

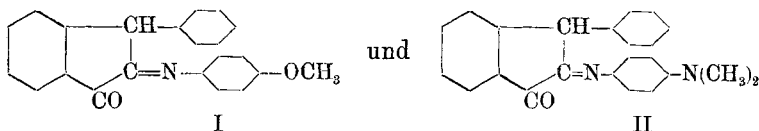
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

## Autoxydationserscheinungen bei Anilen der Indandionreihe II<sup>1)</sup>

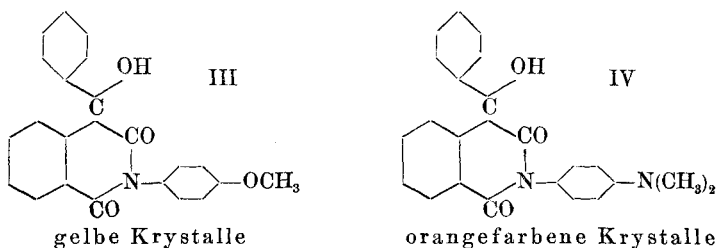
Von P. Pfeiffer und H. H. Roos

(Eingegangen am 15. März 1941)

In der ersten Mitteilung über Autoxydationserscheinungen<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, daß die beiden tieffarbigen Azomethine



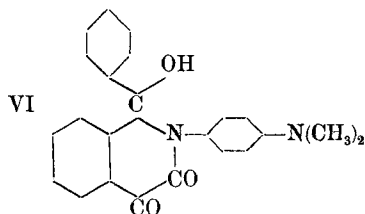
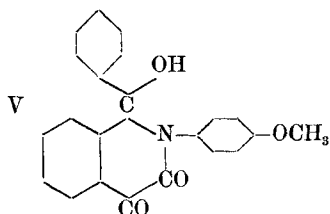
zwar in kristallisierter Form durch den Luftsauerstoff nicht angegriffen werden, daß sie aber in Lösung schnell pro Molekül zwei Sauerstoffatome aufnehmen, wobei unter Ringerweiterung schön kristallisierte, gelb bzw. orange gefärbte Verbindungen der Isochinolinreihe entstehen, denen die Konstitutionsformeln III und IV zuerteilt wurden:



Diese Formeln sind dann später von Schönberg und Michaelis<sup>2)</sup> zu den Formeln V und VI abgeändert worden:

<sup>1)</sup> I. Mitteilung: P. Pfeiffer u. H. de Waal, Liebigs Ann. Chem. **320**, 185 (1935); vgl. auch P. Pfeiffer u. E. Milz, J. prakt. Chem. [2] **150**, 133 (1938).

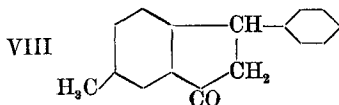
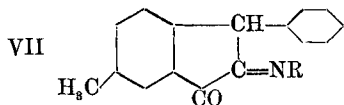
<sup>2)</sup> A. Schönberg u. R. Michaelis, J. chem. Soc. **1937**, 109.



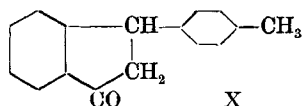
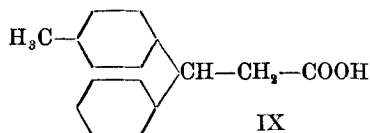
Wie aus einer Arbeit von P. Pfeiffer und E. Jaensch<sup>1)</sup> hervorgeht, muß der Formulierung der Autoxydationsprodukte durch Schönberg und Michaelis der Vorzug gegeben werden.

Die vorliegende Arbeit bringt neue Beispiele für die leichte Autoxydation von Inlandionderivaten.

Die ersten Autoxydationsversuche wurden mit den Anilen der Formel VII ausgeführt, die sich bequem aus dem 6-Methyl-3-phenyl-indanon VIII darstellen lassen. Dieses Methyl-



phenyl-indanon ist seinerseits leicht zugänglich aus der p-Tolyl-phenyl-propionsäure IX, durch Behandeln ihres Chlorids mit Aluminiumchlorid.



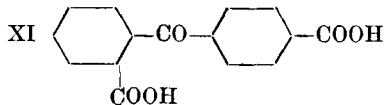
v. Braun und seine Mitarbeiter<sup>2)</sup>, die zuerst den Ringschluß der p-Tolyl-phenyl-propionsäure zum Methyl-phenyl-indanon vom Schmp. 92° durchgeführt haben, sind nun der Ansicht, daß hierbei ein 4'-Methyl-3-phenyl-indanon X entsteht, indem nach ihnen der Ringschluß nach der nichtsubstituierten Phenylgruppe hin erfolgt. Hier liegt ein Irrtum vor.

Zur Aufklärung der Konstitution des Methyl-phenyl-indanons haben v. Braun und seine Mitarbeiter das Keton mit Salpetersäure im Bombenrohr oxydativ abgebaut und dabei

<sup>1)</sup> Erscheint binnen kurzem.

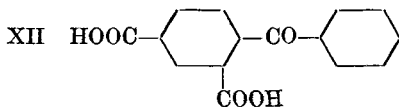
<sup>2)</sup> J. v. Braun, G. Manz u. E. Reinsch, Liebigs Ann. Chem. 468, 277 (1929).

ihrer Meinung nach die 2,4'-Benzophenon-dicarbonssäure XI erhalten, die zuerst von Limpricht<sup>1)</sup> beschrieben ist.



Wir haben den oxydativen Abbau des Indanonkörpers wiederholt. Nimmt man zur Oxydation eine Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,2, so bildet sich eine nitrierte Benzophenon-dicarbonssäure. Eine stickstofffreie Säure erhält man aber dann, wenn man eine verdünntere Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,1 verwendet. Diese Dicarbonssäure ist nun im Gegensatz zu der Meinung von v. Braun und seinen Mitarbeitern nicht identisch mit der von uns näher untersuchten Limprichtschen 2,4'-Benzophenondicarbonssäure. Das ergibt sich ganz einwandfrei aus den krystallographischen Daten und den Schmelzpunkten der gut krystallisierten Methylester beider Säuren. Der Ester der Abbausäure schmilzt bei 119,5—120°, der Ester der Limprichtschen Säure bei 108°. Der Mischschmelzpunkt lag bei 89°.

Damit kommt für die Oxydationssäure des Methyl-phenyl-indanons die v. Braunsche Formel XI nicht mehr in Betracht; sie muß die Formel XII besitzen, da ja das Methyl-phenyl-indanon seiner Entstehung nach nur eine der beiden Formeln VIII oder X haben kann. Aus der Formel XII für die Oxy-



dationssäure folgt für unser Methyl-phenyl-indanon ohne weiteres die Formel VIII.

Um jeden Irrtum auszuschließen, ist dann noch die Säure XII nach Zincke<sup>2)</sup> synthetisiert worden, indem m-Xylol mit Benzylchlorid und Kupferpulver zum Benzyl-m-xylol kondensiert und dieser Kohlenwasserstoff mit Chromsäure oxydiert wurde. Die so erhaltene Keto-dicarbonssäure gab mit Methylalkohol und Schwefelsäure einen Dimethylester vom Schmp. 117—118°, der sich nach Schmelzpunkt, Aussehen und krystallographi-

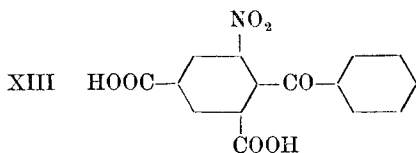
<sup>1)</sup> H. Limpricht, Liebigs Ann. Chem. 309, 98 (1899).

