daß beim Behandeln der Verbindung mit *o*-Phenylendiamin der Anilrest herausgeworfen wird, unter Bildung eines Phenazinkörpers II, in welchem der Nitronrest



noch enthalten ist; er kristallisiert in gelben Nadelchen vom Schmp. 222—223⁰. Aus diesem Phenazinkörper läßt sich nun der Nitronrest mit Essigsäure + Schwefelsäure glatt entfernen, wobei das Keton III entsteht (gelbe Nadelchen vom Schmp. 219⁰), das identisch mit einer von S. Ruhemann⁴⁾ aus Triketoindan und *o*-Phenylendiamin synthetisierten Verbindung gleicher Zusammensetzung ist. Ruhemann gibt als Schmp. 218—219⁰ an.

Da aus diesem Phenazinketon mit salzsaurem Phenylhydroxylamin der Nitronkörper II in guter Ausbeute zurückgebildet wird, so ist damit die Kon-

¹⁾ A. 520, 185 [1935].

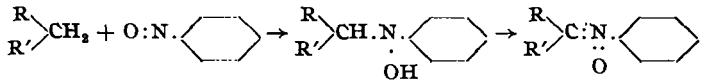
²⁾ Die Arbeit ist inzwischen fortgesetzt worden.

³⁾ Die Bezeichnung Nitron für Verbindungen des Schemas >N=O ist, soweit wir sehen, zuerst von P. Pfeiffer im Jahre 1915 eingeführt worden; s. A. 411, 83 [1915].

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 97, 1449 [1910].

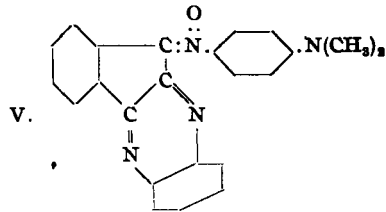
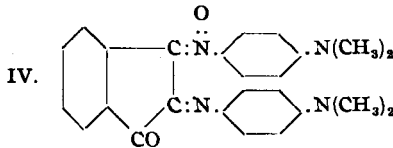
stitution unseres Einwirkungsproduktes von Nitrosobenzol auf Indanon sichergestellt.

Über die Bildung von Nitronen bei der Kondensation von Nitrosokörpern mit aktiven Methylengruppen sind vor kurzem Arbeiten von A. Schönberg und R. Michaelis⁵⁾ und von Ernst Bergmann⁶⁾ erschienen⁷⁾. Schönberg und Michaelis nehmen an, daß sich aus dem Methylengruppen und dem Nitrosokörper primär ein Additionsprodukt bildet, das dann sekundär dehydriert wird:



Dieser Ansicht schließen wir uns durchaus an.

Einen ganz analogen Verlauf wie die Einwirkung von Nitrosobenzol auf Indanon nimmt die Reaktion des letzteren mit *p*-Nitroso-dimethylanilin. Wiederum reagiert unter partieller Nitronbildung 1 Mol. Indanon mit 2 Mol. Nitrosokörper, und es entsteht eine in roten Krystallen mit starkem, grünem Oberflächenglanz krystallisierende Verbindung $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4$ der Formel IV (Schmp. 180°).



Dieses Kondensationsprodukt hat auch Ruhemann⁴⁾ in den Händen gehabt; er hat ihm aber versehentlich die Formel $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{ON}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gegeben, also angenommen, daß ein Hydrat vorliegt. Für ein solches enthält aber die Verbindung $\frac{1}{2}\%$ Wasserstoff zu wenig.

Die Analysenwerte des Einwirkungsproduktes von *o*-Phenylen-diamin auf die Verbindung IV (rote Nadelchen vom Schmp. 224—225°) stimmen scharf auf die Nitronformel V und nicht etwa auf eine wasserstoffreichere Verbindung.

Durch Hydrolyse der Verbindung V mit Eisessig und Schwefelsäure bildet sich, wie zu erwarten, das Keton III⁸⁾.

