

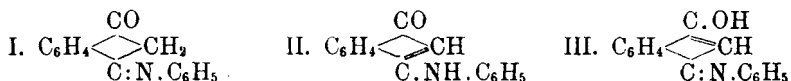
27. Wilhelm Wislicenus und Hugo Pfannenstiel: Über die Anilin-Derivate des Indandions. 1. Mitteilung über Indandion und Bindon.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 8. Dezember 1916.)

Die Kondensationsprodukte, die man aus 1.3-Indandion (Diketo-hydrinden) und aus Bindon (Anhydro-bis-diketohydrinden)¹⁾ erhalten kann, lassen sich durch Anilin aufspalten, worüber weitere Mitteilungen folgen sollen. Um zunächst die Spaltungsprodukte näher kennen zu lernen, wurde die Einwirkung von aromatischen Aminen auf Indandion und Bindon untersucht. Es liegt hierüber bisher nur eine Arbeit von C. Liebermann²⁾ vor, der als erster die schöne Blaufärbung beobachtet hat, welche beim Erwärmen von Bindon, Anilin und Eisessig auftritt. Liebermann hat die Verbindung nicht näher beschrieben, aber unter Anwendung anderer aromatischer, primärer Basen eine Anzahl von Substanzen dargestellt, die alle aus 1 Mol. Bindon und 1 Mol. der betreffenden Base unter Wasseraustritt entstanden sind, und die er als substituierte »Anhydro-bis-diketohydrinden - Anilide« benennt. Auch bei großem Überschuß an Base entstehen diese Verbindungen immer aus gleichen Molekülen Keton und der betreffenden Base. Demgegenüber konnten wir feststellen, daß bei längerem Erwärmen in Eisessig 4 Mol. Anilin mit 1 Mol. Bindon in Reaktion treten, daß dann aber letzteres aufgespalten wird. Es entsteht dabei ein Abkömmling des einfachen Indandions und zwar das unten beschriebene Dianil-indandion.

Das 1.3-Indandion selbst kann man durch Anilin in ein Mono-anil-derivat, wie auch in dieses Dianil-indandion überführen. Bei gewöhnlicher Temperatur oder bei kurzer Reaktionsdauer entsteht das Anil-indandion (I.).

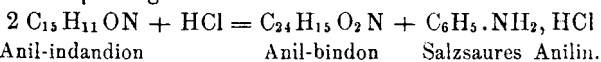


Es krystallisiert in gelbgrün durchsichtigen Blättchen, die durch einen prächtigen metallischen, bronzefarbenen Oberflächenglanz ausgezeichnet sind. Es ist identisch mit der Substanz, die Schloßberg³⁾ aus Monobromindon und Anilin erhalten und als Anilido-indon (II.) formuliert hat. Es ist noch eine dritte Formel (III) möglich, welche

¹⁾ Frühere Mitteilungen: B. 20, 593 [1887]; A. 246, 347 [1888]; 252, 72 [1889]; 277, 362 [1893]; B. 31, 2935 [1898].

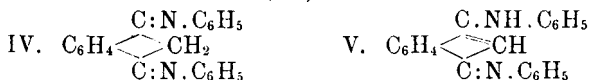
²⁾ B. 30, 3138 [1897]. ³⁾ B. 33, 2427 [1900].

die Enolform zu I ist. Zwischen diesen Formeln können wir zunächst nicht entscheiden, da noch keine genauere Untersuchung in dieser Richtung angestellt worden ist. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß alle drei eine Bedeutung besitzen. Da das Anil-indandion sowohl mit Säuren, als auch mit Alkalien (unbeständige) Salze zu bilden scheint, so könnte etwa der freien Substanz die Formel I, den Salzen mit Säuren Formel II und den Alkalisalzen III zugrunde liegen. Außerordentlich leicht geht Anil-indandion bei Gegenwart stark verdünnter Säuren in die blaue Liebermannsche Anilinverbindung des Bindons über. Dem Endergebnis nach ist dies eine Kondensation zweier Moleküle unter Abspaltung von 1 Mol. Anilinsalz:

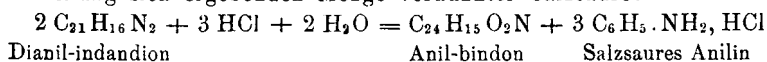


Erhitzt man aber Anil-indandion mit überschüssiger Salzsäure, so wird schließlich alles Anilin abgespalten, und es entsteht Indandion zurück, das unter den Bedingungen der Reaktion gleichzeitig zu einem kleinen Teil in Bindon übergeht.