<sup>2)</sup> Th. Zincke, Ber. dtsh. chem. Ges. 9, 1761 (1876).

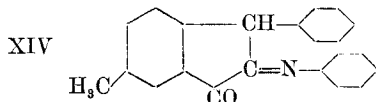
schen Eigenschaften (Auslöschungsschiefe) als identisch mit dem Ester der Abbausäure erwies und grundverschieden von dem Methylester der 2,4'-Benzophenon-dicarbonsäure (der Limprichtschen Säure) war, deren Schmelzpunkt bei 108° liegt.

Die v. Braunsche Ringschlußregel, die besagt, daß jedes Wasserstoffatom im Benzolkern leichter abgespalten wird als das zur Methylgruppe m-ständige im Toluolkern, kann also in dieser allgemeinen Fassung nicht aufrecht erhalten werden.

Die aus dem Indanonkörper mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,2 erhaltene stickstoffhaltige Abbausäure ist nach alledem ein Nitroderivat der 2,4-Benzophenondicarbonsäure, vielleicht von der Formel XIII; doch muß die Stellung der Nitrogruppe noch näher bestimmt werden.

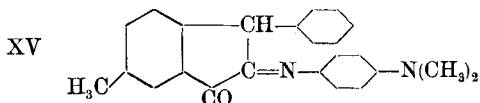


Kondensiert man nun das Methyl-phenyl-indanon mit Nitrosobenzol, so werden zwei Verbindungen erhalten. Die eine von beiden krystallisiert in dunkelvioletten Nadeln vom Schmp. 155°; sie ist das normale Azomethin der Formel XIV.

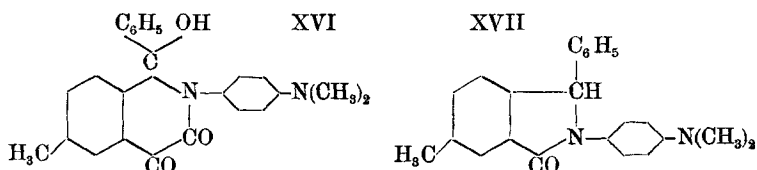


Die zweite Verbindung bildet gelbe Krystalle, die unter vorhergehender Rotfärbung bei 230° zu einer tiefroten Flüssigkeit schmelzen; sie enthält pro Molekül 1 Sauerstoffatom mehr als das Azomethin. Über ihre Konstitution können wir noch keine bestimmten Aussagen machen.

Das Kondensationsprodukt des Indanonkörpers mit p-Nitroso-dimethylanilin krystallisiert aus Alkohol unter Stickstoff in fast schwarzen Krystallen vom Schmp. 146°. Es besitzt die Konstitutionsformel XV. An der Luft ist die krystalli-

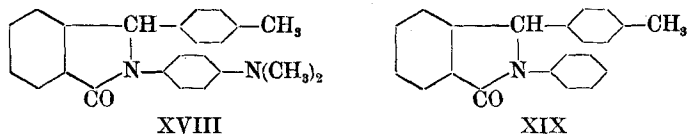


sierte Verbindung wochenlang unverändert haltbar. In Lösung aber tritt bald Autoxydation ein, wobei die anfangs je nach dem Lösungsmittel grüne bis blaue Lösungsfarbe in Rot übergeht. Die Natur des Lösungsmittels spielt hierbei eine untergeordnete Rolle; es ist gleichgültig, ob man Alkohol, Benzol, Pyridin, Äther oder Eisessig als Lösungsmittel nimmt. Das Autoxydationsprodukt, das unter Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff entsteht, bildet orangerote Krystalle vom Schmp. 164 bis 165°; es kommt ihm nach den Untersuchungen, die beim methylfreien Grundkörper durchgeführt worden sind<sup>1)</sup>, die Konstitutionsformel XVI zu. Es ist also ein carbocyclischer 5-Ring bei der Autoxydation zu einem heterocyclischen 6-Ring erweitert worden.



Erwärmt man das Autoxydationsprodukt mit Kalilauge, so tritt unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung eine Ringverengerung ein und es bildet sich, in voller Analogie zum Verhalten des Grundkörpers, ein Isoindolderivat der Formel XVII, das in blaßgelben Nadelchen vom Schmp. 267,5° kristallisiert.

Durch Umsatz von p-Tolylphthalid mit p-Amino-dimethylanilin konnten wir leicht ein zu der Verbindung XVII isomeres Isoindolderivat von der Formel XVIII (Schmp. 229,5°



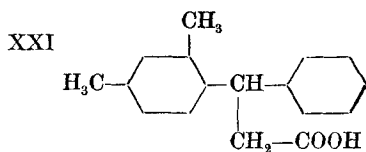
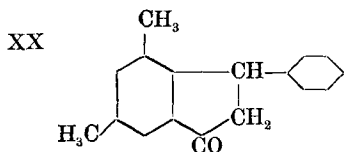
synthetisieren. Die Tatsache, daß das Isoindolderivat XVIII von dem Abbauprodukt XVII verschieden ist, zeigt erneut, daß die v. Braunsche Formulierung des Methyl-phenyl-indanons nicht zu Recht besteht; denn nach der v. Braunschen Konsti-

<sup>1)</sup> Vgl. P. Pfeiffer u. H. de Waal, a. a. O.; A. Schönberg u. H. Michaelis, a. a. O.

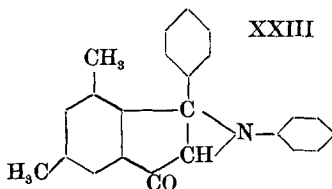
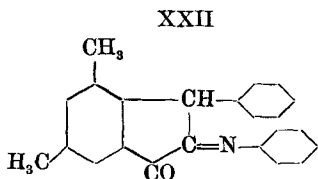
tutionsformel des Indanonkörpers müßten die beiden Isoindolkörper identisch sein.

Durch die Darstellung des Isoindolkörpers XIX haben wir diese Verbindungsklasse weiter vervollständigt.

Eine zum Methyl-phenyl-indanon homologe Verbindung ist der Dimethylkörper XX. Er entsteht leicht durch Ringschluß



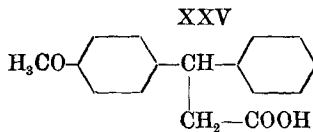
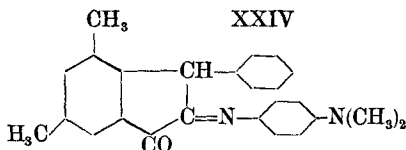
aus der  $\beta$ -*m*-Xylyl-hydrozimsäure XXI, die in sehr reiner Form vom Schmp. 120—120,5° durch Anlagerung von *m*-Xylol an Zimtsäure erhalten wurde<sup>1)</sup>. Das Dimethyl-phenyl-indanon krystallisiert in blaßgelben, monoklinen Nadeln vom Schmelzpunkt 76,5—77,5°. Läßt man auf dieses Keton Nitrosobenzol einwirken, so entstehen nebeneinander zwei Verbindungen von der Formel  $C_{23}H_{19}ON$ . Die eine von ihnen, die leider nur einmal in krystallisierter Form isoliert werden konnte, bildet große, violette Krystalle; in ihr liegt — wie die tiefe Farbe zeigt — zweifellos das Anil XXII vor. Der isomeren Verbindung, die hellgelb gefärbt ist und bei 138° schmilzt, erteilen wir provisorisch die Formel XXIII.