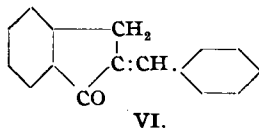
Unsere Versuche, einfache Kondensationsprodukte des Indanons mit Nitroso-anisol zu erhalten, führten bisher nicht zum Ziel. Es ließen sich nur relativ kompliziert zusammengesetzte Produkte isolieren, von denen die Verbindung $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}_2$ rein dargestellt wurde. Sie bildet rote Nadelchen vom Schmp. 292—293° und ist offenbar durch Kondensation von 2 Mol. Indanon mit 2 Mol. Nitroso-anisol entstanden. Im Reaktionsgemisch waren als Reduktionsprodukte des Nitrosoanisols 4.4'-Dimethoxy-azobenzol und 4.4'-Dimethoxy-azoxybenzol enthalten.

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 1937, 627. ⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 1937, 1628.

⁷⁾ Unsere Arbeit war beim Erscheinen dieser Publikationen längst abgeschlossen.

⁸⁾ Die hier geschilderten Versuchsergebnisse legen es nahe, die Konstitution des Einwirkungsproduktes von Wasserstoffperoxyd auf das Phenylimin des Phenylindandions (s. P. Pfeiffer u. H. de Waal, A. 520, 187 [1935]) einer erneuten Prüfung zu unterziehen.

Die Kondensation des Indanons mit aromatischen Aldehyden verläuft ganz normal. Man erhält stets Produkte mit dem molekularen Verhältnis 1:1 der Komponenten. Der einfachste Vertreter der Reihe, das Benzalindanon (VI),

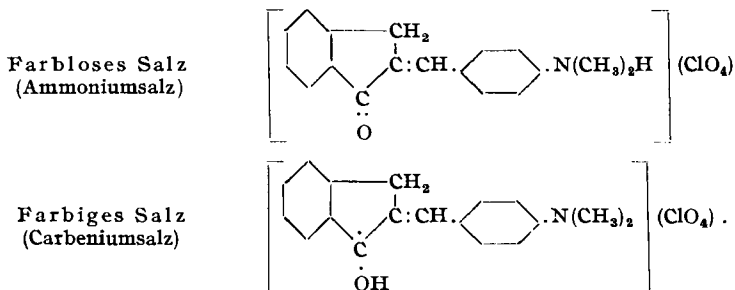


war bereits bekannt. Neu sind die Methoxyderivate dieses Grundkörpers, die wir durch Kondensation des Indanons mit *o*-, *m*- und *p*-Methoxy-benzaldehyd erhalten haben; sie interessieren uns wegen ihrer halochromen Eigenschaften. Während Benzalindanon selbst mit konz. Schwefelsäure (10 mg Sbst. in 1 ccm Lösung) eine tief grünstichig-gelbe Lösung gibt, sind die H₂SO₄-Lösungen des *o*- und *p*-Methoxy-Derivats schön rotorange gefärbt. Die Farbe der H₂SO₄-Lösung des *m*-Methoxy-Körpers ist orangegelb, steht also in ihrer Farbtiefe zwischen den Farben der Lösungen des Grundkörpers und des *o*- bzw. *p*-Methoxy-Derivats. Die Methoxylgruppe wirkt, wie zu erwarten, in jeder Stellung bathochrom, am wenigsten stark in der *m*-Stellung.

Das interessanteste Ergebnis wurde bei der Untersuchung des *p*-Dimethylamino-benzalindanons erhalten. Dieser Benzalkörper, der gelbe Krystalle vom Schmp. 165° bildet, löst sich in einem Gemisch von Eisessig und Überchlorsäure (10 mg Sbst. und 3 Tropfen 70-proz. wäßrige Überchlorsäure auf 1 ccm Eisessig) bei gewöhnl. Temperatur farblos auf; erwärmt man die Lösung, so färbt sie sich schön violett, um dann in der Kälte wieder farblos zu werden. Dieses Farbenspiel kann man mehrfach wiederholen.