Das Dianil-indandion (IV.):

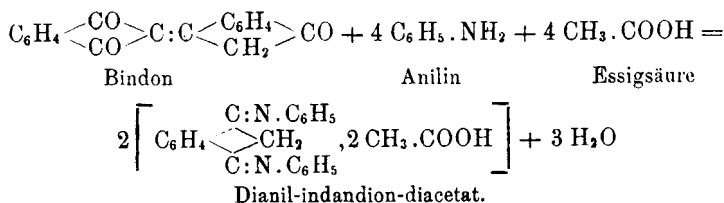


erhält man beim Erwärmen von 1.3-Indandion mit überschüssigem Anilin und etwas Eisessig. Es ist eine krystallisierende Base von lebhaft orangegelber Farbe. Sie bildet sowohl mit einem wie auch mit zwei Äquivalenten Säure gut krystallisierende rote Salze, die durch Wasser langsam hydrolysiert werden, und denen möglicherweise die Formel V zuzuerteilen ist. Auch diese Substanz geht in das blaue Anil-bindon über, am glattesten beim Erwärmen mit der aus folgender Gleichung sich ergebenden Menge verdünnter Salzsäure:



Durch längeres Erwärmen mit überschüssiger Mineralsäure wird alles Anilin abgespalten unter Rückbildung von Indandion und kleinen Mengen Bindon.

Die eingangs erwähnte Aufspaltung des Bindons kann in umgekehrter Reaktion durch einen Überschuß von Anilin bei Gegenwart von etwas Eisessig und durch längeres Erwärmen bewirkt werden:



Aus der roten Lösung isoliert man am besten das salzsaure Salz durch Zugabe von Chlornatrium. Diese Spaltungsreaktion ist auch für die höheren Kondensationsprodukte des Indandions und Bindous anwendbar.

Anil-indandion.

3 g Indandion wurden mit einer erkalteten Mischung von 10 g Anilin und 20 g Eisessig übergossen und unter wiederholtem Umschütteln etwa 1 Stunde stehen gelassen. Das Indandion ging in Lösung, und bald schied sich ein krystallinischer, schmutzigrüner Niederschlag ab. Dieser wurde nach dem Abfiltrieren mit Äther digeriert, der etwas blaues Anil-bindon und Anilin-acetat aufnimmt und das Anil-indandion zurückläßt. Besser noch ist es, Indandion in der 3—4-fachen Menge Anilin auf dem Wasserbade zu lösen und nach dem Erkalten verdünnte Essigsäure im Überschuß hinzuzufügen. Aus der Flüssigkeit fällt nach kurzer Zeit das Anil-indandion als gelbgrüner Niederschlag aus. Aus Aceton krystallisiert es in rechteckigen, im durchfallenden Licht gelbgrün gefärbten Blättchen mit metallisch bronzeglänzender Oberfläche. Bei langsamem Verlauf der Krystallisation entstehen derbere Täfelchen, bei sehr rascher Abscheidung, z. B. aus heißer Benzollösung oder beim Verdunsten eines Tropfens einer Lösung auf einem Objektträger bilden sich feine Nadelchen. In Alkohol, Aceton, Chloroform ist die Substanz mit braungelber Farbe leicht löslich, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Äther und Wasser. Bei etwa 208° schmilzt sie unter Zersetzung.

0.1754 g Sbst.: 0.5206 g CO₂, 0.0808 g H₂O. — 0.2170 g Sbst.: 11.8 ccm N (16°, 740 mm).

C₁₅H₁₁ON. Ber. C 81.4, H 5.0, N 6.3.

Gef. » 81.0, » 5.2, » 6.2.

Mit alkoholischem Kali entsteht eine orangegelbe Lösung, die wahrscheinlich ein Alkalisalz enthält. Leitet man trocknes Salzsäuregas in eine Aufschlammung von Anil-indandion in absolutem Äther, so verwandelt es sich in fast farblose Nadelchen, die wahrscheinlich ein salzsaures Salz sind. Trennt man dieses vor der chlorwasserstoffhaltigen Äther-Mutterlauge, so geht es rasch in blaues Anil-bindon über.

In kaltem Eisessig löst sich Anil-indandion unverändert. Beim Erhitzen der Lösung wird diese blau. Eine alkoholische oder Acetonlösung nimmt beim Ansäuern mit einer Mineralsäure schon in der Kälte eine tiefblaue Farbe an und scheidet beim Verdünnen mit Wasser Anil-bindon ab. In der wäßrigen Flüssigkeit findet sich das betreffende Salz des Anilins.