Bei der Kondensation des Ketons mit *p*-Nitroso-dimethylanilin entstehen ebenfalls zwei Verbindungen. Die eine krystallisiert in grünlich schimmernden dunkelbraunen Nadelchen vom Schmp. 141,5—142°. Hier liegt der normale Anilkörper

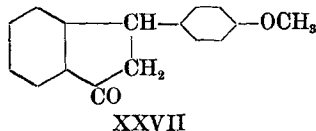
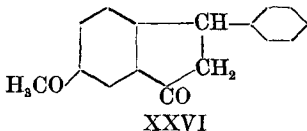
<sup>1)</sup> Vgl. hierzu C. Liebermann u. A. Hartmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 25, 959 (1892) und W. Karsten, Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 1581 (1893); die von ihnen beschriebene Xylylhydrozimsäure war noch unrein.

der Formel XXIV vor. Die zweite Verbindung — orangerote Nadelchen vom Schmp. 193° — enthält ein Sauerstoffatom mehr als der normale Anilkörper. Seine Konstitution ist noch nicht aufgeklärt.



Ein drittes Indanon, ein Methoxy-phenyl-indanon, wurde, ausgehend von der  $\beta$ -p-Anisyl-hydrozimsäure XXV, dargestellt. Diese Säure ist bereits von R. Fosse<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Malonsäure auf p-Methoxy-benzhydrol erhalten worden. Bequemer stellt man sie durch Anlagerung von Anisol an Zimtsäure dar. Die Angaben von Fosse über Aussehen und Schmelzpunkt der Säure (121,5—122,5°) können wir bestätigen.

Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf das Chlorid der Säure bildet sich das gesuchte Methoxy-phenyl-indanon, dem die Konstitutionsformel XXVI oder XXVII zukommt, je



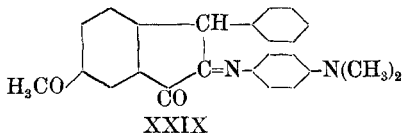
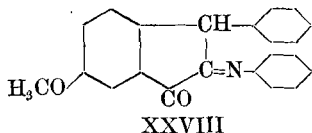
nachdem ob der Ringschluß nach dem methoxylierten oder dem nichtsubstituierten Phenylrest hin erfolgt. Da bei der methoxylierten Phenylhydrozimsäure beim Ringschluß der substituierte Phenylrest bevorzugt wird, so erteilen wir dem methoxylierten Keton die Formel XXVI, die aber durch oxydativen Abbau überprüft werden muß.

Das neue Ringketon ist zunächst ölig; erst nach wochenlangem Stehen erstarrt es zu einer weichen, krystallinen Masse. Um es ganz rein zu erhalten, muß man es zunächst in das Oxim überführen und dieses dann spalten. Das Oxim tritt in zwei stereoisomeren Formen von den Schmp. 166,5 und 146,5°

<sup>1)</sup> Compt. rend. 143, 914 (1906).

auf. Beide Oxime geben bei der Hydrolyse das reine Keton vom Schmp. 59°.

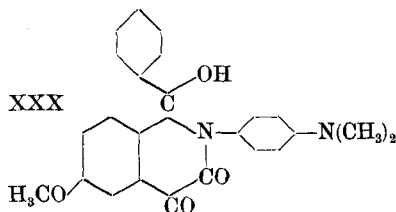
Mit Nitrosobenzol geht das Keton in das tief farbige Anil XXVIII über. Violette bis stahlblaue Nadelchen vom



Schmp. 103°. Das entsprechende Kondensationsprodukt mit Nitrosodimethylanilin besitzt die Konstitutionsformel XXIX. Da es in Lösung außerordentlich empfindlich gegen Luftsauerstoff ist, muß es unter Stickstoff aus ausgekochtem Alkohol umkristallisiert werden: Grünstichig schwarze Blättchen vom Schmp. 104—105°, die sich an der Luft längere Zeit unverändert halten. In Lösung tritt schnell Autoxydation ein. Gemäß der folgenden Tabelle geht die Farbe der Lösungen, die ursprünglich grünblau bis grün gefärbt sind, in wenigen Stunden in Rotbraun bis Orange über:

Lösungsmittel	Farbe kurz nach dem Auflösen	Farbe nach 6 Stunden
Alkohol . . . . .	blaugrün	rotbraun
Dioxan . . . . .	grün	orangerot
Pyridin . . . . .	„	„
Äther . . . . .	„	„
Schwefelkohlenstoff	„	„

Bei dieser Autoxydation werden vom Anil pro Molekül 2 Sauerstoffatome aufgenommen, wobei unter Ringverweiterung das Isochinolinderivat XXX entsteht, welches aus Alkohol in



rotbraunen Blättchen vom Schmp. 165° kristallisiert. Seine Konstitution ergibt sich ohne weiteres aus der Formel des entsprechenden methoxylfreien Produkts (vgl. S. 1).



## Versuchsteil

### A. 6-Methyl-3-phenyl-indanon-(1) und seine Abwandlungen

#### 1. 6-Methyl-3-phenyl-indanon-(1)

##### *Darstellung des Ketons*

Zur Darstellung des Ketons wird zunächst Zimtsäure durch Anlagerung von Toluol in  $\beta$ - $\gamma$ -Tolyl-hydrozimtsäure übergeführt; dann wird die Tolyl-hydrozimtsäure über ihr Chlorid in den Indanonkörper verwandelt.

Die Darstellung der Tolyl-hydrozimtsäure erfolgte im wesentlichen nach Karsten<sup>1)</sup>; sie schmolz bei 142°; der Mischschmelzpunkt mit Zimtsäure lag bei etwa 110°. Durch Einwirkung von Thionylchlorid ging die Säure glatt in ihr Chlorid über<sup>2)</sup>. Hellgelbes Öl vom Sdp. 173° bei 6 mm Druck. Aus dem Chlorid entstand bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid das gesuchte Methyl-phenyl-indanon, das gemäß den Angaben von v. Braun<sup>2)</sup> und seinen Mitarbeitern in reinem Zustand bei 92—93° schmolz; Ausbeute 70% d. Th.