Aus diesem Versuch folgt, daß das Perchlorat des Dimethylaminobenzalindanons in 2 isomeren Formen existiert, einer farblosen und einer violetten; sie ließen sich leicht isolieren. Sorgt man dafür, daß das Auskrystallisieren des Perchlorats aus einer konz. Lösung in Eisessig + Überchlorsäure bereits in der Wärme einsetzt, so erhält man das farbige Salz, während sich beim langsamen Auskrystallisieren bei gewöhnl. Temperatur farblose Krystalle bilden. Beide Salze sind frei von Lösungsmitteln. Dem farbigen Perchlorat ist wohl immer etwas von dem farblosen Salz beigemischt, was aber von keiner prinzipiellen Bedeutung ist.

Derartige isomere Salze ungesättigter Aminoketone sind vor einiger Zeit in größerer Zahl von P. Pfeiffer und H. Kleu⁹⁾ beschrieben worden. Ihnen schließt sich das neue Isomerenpaar in jeder Beziehung an. Wir werden daher unseren Salzen die folgenden Formeln geben:



⁹⁾ B. 66, 1058 u. 1704 [1933]; s. auch P. Pfeiffer, K. Schwenzer u. K. Kumetat, Journ. prakt. Chem. [2] 143, 143 [1935].

Die positiven Ionen der beiden isomeren Salze unterscheiden sich im wesentlichen nur durch die Stellung eines Wasserstoffatoms, das im farblosen Salz am Stickstoffatom der Aminogruppe, im farbigen Salz am Carbonylsauerstoffatom sitzt. Zwischen den beiden Ionen herrscht in der Lösung ein Gleichgewichtszustand, der je nach der Temperatur bald mehr zu Gunsten der einen, bald mehr zu Gunsten der anderen Form liegt.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

A) Umsetzung von Indanon-(1) mit Nitrosokörpern.

1) Indanon-(1).

Zur Darstellung dieses Indanons geht man von der Hydrozimtsäure aus, die man mit Thionylchlorid in Hydrozimtsäurechlorid überführt. Das Hydrozimtsäurechlorid wird dann mit Aluminiumchlorid behandelt¹⁰⁾. Aus Petroläther umkrystallisiert, bildet das reine Indanon-(1) farblose Blättchen, die bei 42° schmelzen.

4.782 mg Sbst.: 14.310 mg CO₂, 2.610 mg H₂O.

C₉H₈O. Ber. C 81.78, H 6.10. Gef. C 81.60, H 6.10.

2) Indantrion-2.3-dianil-*N*-monoxyd.

Man löst 1 g Indanon und 3 g Nitrosobenzol in 30 ccm Alkohol und gibt im Laufe einer halben Min., unter Kühlung mit Leitungswasser, 4 Tropfen 20-proz. methylalkohol. Kalilauge hinzu. Beim Einfließen der Lauge schlägt die Farbe der Lösung von grün nach violett um. Nach etwa 5 Min. beginnt ein roter Niederschlag auszufallen, der nach einigen Stunden abfiltriert wird. Ausb. rund 50% d. Th. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bildet das Kondensationsprodukt säulenförmige, rote Krystalle, die bei 165° schmelzen und dann grünblau aufschäumen. Gut löslich in Pyridin, Chloroform, Aceton, Benzol und Methyl- und Äthylalkohol; schwer löslich in Ligroin und Äther. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe.

5.311 mg Sbst.: 15.010 mg CO₂, 2.030 mg H₂O. — 10.736 mg Sbst.: 0.796 ccm N (20°, 763 mm).

C₂₁H₁₄O₂N₂. Ber. C 77.27, H 4.33, N 8.59. Gef. C 77.07, H 4.28, N 8.67.

3) 1.2-Indenophenazin-on-(3)-anil-*N*-oxyd.

Man fügt die Lösung von 0.150 g *o*-Phenylendiamin in 4 ccm Alkohol unter Schütteln zu einer Lösung von 0.310 g des Indantrion-2.3-dianil-*N*-monoxyds in 8 ccm Eisessig, die man mit 2—3 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt hat. Es entsteht sofort ein grau-gelber Krystallbrei, den man kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann abfiltriert. Beim Umkrystallisieren des Rohprodukts aus einem Gemisch von Benzol und Methylalkohol, dann aus Methylalkohol allein, erhält man zarte, hellgelbe Nadelchen, die bei 222—223° schmelzen. Ausb. 0.15 g. Gut löslich in Pyridin, Chloroform, Aceton, Benzol, Methyl- und Äthylalkohol; schwer löslich in Ligroin. Konz. Schwefelsäure löst mit schwach gelber Farbe.