Dianil-indandion.

Erhitzt man 1 g 1.3-Indandion mit 20 g Anilin und etwa 5 g Eisessig auf dem Wasserbade, so wird die Flüssigkeit ungefähr im Laufe einer Stunde tiefrot und enthält das Acetat des Dianil-indandions. Man versetzt nun mit

soviel verdünnter Essigsäure, daß das überschüssige Anilin in Lösung geht, filtriert durch ein feuchtes Filter und setzt konzentrierte Kochsalzlösung hinzu. Nach kurzer Zeit krystallisiert das Hydrochlorid der Base in roten Nadeln aus. Mit demselben Ergebnis kann man auch vom Bindon ausgehen, wobei zunächst das tiefblaue Anil-bindon entsteht. Man erhitzt solange auf dem Wasserbad, bis die Flüssigkeit tiefrot geworden ist und isoliert daraus das Hydrochlorid wie oben.

Aus dem Hydrochlorid erhält man die freie Base, wenn man es in Alkohol löst und stark verdünnte Natronlauge hinzufügt. Das Dianil-indandion fällt in feinen langen, lebhaft orangefarbenen Nadeln aus und kann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Aus 96-prozentigem Alkohol erhält man bräunlichrote, derbe, kurze Prismen. Die Krystalle enthalten 1 Mol. Wasser und schmelzen bei 180—181°:

0.1326 g Sbst.: 0.3914 g CO₂, 0.0708 g H₂O. — 0.1452 g Sbst.: 0.4254 g CO₂, 0.0760 g H₂O. — 0.1976 g Sbst.: 15.5 ccmN (19°, 730 mm).

C₂₁H₁₆N₂ + H₂O. Ber. C 80.2, H 5.8, N 8.9.
Gef. » 80.5, 79.9 » 6.0, 5.8, » 8.5.

Bei 100° verliert die Substanz das Wasser, ohne ihre Farbe wesentlich zu ändern. Den Schmelzpunkt beobachteten wir bei einem solchen Präparat zu 176—177°.

0.1204 g Sbst.: 0.3761 g CO₂, 0.0590 g H₂O. — 0.0748 g Sbst.: 0.2325 g CO₂, 0.0382 g H₂O.

C₂₁H₁₆N₂. Ber. C 85.1, H 5.4.
Gef. » 85.2, 84.7, » 5.5, 5.7.

Dianil-indandion ist in Aceton, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol leicht, in Petroläther schwer, in Wasser unlöslich. Mit Alkalien gibt es keine, mit Säuren gut krystallisierende rote Salze, die durch Wasser langsam gespalten werden. Es wurden Salze mit einem und mit zwei Äquivalenten Säure erhalten.

Das Hydrochlorid erhält man, wie oben erwähnt, wenn man die verdünnte essigsäure Lösung mit Kochsalzlösung versetzt. Wegen seiner Schwerlöslichkeit eignet es sich zur Isolierung und Erkennung des Dianil-indandions. Aus einer heißen alkoholischen Lösung krystallisiert es auf Zusatz von etwas Äther in tief dunkelroten, glänzenden Prismen. Zwischen 253° und 260° sintert es im Schmelzpunktsröhrchen zusammen. In der beschriebenen Weise bereitet, enthält das Salz ein Molekül Krystallwasser.

0.1637 g Sbst.: 0.4310 g CO₂, 0.0822 g H₂O. — 0.3017 g Sbst.: 0.7926 g CO₂, 0.1338 g H₂O. — 0.1120 g Sbst.: 8.0 ccm N (20°, 755 mm). — 0.1484 g Sbst.: 10.5 ccm N (16°, 730 mm). — 0.3790 g Sbst.: 0.1602 g AgCl. — 0.2772 g Sbst.: 0.1130 g AgCl.

$C_{21}H_{17}N_2Cl + H_2O$. Ber. C 71.8, H 5.5, N 8.0, Cl 10.1.
Gef. » 71.8, 71.6, » 5.6, 5.0, » 7.8, 7.9, » 10.4, 10.1.

Ein wasserfreies Hydrochlorid kann man darstellen, wenn man die orangefarbene Lösung der wasserfreien Base in absolutem Äther mit Chlorwasserstoff-gesättigtem Äther vermischt. Es fällt sofort ein scharlachroter Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol und Zusatz von Äther entstehen kurze feine Prismen, deren Farbe etwas heller ist, als die des wasserhaltigen Salzes.