Auf folgendem Wege läßt es sich direkt in reiner Form erhalten, ohne die von den genannten Autoren vorgeschlagene Reinigung über das Oxim vornehmen zu müssen. Man fügt zu einer Lösung von 30 g Säurechlorid in 120 ccm Schwefelkohlenstoff in kleinen Anteilen 15 g feingepulvertes Aluminiumchlorid, verschließt das Reaktionsgefäß mit einem CaCl<sub>2</sub>-Röhrchen und kühlt durch Eintauchen des Gefäßes in Eiswasser. Mit dem jeweiligen Zusatz von Aluminiumchlorid wartet man, bis die heftige Reaktion beendet ist. Nachdem das Ganze über Nacht gestanden hat, rührt man das Reaktionsgemisch in etwa 300 ccm verd. Schwefelsäure ein und schüttelt mit etwa 300 ccm Äther aus. Dann schüttelt man die ätherische Schicht 3-mal mit Sodalösung und 2-mal mit Wasser aus, trocknet sie über Chlorcalcium, dampft zur Trockne ein und krystallisiert den erstarrten Rückstand aus Alkohol um. Farblose Krystalle vom Schmp. 92—93°. Ausbeute 70% d. Th.

<sup>1)</sup> W. Karsten, Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 1579 (1893).

<sup>2)</sup> J. v. Braun, G. Manz u. E. Reinsch, Liebigs Ann. Chem. 468, 291 (1929).

*Konstitutionsbestimmung des Ketons*

Abbau zur nitrierten 2,4-Benzophenondicarbon-säure. Man erhitzt 2 g Indanonkörper mit 1,5 ccm Salpeter-säure ( $d = 1,2$ )  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang im Bombenrohr auf  $190^\circ$ , filtriert, dampft das Filtrat zur Trockne ein und vereinigt den Filtrerrückstand mit dem Trockenrückstand. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren des rohen Oxydationsproduktes aus 50%-igem Alkohol, zunächst unter Zusatz von Tierkohle, erhält man farblose Kryställchen vom Schmp.  $260^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Dioxan, sehr wenig löslich in Ligroin, Benzol und Chloroform.

4,099 mg Subst.: 8,545 mg  $\text{CO}_2$ , 1,130 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_7\text{N}$  Ber. C 57,13 H 2,88 Gef. C 56,85 H 3,08

Zur näheren Charakterisierung führt man die Säure in ihren Methyl-ester über, indem man sie in Methylalkohol löst und die Lösung nach Zusatz von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure 6 Stunden auf dem Wasserbad am Rückfluß erwärmt. Aus Alkohol umkrystallisiert: Sehr feine, lange, farblose, glänzende Nadelchen vom Schmp.  $129^\circ$ .

5,027 mg Subst.: 10,935 mg  $\text{CO}_2$ , 1,810 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3,309 mg Subst.: 0,120 ccm N ( $22,5^\circ$ , 753 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}$  Ber. C 59,46 H 3,81 N 4,08  
Gef. „ 59,32 „ 4,03 „ 4,15

Abbau zur 2,4-Benzophenondicarbon-säure. Man erhitzt 2 g des Ketons mit 15 ccm Salpetersäure ( $d = 1,1$ )  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang im Bombenrohr auf  $190^\circ$ , filtriert die hellgrüne, krystalline Reaktionsmasse ab und trocknet sie neben Chlorcalcium. Dann löst man das Oxydationsprodukt zur Veresterung in Methylalkohol, gibt einige Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu, läßt die Lösung einige Stunden lang auf dem Wasserbad sieden und arbeitet wie üblich auf. Aus Alkohol umkrystallisiert: Schöne, schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp.  $119,5-120^\circ$ . Ausbeute etwa 70% d. Th. Die Krystalle zeigen schiefe Auslöschung und gehören dem triklinen System an. Die maximale Auslöschungsschiefe in der Entwicklungszone beträgt etwa  $38^\circ$  (Auslöschungswinkel für  $n_a$ )<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Die kristallographischen Bestimmungen verdanken wir Prof. Dr. Chudoba-Bonn, dem wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

Der Ester ist leicht löslich in Aceton, Pyridin, Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.

4,695 mg Subst.: 11,760 mg CO<sub>2</sub>, 1,990 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 68,43 H 4,73 Gef. C 68,30 H 4,74

Synthese der 2,4-Benzophenondicarbonsäure<sup>1)</sup>. Man stellt zunächst, im wesentlichen nach der Vorschrift von Th. Zincke<sup>2)</sup>, aus m-Xylol und Benzylchlorid mit Hilfe von Kupferpulver 2,4-Dimethyl-diphenylmethan her. Farblose, viscose Flüssigkeit vom Sdp. 294—298°.

Nimmt man als Kondensationsmittel Aluminiumchlorid, so entsteht ein Reaktionsgemisch, aus dem sich statt des 2,4-Dimethyldiphenylmethans in geringer Menge ein Kohlenwasserstoff isolieren läßt, der unter 7 mm Druck bei 222—227° siedet und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol, dann aus Ligroin farblose Krystalle vom Schmp. 165—167° bildet, die unter der Uviolampe schön blau fluorescieren. Nach dem Ergebnis der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung besitzt dieser Kohlenwasserstoff die Formel C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>, nach der ein Dibenzyl-m-xylol vorliegt<sup>3)</sup>.

4,694 mg Subst. (getr. i. V. bei 100°): 15,715 mg CO<sub>2</sub>, 3,150 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub> Ber. C 92,31 H 7,69 Gef. C 92,22 H 7,58

0,0116, 0,0152 g Subst.: 0,1030, 0,2212 g Campher; *t* = 19°, 12°.

Ber. Mol.-Gew. 286 Gef. Mol.-Gew. 288, 278

Zur Oxydation des 2,4-Dimethyl-diphenylmethans zur entsprechenden Ketodicarbonsäure<sup>4)</sup> wird ein Gemisch von 15 g Kohlenwasserstoff und einer Lösung von 78 g Natriumbichromat in 170 ccm Wasser nach und nach unter kräftigem Schütteln mit 240 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, wobei starke Erwärmung eintritt. Der Versuch ist schnell beendet. Das harzige Reaktionsprodukt wird abgesaugt, in verd. Natronlauge gelöst

<sup>1)</sup> Nach Versuchen von Dr. S. Saure.

<sup>2)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 9, 1761 (1876).

<sup>3)</sup> Vor kurzem hat auch H. Bredereck, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1414 (1939), ein Dibenzyl-m-xylol erhalten; Kondensation von m-Xylol mit Benzylchlorid bei Gegenwart von BeCl<sub>2</sub>. Er beschreibt den Kohlenwasserstoff als farbloses Öl vom Sdp. 240—245° unter 14 mm Druck.

<sup>4)</sup> Vgl. hierzu Th. Zincke, a. a. O.

und aus der filtrierten alkalischen Lösung wieder mit Schwefelsäure ausgefällt. Dann löst man in Äther, filtriert die ätherische Lösung, trocknet sie mit Chlorcalcium, verdampft zur Trockne und löst den Rückstand in wenig Toluol. Aus der Toluollösung scheidet sich nach einiger Zeit die Ketosäure als körniges Produkt aus, das durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt wird. Schmelzpunkt des farblosen Krystallpulvers 278—280°. Mit Methylalkohol bei Gegenwart von  $H_2SO_4$  läßt sich die Säure glatt verestern. Der Methylester krystallisiert nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder Ligroin in schwach gelb gefärbten Nadelchen vom Schmelzpunkt 117—118°, die identisch mit dem durch Abbau erhaltenen Methylester (Schmp. 119,5—120°) sind. Das geht vor allem daraus hervor, daß die beiden Verbindungen das gleiche Aussehen haben, im gleichen System krystallisieren (im triklinen) und die gleiche maximale Auslöschungsschiefe von rund 38° für  $n_\alpha$  besitzen.