4.411 mg Sbst.: 12.655 mg CO₂, 1.610 mg H₂O. — 3.638 mg Sbst.: 0.416 ccm N (25°, 757 mm).

C₂₁H₁₆ON₃. Ber. C 78.09, H 4.05, N 13.00. Gef. C 78.24, H 4.08, N 13.05.

¹⁰⁾ J. Thiele, A. **376**, 271 [1910].

4) 1.2-Indenophenazin-on-(3).

Man löst 0.1 g des 1.2-Indenophenazin-on-(3)-anil-*N*-oxyds in der Wärme in 2 ccm Eisessig, kühlt ab und gibt 3—4 Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu, wodurch die Farbe der Lösung orangerot wird. Nachdem man die Lösung ungefähr $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt hat — sie färbt sich zunächst grün und dann rotbraun —, läßt man erkalten, gibt 2 ccm Amylalkohol hinzu und schüttelt um. Es bildet sich ein hellgelber Niederschlag, der abgesaugt und aus Methylalkohol umkrystallisiert wird. Ausb. 0.055 g. Mehrfach aus Methyl- oder Äthylalkohol umkrystallisiert: Gruppenförmig angeordnete, gelbe Nadelchen, die bei 219° schmelzen.

Ruhemann¹¹⁾ hat die vorliegende Verbindung aus Indantrion und *o*-Phenylendiamin erhalten. Er gibt den Schmp. zu 218—219° an.

4.002 mg Sbst.: 11.380 mg CO₂, 1.360 mg H₂O. — 3.384 mg Sbst.: 0.365 ccm N (25°, 759 mm).

C₁₆H₈ON₂. Ber. C 77.57, H 3.47, N 12.14. Gef. C 77.74, H 3.81, N 12.34.

Das Indenophenazin-on-(3) läßt sich leicht in das entsprechende Aniloxyd der Formel C₂₁H₁₃ON₃ zurückverwandeln. Zu diesem Zwecke löst man 0.1 g Indenophenazin-on-(3) und 0.1 g salzsaures Phenylhydroxylamin in einem Gemisch von 10 ccm Chloroform und 5 ccm Alkohol und läßt die Lösung bei gewöhnl. Temperatur eindunsten. Es hinterbleiben zarte, hellgelbe Nadelchen, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 222—223°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Indenophenazin-on-(3)-aniloxyd, welches ebenfalls bei 222—223° schmilzt, zeigt keine Depression. Es liegt also das gewünschte Kondensationsprodukt vor. Die Ausbeute ist quantitativ.

5) Indantrion-2.3-di-[dimethylamino-anil]-*N*-monoxyd.

Diese Verbindung, die schon von Ruhemann¹¹⁾ erhalten, aber nicht richtig formuliert worden ist, entsteht durch Kondensation des Indanons mit Nitroso-dimethylanilin. Das beste Verfahren ist das folgende:

Man gibt zu einer Lösung von 1 g Indanon und 4 g Nitroso-dimethylanilin in 30 ccm Alkohol im Laufe einer halben Minute unter Kühlung mit Leitungswasser 4 Tropfen 20-proz. methylalkoholische Kalilauge. Beim Einfließen der Lauge färbt sich die Lösung schmutzig braun; nach ungefähr 5 Min. beginnt die Ausscheidung des Kondensationsproduktes, welches nach einigen Stunden abfiltriert wird. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Toluol bildet die Verbindung prismatische Krystalle mit starkem, grünem Oberflächenglanz, die beim Verreiben ein tiefrotes Pulver geben. Schmp. 180°; Ausb. etwa 45% d. Th. Mit grüner Farbe leicht löslich in Chloroform, Pyridin, Aceton und Benzol. Konz. Schwefelsäure gibt eine rote Lösung; in verdünntem wäßr. Alkali ist die Verbindung unlöslich.