Synthese der 2,4'-Benzophenondicarbonsäure. Man gibt zu einer Aufschlämmung von 0,5 g p-Tolylphthalid in verd. Natronlauge eine Lösung von 1,5 g Kaliumpermanganat in wenig Wasser und läßt das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad bis zur Entfernung stehen. Dann filtriert man den gebildeten Braunstein ab, fällt aus der Lösung das Oxydationsprodukt mit Salzsäure aus und krystallisiert es aus 50%-igem Alkohol um. Farblose, säulenförmige Nadeln vom Schmelzpunkt 235,5°; Ausbeute 90% d. Th.

4,793 mg Subst.: 11,030 mg  $CO_2$ , 1,790 mg  $H_2O$ .

$C_{15}H_{10}O_5, H_2O$  Ber. C 62,47 H 4,20 Gef. C 62,75 H 4,18

Zur Überführung der Säure in ihren Methylester gibt man zu ihrer Lösung in Methylalkohol einige Tropfen konz. Schwefelsäure, erhitzt das Reaktionsgemisch etwa 6 Stunden lang auf dem Wasserbad zum Sieden und arbeitet wie üblich auf. Aus Alkohol umkrystallisiert: Farblose, flache säulenförmige Krystalle, die bei 108° schmelzen [Angabe in der Literatur 107°<sup>1)</sup>]. Die Krystalle sind sanduhrförmig gebaut und gehören dem monoklinen System an. Der Mischschmelzpunkt dieses Esters

<sup>1)</sup> H. Limpricht, Liebigs Ann. Chem. 309, 98 (1899).

mit dem isomeren Ester aus der 2,4-Benzophenondicarbonsäure (Abbausäure) liegt bei etwa 89°; die beiden Ester sind also sicher verschieden voneinander.

5,252 mg Subst.: 13,170 mg CO<sub>2</sub>, 2,230 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 68,43 H 4,73 Gef. C 68,39 H 4,75

## 2. 6-Methyl-3-phenyl-1,2-indandion-2-anil

Man gibt zu der warmen Lösung von 4 g Indanonkörper und 3,5 g Nitrosobenzol in möglichst wenig Alkohol 3 Tropfen 10%-ige Natronlauge. Die Lösung färbt sich sofort tiefviolett; nach kurzer Zeit erstarrt sie zu einem dicken Krystallbrei. Das Kondensationsprodukt (Gesamtausbeute etwa 80% d. Th.) ist uneinheitlich. Es besteht zu etwa 85% aus einem ätherlöslichen Anteil von der Formel C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>ON, in dem das gesuchte Anil vorliegt, und einem ätherunlöslichen Anteil C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, der ein Sauerstoffatom mehr als das Anil enthält.

Anil. Man krystallisiert den ätherlöslichen Anteil aus Ligroin um. Dunkelviolette Nadeln, die beim Verreiben ein dunkelmarineblaues Pulver geben und bei 155° schmelzen. Leicht löslich in Benzol und Äther, weniger gut löslich in Alkohol und Ligroin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefrot gefärbt.

5,249 mg Subst.: 16,353 mg CO<sub>2</sub>, 2,620 mg H<sub>2</sub>O. — 9,816 mg Subst.: 0,387 ccm N (22°, 758 mm).

C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> ON	Ber. C 84,88	H 5,47	N 4,50
	Gef. „ 84,88	„ 5,59	„ 4,55

Sauerstoffreichere Verbindung. Der in Äther unlösliche Anteil des Kondensationsproduktes wird aus Chlorbenzol umkrystallisiert. Eigelbe Krystalle, die sich bei etwa 205° orange färben, bei etwa 225° rot werden und bei 230° zu einer tiefroten Flüssigkeit schmelzen. Löslich in Pyridin und Chlorbenzol, schwerer löslich in Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Äther, Alkohol und Ligroin. Konz. Schwefelsäure löst mit tieferer Farbe.

4,600 mg Subst.: 13,615 mg CO<sub>2</sub>, 2,000 mg H<sub>2</sub>O. — 3,047 mg Subst.: 0,119 ccm N (21°, 754 mm).

C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N	Ber. C 80,74	H 5,20	N 4,28
	Gef. „ 80,69	„ 4,87	„ 4,50

Unsere Versuche, die gelbe Substanz mit *o*-Phenylendiamin in ein Chinoxalinderivat überzuführen, waren ergebnislos. Verseifungsversuche mit Alkali waren ebenfalls ohne Erfolg. Mit Hydroxylamin trat keine Oximierung ein.

### 3. 6-Methyl-3-phenyl-1,2-indandion-2(4'-dimethylaminoanil)

Man löst 5 g Indanonkörper und 3,4 g *p*-Nitrosodimethylanilin unter Erwärmen in einer Stickstoffatmosphäre in wenig ausgekochtem Alkohol und setzt etwa 10 Tropfen 10%ige wäßrige Natronlauge hinzu. Die Flüssigkeit gerät dann ins Sieden und färbt sich dunkel-rotbraun. Nach dem Abkühlen krystallisiert das Kondensationsprodukt (80% Ausbeute) in dunklen, fast schwarzen Krystallen aus, die beim Verreiben ein grünstichig schwarzes Pulver geben. Beim Umkrystallisieren des Rohproduktes aus ausgekochtem Alkohol in einer Stickstoffatmosphäre erhält man fast schwarze Krystalle vom Schmp. 146°, die unter dem Mikroskop nur Spuren einer orangeroten Beimengung (Autoxydationsprodukt) erkennen lassen. Leicht löslich mit tief graublauer Farbe in Benzol, mit dunkelgrüner Farbe in Pyridin, mit grüner Farbe in Eisessig, mit dunkelgrüner Farbe in Dioxan, mit blaugrüner Farbe in Chloroform, gut löslich mit dunkelblauer Farbe in Äther und Ligroin, weniger gut löslich mit blaugrüner Farbe in Methyl- und Äthylalkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett gefärbt.

Während der Anilkörper in trockenem Zustand an der Luft und im Licht nicht verändert wird, wird er in Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich durch den Luftsauerstoff oxydiert, indem pro Molekül 2 Atome Sauerstoff aufgenommen werden und die Farbe der Lösungen, die ursprünglich je nach dem Lösungsmittel blau bis grün ist, nach rot umschlägt.

5,296 mg Subst.: 15,575 mg CO<sub>2</sub>, 2,908 mg H<sub>2</sub>O. — 3,216 mg Subst.: 0,213 ccm N (18°, 761 mm).

C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> ON <sub>2</sub>	Ber. C 81,36	H 6,22	N 7,91
	Gef. „ 80,19	„ 6,22	„ 7,91

Der um etwa 1% zu niedrige C-Gehalt wird dadurch bedingt, daß der Verbindung eine geringe Menge Autoxydationsprodukt beigemischt war.