4.837 mg Sbst.: 12.905 mg CO₂, 2.510 mg H₂O. — 2.778 mg Sbst.: 0.332 ccm N (24.5°, 755 mm).

C₂₆H₂₄O₂N₄. Ber. C 72.78, H 5.87, N 13.59. Gef. C 72.76, H 5.81, N 13.62.

Neben der hier beschriebenen Verbindung bildet sich bei der Kondensation von Indanon mit Nitroso-dimethylanilin noch in geringer Menge ein zweites Produkt, das aus der Mutterlauge isoliert werden kann. Das

¹¹⁾ Journ. chem. Soc. London 97, 1445 [1910].

Nebenprodukt bildet schöne, rote Krystalle vom Schmp. 283—285°, die leicht löslich in Chloroform, Pyridin, Eisessig und Aceton sind, sich aber nur schwer in Äther und Ligroin lösen. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe. Die Analyse stimmt gut auf die Formel $C_{34}H_{30}O_3N_4$; eine nähere Untersuchung wurde nicht durchgeführt.

4.784 mg Sbst.: 13.235 mg CO_2 , 2.700 mg H_2O . — 6.310 mg Sbst.: 0.548 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{34}H_{30}O_3N_4$. Ber. C 75.24, H 5.58, N 10.33. Gef. C 75.44, H 6.32, N 9.90.

6) 1.2-Indenophenazin-3-dimethylaminoanil-*N*-oxyd.

Man gibt zu einer Lösung von 0.4 g der vorigen Verbindung in 8 ccm Eisessig 2 bis 3 Tropfen konz. Schwefelsäure, schüttelt gut um und versetzt schnell mit einer Lösung von 0.15 g *o*-Phenylendiamin in 4 ccm Alkohol. Es entsteht sofort ein roter Krystallbrei. Man filtriert den Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus einem Gemisch von Benzol und Methylalkohol, dann aus Methylalkohol allein um. Zarte, rote Nadelchen, die bei 224—225° schmelzen. Ausb. etwa 0.3 g. Leicht löslich in Chloroform, Pyridin, Aceton, Eisessig und Benzol. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

4.407 mg Sbst.: 12.150 mg CO_2 , 1.930 mg H_2O . — 2.861 mg Sbst.: 0.378 ccm N (24°, 757 mm).

$C_{23}H_{18}ON_4$. Ber. C 75.38, H 4.95, N 15.30. Gef. C 75.18, H 4.90, N 15.13.

Bei der Spaltung der Verbindung mit Eisessig und konz. Schwefelsäure erhält man gruppenförmig angeordnete, gelbe Nadelchen, die bei 219° schmelzen. Der Mischschmelzpunkt mit dem Spaltungsprodukt des 1.2-Indenophenazin-3-anil-*N*-oxyds zeigte keine Depression.

Das Spaltungsprodukt des Indenophenazin-dimethylaminoanil-oxyds ist also 1.2-Indenophenazin-on-(3).

B) Umsetzung von Indanon-(1) mit Aldehyden.

1) Benzal-indanon.

Darstellung nach den Angaben von Kipping¹²). Fast farblose Nadeln vom Schmp. 110—111°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure (10 mg Sbst. in 1 ccm H_2SO_4)¹³) hat eine tief grünstichig-gelbe Farbe mit grünstichig-gelbem Ablauf.

2) *o*-Methoxybenzal-indanon.

Man gibt zu einer Lösung von 2 g Indanon und 2 g *o*-Methoxybenzaldehyd in 10 ccm Alkohol 2 ccm einer 20-proz. methylalkoholischen Natronlauge und erwärmt kurze Zeit zum Sieden. Nach dem Erkalten scheidet sich das Kondensationsprodukt aus, das aus Methylalkohol in fast farblosen, schwach grünlich-gelben Nadeln krystallisiert, die bei 133° schmelzen. Ausbeute fast quantitativ. Leicht löslich in Chloroform und Pyridin, gut löslich in Eisessig, Benzol und Äther. Konz. Schwefelsäure löst mit rot-oranger Farbe und rot-orangem Ablauf.