#### 4. Autoxydationsprodukt des Dimethylaminoanils (Formel XVI)

Eine Lösung des Dimethylaminoanils in Alkohol wird unter Durchleiten von Sauerstoff mehrere Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt und dann stark eingeeengt. Es krystallisiert so allmählich in sehr guter Ausbeute (90% d. Th.) das Autoxydationsprodukt aus, welches aus Ligroin umkrystallisiert wird. Orangerote Krystalle, die bei 164—165° schmelzen. Beim Grundkörper der Reihe, dem Dimethylaminoanil des 3-Phenylindandions erfolgt die Autoxydation wesentlich schneller als im vorliegenden Fall.

Die orangeroten Krystalle zeigen in konz. Schwefelsäure keine Halochromie. Aus den Lösungen in wäßrigen Säuren wird mit Ammoniak das unveränderte Produkt ausgefällt.

5,193 mg Subst.: 14,255 mg CO<sub>2</sub>, 2,750 mg H<sub>2</sub>O. — 2,757 mg Subst.: 0,172 ccm N (24,5°, 764 mm).

C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 74,62	H 5,70	N 7,26
	Gef. „ 74,84	„ 5,88	„ 7,20

#### 5. Abbau des Autoxydationsproduktes zu einem Isoindolderivat (Formel XVII)

Man schlämmt 200 mg des Autoxydationsproduktes in 10 ccm 20%-iger Kalilauge auf, gibt einige Tropfen Alkohol hinzu und kocht 6 Stunden lang am Rückflußkühler. Das Autoxydationsprodukt geht allmählich in Lösung, dann kommt es zur Abscheidung eines orangegelben Pulvers. Nach dem Erkalten säuert man das Reaktionsgemisch mit Salzsäure an, filtriert, macht alkalisch, saugt den krystallinen Niederschlag ab und trocknet ihn auf Ton. Aus Alkohol umkrystallisiert: Grünlich schimmernde, fast farblose Nadelchen, die sich gegen 260° braun färben und bei 267,5° schmelzen. Leicht löslich in Benzol und Chlorbenzol, löslich in Pyridin und Alkohol, fast unlöslich in Äther, Eisessig und Ligroin. Konz. Schwefelsäure löst fast farblos.

5,233 mg Subst.: 15,410 mg CO<sub>2</sub>, 2,980 mg H<sub>2</sub>O. — 3,220 mg Subst.: 0,229 ccm N (23°, 764 mm).

C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> ON <sub>2</sub>	Ber. C 80,66	H 6,48	N 8,19
	Gef. „ 80,31	„ 6,37	„ 8,24

Unsere Versuche, den Isoindolkörper mit Hilfe von Schwefelsäure in das entsprechende Phthalid überzuführen, führten nicht zum Ziel. In der Grundreihe (bei der methylenfreien Verbindung) läßt sich diese Reaktion leicht verwirklichen.

## 6. Synthese eines isomeren Isoindolderivates (Formel XVIII)

Man erhitzt ein Gemisch von 0,8 g p-Tolylphthalid<sup>1)</sup> und 3 g Dimethyl-p-phenylendiamin am Steigrohr zum gelinden Sieden. Nach etwa 20 Minuten setzt die Reaktion, die an dem charakteristischen prasselnden Geräusch, welches die zurückfließenden Wassertropfen in der heißen Flüssigkeit verursachen, zu erkennen ist, ein. Nachdem man das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde lang zum Sieden erhitzt hat, läßt man erkalten und gibt die 10-fache Menge Alkohol hinzu. Es scheidet sich so in etwa 90%iger Ausbeute ein feines, grau-grünes Pulver ab, das mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert wird. Feine, hellgrünlich-gelbe Nadelchen, die bei 229,5° schmelzen. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Benzol und Aceton, löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Äther, Ligroin und verd. Natronlauge. Konz. Schwefelsäure löst farblos.

4,470 mg Subst.: 13,195 mg CO<sub>2</sub>, 2,600 mg H<sub>2</sub>O. — 3,179 mg Subst.: 0,229 ccm N (23,5°, 763 mm).

C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> ON <sub>2</sub>	Ber. C 80,66	H 6,48	N 8,19
	Gef. „ 80,50	„ 6,51	„ 8,35

Kondensiert man p-Tolylphthalid statt mit Dimethyl-p-phenylendiamin mit Anilin, so erhält man ein Isoindolderivat der Formel C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>ON (Konstitutionsformel XIX), welches als Grundkörper der obigen Verbindung aufgefaßt werden kann. Aus Ligroin umkrystallisiert: Feine, farblose Nadeln vom Schmp. 190°.

4,487 mg Subst.: 13,870 mg CO<sub>2</sub>, 2,310 mg H<sub>2</sub>O. — 2,840 mg Subst.: 0,116 ccm N (23°, 763 mm).

C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> ON	Ber. C 84,24	H 5,68	N 4,68
	Gef. „ 84,30	„ 5,76	„ 4,73

<sup>1)</sup> Darstellung vgl. H. Limpricht, Liebigs Ann. Chem. 314, 251 (1900).



**B. 4,6-Dimethyl-3-phenyl-indanon-(1) und seine Derivate****1. 4,6-Dimethyl-3-phenyl-indanon-(1)**

Die Darstellung dieses Ketons erfolgt über die  $\beta$ -m-Xylylhydrozimtsäure. Die Vorschrift von C. Liebermann und A. Hartmann<sup>1)</sup> zur Gewinnung dieser Säure wurde dahin abgeändert, daß auf 10 g Zimtsäure nur 70 ccm m-Xylol angewandt wurden; im übrigen wurde nach der vorliegenden Vorschrift gearbeitet. Beim Umkrystallisieren des Rohprodukts aus 60%igem Alkohol erhielten wir schöne, farblose Nadeln vom Schmp. 120,5—121°. Ausbeute 80% d. Th. Liebermann und Hartmann beschreiben die Säure als colophoniumartige Masse. W. Karsten<sup>2)</sup>, der die Versuche von L. und H. wiederholt hat, fällte die rohe Säure aus methylalkoholischer Lösung mit Wasser um; nach ihm schmilzt die Säure (Aussehen nicht angegeben) bei 111—112°.

5,370 mg Subst.: 15,775 mg CO<sub>2</sub>, 3,420 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 80,27 H 7,14 Gef. C 80,11 H 7,13

Beim Erwärmen mit Thionylchlorid geht die Säure in ihr Chlorid über. Gelbes Öl vom Sdp. 180—184° bei 6 mm Druck.

Indanonkörper. Man fügt zu einer Lösung von 30 g Säurechlorid in 150 ccm Schwefelkohlenstoff in kleinen Anteilen 20 g feingepulvertes Aluminiumchlorid, verschließt das Gefäß mit einem Chlorcalciumröhrchen und kühlt mit Wasser. Die Reaktion setzt sofort ein und erfolgt recht heftig. Man läßt bei Zimmertemperatur über Nacht stehen, rührt das Reaktionsgemisch in 300 ccm verd. Schwefelsäure ein, schüttelt mit 300 ccm Äther aus, wäscht die Äther-Schwefelkohlenstoff-Schicht mit Sodalösung, dann mit Wasser, trocknet sie über Chlorcalcium und destilliert den Äther und den Schwefelkohlenstoff unter vermindertem Druck ab. Der Rückstand erstarrt nach kurzer Zeit zu einem dicken Krystallbrei, der abgesaugt und mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert wird. Blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 76,5—77,5°. Ausbeute nahezu 75% d. Th. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton und Pyridin, gut löslich

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 959 (1892).