4.620 mg Sbst.: 13.865 mg CO_2 , 2.290 mg H_2O .

$C_{17}H_{14}O_2$. Ber. C 81.56, H 5.64. Gef. C 81.84, H 5.55.

¹²) Journ. chem. Soc. London **65**, 498 [1894].

¹³) Bei den übrigen Verbindungen der Reihe beziehen sich die Farbenangaben auf die gleiche Konzentration.

Perchlorat: Man gibt zu einer Lösung von 0.1 g Sbst. in 5 ccm Eisessig etwa 10 Tropfen 70-proz. wäßriger Überchlorsäure. Nach einiger Zeit fällt aus der orangefarbenen Lösung ein krystalliner, roter Niederschlag aus, der abfiltriert und mit absol. Äther ausgewaschen wird. Schmp. nach Sintern etwa 200—205°.

Die Chlorbestimmung erfolgte durch Carbonat-Aufschluß und potentiometrische Titration.

0.075 g Sbst. verbr. 2.22 ccm n_{10} -AgNO₃.

C₁₇H₁₄O₂, HClO₄. Ber. Cl 10.11. Gef. Cl 10.47.

3) *m*-Methoxybenzal-indanon.

Die Darstellung dieses Kondensationsproduktes entspricht ganz der der *o*-Verbindung. Aus Methylalkohol umkrystallisiert: Fast farblose Nadelchen vom Schmp. 142°. Ausbeute fast quantitativ. Leicht löslich in Chloroform und Pyridin, gut löslich in Eisessig, Benzol und Äther. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist orangegelb mit grünstichig-gelbem Ablauf.

4.720 mg Sbst.: 14.160 mg CO₂, 2.44 mg H₂O.

C₁₇H₁₄O₂. Ber. C 81.56, H 5.64. Gef. C 81.81, H 5.78.

Perchlorat: Man gibt zu einer Lösung von 0.1 g Sbst. in 5 ccm Eisessig etwa 10 Tropfen 70-proz. wäßrige Überchlorsäure. Nach einiger Zeit krystallisiert das orangefarbene Perchlorat aus; es wird abfiltriert und mit absol. Äther gewaschen. Schmp. nach Sintern etwa 190—195°.

0.1428 g Sbst. verbr. bei der Titration 4.120 ccm n_{10} -AgNO₃.

C₁₇H₁₄O₂, HClO₄. Ber. Cl 10.11. Gef. Cl 10.23.

4) *p*-Methoxybenzal-indanon.

Die Darstellung dieses Kondensationsproduktes entspricht ganz der der *o*-Verbindung. Aus Methylalkohol umkrystallisiert: Zarte, schwach grünlichgelbe Nadelchen vom Schmp. 141°. Ausbeute fast quantitativ. Leicht löslich in Chloroform und Pyridin, gut löslich in Eisessig, Benzol und Äther. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rot-orange mit rot-orangem Ablauf.

4.776 mg Sbst.: 14.270 mg CO₂, 2.390 mg H₂O.

C₁₇H₁₄O₂. Ber. C 81.56, H 5.64. Gef. C 81.48, H 5.60.

Perchlorat: Zur Darstellung des Perchlorats wird eine Eisessiglösung der Substanz mit 70-proz. wäßriger Überchlorsäure versetzt. Der rote, krystalline Niederschlag wird abfiltriert und mit absol. Äther gewaschen. Schmp. nach Sintern 206—209°.

0.1230 g Sbst.: 0.0512 g AgCl (Carius).

C₁₇H₁₄O₂, HClO₄. Ber. Cl 10.11. Gef. Cl 10.30.

5) *p*-Dimethylaminobenzal-indanon.