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 1581 (1893).

in Alkohol, Eisessig und Benzol. Konz. Schwefelsäure löst mit blaßgelber Farbe.

4,915 mg Subst.: 15,515 mg CO<sub>2</sub>, 2,990 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O Ber. C 86,39 H 6,83 Gef. C 86,09 H 6,81

## 2. Einwirkungsprodukte von Nitrosobenzol auf das Dimethyl-phenyl-indanon

Man gibt zu der warmen Lösung von 5 g Keton und 2,5 g Nitrosobenzol in wenig Alkohol 10 Tropfen 10%ige Natronlauge. Nach kurzer Zeit erstarrt die tiefviolette Lösung zu einem Krystallbrei, der in der Hauptsache aus schmutzig gelben, in Alkohol löslichen Nadelchen besteht, denen in geringer Menge ein in Alkohol unlösliches gelbes Nebenprodukt beigemischt ist. Die Mutterlauge ist tiefviolett gefärbt.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren des in Alkohol löslichen Anteils aus Alkohol erhält man hellgelbe, feine Nadelchen, die unter vorhergehender Braunfärbung bei 138° schmelzen. Leicht löslich in Pyridin, Benzol, Dioxan und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin und Äther. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe. Es liegt hier eine Verbindung C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>ON vor, die isomer mit dem gesuchten Anilkörper ist.

4,571 mg Subst.: 14,200 mg CO<sub>2</sub>, 2,430 mg H<sub>2</sub>O. — 3,243 mg Subst.: 0,122 ccm N (22°, 763 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>ON Ber. C 84,88 H 5,89 N 4,31  
Gef. „ 84,72 „ 5,95 „ 4,37

Aus der violetten Mutterlauge (vgl. oben) wurde ein einziges Mal der eigentliche Anilkörper in großen, violetten, triklinen Krystallen vom Schmp. 95—96° erhalten, die sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe lösten. Die Ausbeute war gering.

5,063 mg Subst.: 15,735 mg CO<sub>2</sub>, 2,660 mg H<sub>2</sub>O. — 2,821 mg Subst.: 0,109 ccm N (24°, 754 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>ON Ber. C 84,88 H 5,89 N 4,31  
Gef. „ 84,76 „ 5,88 „ 4,41

## 3. 4,6-Dimethyl-3-phenyl-1,2-indandion-2-(4'-dimethylamino anil)

Man löst 3 g Keton und 1,9 g p-Nitroso-dimethylanilin in der Wärme unter Stickstoff in möglichst wenig ausgekochtem

Alkohol und gibt zu der warmen Lösung 10 Tropfen 10%ige Natronlauge. Nach kurzer Zeit erstarrt die tiefbraune Lösung zu einem Krystallbrei, der zu etwa gleichen Teilen aus grün schillernden, dunkelbraunen Blättchen und orangeroten Nadelchen besteht, die durch mehrfache Flotation in Äther, wobei die Blättchen schnell zu Boden sinken, voneinander getrennt werden.

Die dunkelbraunen, grün schillernden Blättchen schmelzen bei 141,5—142°; sie lassen sich nicht gut umkrystallisieren, da sie in Lösung stets zu einem erheblichen Teil in die orangeroten Nadelchen übergehen. Letztere schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 193°. Gesamtausbeute an Kondensationsprodukten etwa 80% d. Th. In konz. Schwefelsäure lösen sich die beiden Verbindungen mit orangeroter Farbe.

In den dunkelbraunen, grün schillernden Blättchen liegt der Anilkörper vor, während die orangeroten Nadelchen ein Autoxydationsprodukt des Anilkörpers sind (Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff pro Molekül).

#### Dunkelbraune Blättchen.

4,631 mg Subst.: 13,815 mg CO<sub>2</sub>, 2,720 mg H<sub>2</sub>O. — 2,046 mg Subst.: 0,135 ccm N (28°, 753 mm).

C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> ON <sub>2</sub>	Ber. C 81,48	H 6,57	N 7,61
	Gef. „ 81,36	„ 6,57	„ 7,41

#### Orangerote Nadelchen.

3,728 mg Subst.: 10,675 mg CO<sub>2</sub>, 2,170 mg H<sub>2</sub>O. — 2,472 mg Subst.: 0,158 ccm N (24°, 763 mm).

C <sub>25</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 78,09	H 6,30	N 7,29
	Gef. „ 78,09	„ 6,51	„ 7,38

### C. 6-Methoxy-3-phenylindanon-(1) und seine Derivate

#### 1. 6-Methoxy-3-phenylindanon-(1)

Die Darstellung dieses Ketons erfolgte über die β-p-Anisylhydrozimtsäure.

Anisylhydrozimtsäure. Man läßt in die warme Lösung von 5 g Zimtsäure in 25 ccm frisch destilliertem und über Chlorcalcium getrocknetem Anisol auf dem Wasserbad unter gutem Rühren im Verlauf 1 Stunde 6 g konz. Schwefelsäure

zutropfen. Dann läßt man die orangerot gewordene Lösung unter weiterem Rühren 9 Stunden lang auf dem Wasserbad stehen; nach dem Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Das Reaktionsgemisch versetzt man mit Eis, neutralisiert bei 0° mit konz. Natronlauge (etwa 10 ccm), entfernt das überschüssige Anisol mit Wasserdampf, säuert den Rückstand eben mit verd. Salzsäure an, saugt das Reaktionsprodukt ab, wäscht es mit Wasser gut aus und krystallisiert es 2-mal aus 50 ccm 50%-iger Essigsäure um, das erstemal bei Gegenwart von Tierkohle. Ausbeute etwa 70% d. Th. Farblose Krystalle vom Schmp. 77°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton, Äther und Chloroform, löslich in Alkohol und Dioxan, schwer löslich in Benzol und Wasser, unlöslich in Ligroin.

4,720 mg Subst.: 12,965 mg CO<sub>2</sub>, 2,620 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 74,96 H 6,30 Gef. C 74,91 H 6,21

Das Chlorid der Säure bildet sich in guter Ausbeute beim Erwärmen mit Thionylchlorid. Hellgelbes Öl vom Sdp. 176 bis 182° (4 mm Druck).

Indanonkörper. Man fügt zu einer Lösung von 35 g Säurechlorid in 160 ccm Schwefelkohlenstoff unter Kühlung in kleinen Anteilen 45 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid und läßt unter Feuchtigkeitsabschluß über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Dann rührt man das Reaktionsgemisch unter Eiskühlung in etwa 300 ccm verd. Schwefelsäure ein, schüttelt mit etwa 300 ccm Äther aus, wäscht die ätherische Schicht mehrfach mit Sodalösung, dann mit Wasser, trocknet sie über Chlorcalcium, filtriert und destilliert den Äther und den Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad ab. Es hinterbleibt ein öliger Rückstand, der i. V. destilliert wird. Das so erhaltene Keton bildet ein hellgelbes Öl, welches unter 6 mm Druck bei 203° siedet. Ausbeute etwa 60% d. Th. Erst nach wochenlangem Stehen erstarrt das Öl zu einer weichen Krystallmasse. Um das Keton in gut krystallisierter Form zu erhalten, muß man das ölige Produkt über das Oxim reinigen.

Analyse des öligen Produktes.

4,757 mg Subst.: 14,005 mg CO<sub>2</sub>, 2,490 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 80,60 H 5,93 Gef. C 80,30 H 5,86

Darstellung des Oxims in der üblichen Weise mit salzsaurem Hydroxylamin und wasserfreiem Natriumacetat in Alkohol bei Wasserbadtemperatur. Beim Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Alkohol scheiden sich zunächst große, farblose Nadeln vom Schmp.  $166,5^{\circ}$  ab ( $\alpha$ -Form); aus der Mutterlauge krystallisieren — aber erst nach längerem Stehen — feine, farblose Nadelchen vom Schmp.  $146,5^{\circ}$  aus ( $\beta$ -Form). Bei erneutem Umkrystallisieren der beiden Oxime aus Alkohol ändern sich die Schmelzpunkte nicht. Die Gesamtausbeute an  $\alpha + \beta$ -Oxim beträgt etwa  $85\%$  d. Th.

 $\alpha$ -Oxim.

5,182 mg Subst.: 14,395 mg  $\text{CO}_2$ , 2,780 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3,023 mg Subst.: 0,147 ccm N ( $23,5^{\circ}$ , 763 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}$	Ber. C 75,85	H 5,97	N 5,53
	Gef. „ 75,76	„ 6,00	„ 5,62

 $\beta$ -Oxim.

3,055 mg Subst.: 0,140 ccm N ( $21^{\circ}$ , 759 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}$	Ber. N 5,53	Gef. N 5,31
--	-------------	-------------

Durch Hydrolyse der beiden reinen Oxime mit konz. Salzsäure in alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur erhält man das Keton nach dem Umkrystallisieren aus  $60\%$ igem Alkohol in mikroskopisch kleinen, farblosen Nadelchen vom Schmp.  $59^{\circ}$ . Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, in  $10\%$ -iger Natronlauge sind sie schwer löslich.

5,340 mg Subst.: 15,695 mg  $\text{CO}_2$ , 2,890 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$	Ber. C 80,63	H 5,93	Gef. C 80,16	H 6,05
--	--------------	--------	--------------	--------

## 2. 6-Methoxy-3-phenyl-1,2-indandion-2-anil

Man gibt zu einer auf  $15^{\circ}$  abgekühlten Lösung von 2,4 g öligem Methoxy-phenyl-indanon und 1,1 g frisch dargestelltem Nitrosobenzol in 30 ccm Alkohol innerhalb von 10 Minuten 30 Tropfen  $10\%$ -ige Natronlauge und sorgt durch Kühlen mit Eiswasser dafür, daß die Temperatur  $20^{\circ}$  nicht übersteigt. Nach 6-stündigem Stehen der tief-blauvioletten Lösung filtriert man das Kondensationsprodukt ab und wäscht es mit etwas Alkohol aus. Nun löst man das Rohprodukt in Alkohol, worauf ein gelbes Nebenprodukt zurückbleibt. Aus der alkoholischen Lösung krystallisieren allmählich violette bis stahlblaue Nadelchen

aus, die bei 130° schmelzen (Ausbeute 80%). Sie sind in der Luft beständig und lösen sich in konz. Schwefelsäure mit orange-roter Farbe.

5,091 mg Subst.: 15,030 mg CO<sub>2</sub>, 2,430 mg H<sub>2</sub>O. — 6,621 mg Subst.: 0,243 ccm N (23°, 756 mm).

C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N	Ber. C 80,70	H 5,24	N 4,28
	Gef. „ 80,52	„ 5,34	„ 4,21

### 3. 6-Methoxy-3-phenyl-1,2-indandion- 2-(4'-dimethylaminoanil)

Man löst 2,4 g Indanonkörper und 1,5 g p-Nitrosodimethylanilin in einer Stickstoffatmosphäre in 30 ccm ausgekochtem Alkohol, kühlt auf 15° ab und gibt vorsichtig — innerhalb von 5 Minuten — 50 Tropfen 10%-ige Natronlauge hinzu, wobei man mit Eiswasser kühlt. Die Reaktionstemperatur soll 18° nicht übersteigen. Die Lösung färbt sich nach kurzer Zeit dunkel-rotbraun; man läßt sie einen Tag verschlossen stehen und saugt den gebildeten schwarzen Krystallbrei scharf ab. Auswaschen mit wenig ausgekochtem Alkohol und Trocknen auf Ton. Ausbeute etwa 85% d. Th. Beim Umkrystallisieren des Rohproduktes in einer Stickstoffatmosphäre aus ausgekochtem Alkohol erhält man grünstichig-schwarze Blättchen vom Schmp. 104—105°, die unter dem Mikroskop Spuren des Autoxydationsproduktes erkennen lassen. — Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure und in Eisessig mit carminroter Farbe. Leicht löslich in Aceton, Pyridin, Chloroform, Benzol usw.; schwer löslich in Äther und Ligroin.

4,025 mg Subst.: 11,360 mg CO<sub>2</sub>, 2,150 mg H<sub>2</sub>O. — 2,485 mg Subst.: 0,167 ccm N (23°, 756 mm).

C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	Ber. C 77,80	H 5,99	N 7,56
	Gef. „ 76,97	„ 5,98	„ 7,71

In krystallisierter Form hält sich die Verbindung wochenlang unverändert. Dagegen tritt in Lösung in wenigen Stunden Autoxydation ein, wobei die Farbe, die in Methyl- und Äthylalkohol primär grünblau, in Dioxan, Pyridin, Benzol und Schwefelkohlenstoff primär grün ist, in Rotbraun bis Orangerot übergeht. Bei dieser Oxydation werden pro Molekül Dimethylaminoanil 2 Atome Sauerstoff aufgenommen.

## 4. Autoxydationsprodukt des Dimethylaminoanils

Man saugt durch die alkoholische Lösung des Dimethylaminoanils unter Erwärmen auf dem Wasserbad  $\frac{1}{2}$  Stunde lang einen kräftigen Luftstrom. Nach dem Erkalten der Lösung krystallisiert das Autoxydationsprodukt in rotbraunen Blättchen aus, die aus Alkohol umkrystallisiert werden. Schmelzpunkt  $165^{\circ}$ . Leicht löslich in Pyridin, Dioxan und Chloroform, löslich in Benzol und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Ligroin und Äther.

4,881 mg Subst.: 12,820 mg  $\text{CO}_2$ , 2,420 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 2,570 mg Subst.: 0,156 ccm N ( $24^{\circ}$ , 756 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2$	Ber. C 71,61	H 5,51	N 6,97
	Gef. „ 71,65	„ 5,55	„ 6,94