Man löst 2.5 g Indanon und 3 g Dimethylaminobenzaldehyd unter kurzem Erwärmen in 10 ccm Alkohol und gibt 2 ccm 20-proz. methylalkohol. Natronlauge hinzu. Es scheidet sich ein orangegelber Niederschlag aus, der abfiltriert und wiederholt aus einem Gemisch von Benzol und Methylalkohol, dann aus reinem Methylalkohol umkrystallisiert wird. Sattgelbe Krystalle, die bei 165° schmelzen. Ausbeute nahezu quantitativ. Leicht löslich mit schwach grüner Fluorescenz in Chloroform, Pyridin und Benzol. Konz. Schwefelsäure gibt eine hell grünstichig-gelbe Lösung mit hell grünstichig-gelbem Ablauf. Die Lösung in Überchlorsäure (10 mg Sbst. in 1 ccm Eisessig + 3 Tropfen 70-proz. wäßrige Überchlorsäure) ist in der Wärme

schön violett, wird aber beim Abkühlen farblos, um beim Erwärmen wieder die violette Farbe anzunehmen.

7.37 mg Sbst.: 0.343 ccm N (20°, 768 mm).

$C_{18}H_{17}ON$. Ber. N 5.32. Gef. N 5.48.

Farbloses Perchlorat: Man gibt zu 0.1 g Sbst. 5 ccm Eisessig und erwärmt kurze Zeit zum Sieden; dann gibt man, ohne weiter zu erhitzen, unter Schütteln 5 Tropfen 70-proz. wäßrige Überchlorsäure hinzu. Es bildet sich ein violettstichiger Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit violetter Farbe auflöst. Aus der violetten Lösung erhält man beim langsamen Erkalten farblose, mattglänzende Kryställchen, die abfiltriert und mit absol. Äther gewaschen werden.

0.1056 g Sbst. verbr. bei der Titration 2.89 ccm n_{10} -AgNO₃.

$C_{18}H_{17}ON$, HClO₄. Ber. Cl 9.75. Gef. Cl 9.70.

Violettes Perchlorat: Man erwärmt 0.1 g Keton in 0.5 ccm Eisessig kurze Zeit auf dem Wasserbade und gibt zu der noch warmen Lösung eine ebenfalls warme Lösung von 5 Tropfen 70-proz. wäßriger Überchlorsäure in 1 ccm Eisessig unter Schütteln hinzu. In der violetten Flüssigkeit bildet sich sofort ein kristalliner, violetter Niederschlag, der abfiltriert und mit absol. Äther gewaschen wird.

0.1062 g Sbst. verbr. bei der Titration 2.85 ccm n_{10} -AgNO₃.

$C_{18}H_{17}ON$, HClO₄. Ber. Cl 9.75. Gef. Cl 9.52.

Bonn, im Dezember 1937.

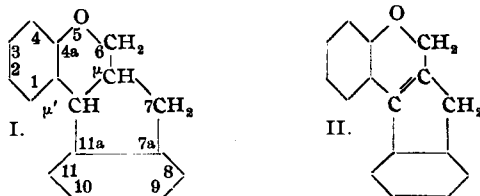
44. Paul Pfeiffer und Ernst Döring: Über ein Dimethoxy-chrominden.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 21. Dezember 1937.)

a) Nomenklaturfragen¹⁾.

Die beiden Naturstoffe Brasilin und Hämatoxylin leiten sich von dem Ringsystem I ab:



Brasilin ist ein Tetraoxy-, Hämatoxylin ein Pentaoxy-Derivat dieses Grundkörpers. Da die Zahl hierher gehöriger Verbindungen in den letzten Jahren stark angewachsen ist — weitere werden in nächster Zeit beschrieben —, so ist es notwendig, für die Verbindung I einen besonderen Namen einzuführen; sie soll als Chromindan bezeichnet werden, da in ihr eine Vereinigung des Chromanrings mit dem Indanring vorliegt. Der ebenfalls wichtige, ungesättigte Grundkörper II erhält so den Namen Chrominden.

¹⁾ s. hierzu auch Heinz Werner, Dissertat. Bonn 1936; Bezifferung im wesentlichen nach Patterson, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 543 [1925].