0.1116 g Sbst.: 0.3090 g CO_2 , 0.0506 g H_2O . — 0.2304 g Sbst.: 8.0 ccm N (22°, 720 mm). — 0.2174 g Sbst.: 0.0940 g AgCl. — 0.2429 g Sbst.: 0.1076 g AgCl.

$C_{21}H_{17}N_2Cl$. Ber. C 75.8, H 5.1, N 8.4, Cl 10.7.
Gef. » 75.5, » 5.1, » 8.3, » 10.6, 10.7.

Das Monosulfat des Dianil-indandions erhält man ebenso wie das Hydrochlorid. Man setzt zu der roten, verdünnt essigsauen Lösung eine gesättigte Natriumsulfatlösung unter Zusatz von etwas Schwefelsäure. Nach längerem Stehen fällt ein roter Niederschlag aus. Er wird nach dem Trocknen mit Äther gewaschen und aus heißem Alkohol, in dem er schwerer löslich ist, als das Hydrochlorid, unter Zusatz von Äther umkrystallisiert. Es bildet rote Rhomben, die im auffallenden Licht dunkelpurpurrot erscheinen.

Die Analyse ergibt 2 Moleküle Krystallwasser.

0.1192 g Sbst.: 0.3028 g CO_2 , 0.0560 g H_2O . — 0.2037 g Sbst.: 15 ccm N (22°, 734 mm). — 0.2387 g Sbst.: 0.0756 g $BaSO_4$.

$(C_{21}H_{16}N_2)_2, H_2SO_4 + 2H_2O$. Ber. C 69.4, H 5.3, SO_4 13.2.
Gef. » 69.3, » 5.3, » 13.1.

Ein Bisulfat des Dianil-indandions konnte dargestellt werden durch Zusatz konzentrierter Schwefelsäure in kleinem Überschuß zur absolut ätherischen Lösung des Dianil-1.3-indandions. Der rote Niederschlag krystallisiert aus trockenem Alkohol in schönen mikroskopischen, roten Nadeln.

0.1160 g Sbst.: 0.2715 g CO_2 , 0.0514 g H_2O . — 0.1399 g Sbst.: 9.4 ccm N (22°, 734 mm). — 0.1030 g Sbst.: 0.0616 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{16}N_2, H_2SO_4$. Ber. C 63.9, H 4.6, N 7.1, SO_4 24.4.
Gef. » 63.8, » 4.9, » 7.5, » 24.6.

Bei Berührung mit Wasser oder in wäßrigem Alkohol gelöst, tritt eine langsam verlaufende Hydrolyse ein, bei der zuerst das Monosulfat und dann das freie Dianil-indandion entsteht.

Ein Diacetat des Dianil-indandions entsteht aus der ätherischen Lösung der freien Base auf Zusatz von wenig Eisessig. Nach mehrtägigem Stehen krystallisiert es in dunkelroten Krystallen aus. In absolutem Alkohol und in Aceton löst es sich leicht, in wasserhaltigen Lösungsmitteln wird es rasch zersetzt. Von Äther und Benzol wird es nicht aufgenommen.

0.1332 g Sbst.: 0.3521 g CO_2 , 0.0659 g H_2O .

$C_{21}H_{16}N_2(C_2H_3O_2)_2$. Ber. C 72.1, H 5.8.
Gef. » 72.1, » 5.5.

Die Hydrolyse der Salze kann man besonders schön beim Diacetat unter dem Mikroskop beobachten. Netzt man die Kryställchen mit Wasser, dem ein wenig Alkohol zugesetzt ist, so sieht man Büschel feiner gelber Nadeln überall hervorstechen, die das Dianil-indandion sind.

Vollständige Abspaltung des Anilins aus den Anil-Derivaten.

Diese gelingt leicht, wenn man Anil-indandion oder Dianil-indandion mit verdünnter wäßriger Mineralsäure auf dem Wasserbad kurze Zeit erhitzt. Dabei scheidet sich eine kleine Menge Bindon ab, während das Indandion beim Abkühlen auskrystallisiert. Die wäßrige Flüssigkeit enthält Anilinsalz.

Teilweise Abspaltung von Anilin aus den Anil-Derivaten. Überführung in Anil-bindon.

Diese erfolgt, wenn man weniger Säure anwendet, als dem gebundenen Anilin entspricht, und es entsteht dabei immer blaues Anil-bindon. Qualitativ kann man diesen Übergang schon in der Kälte beobachten, wenn man eine alkoholische Lösung von Anil-indandion mit ein wenig sehr verdünnter Salzsäure versetzt. Die Lösung nimmt rasch einen blauen Farbenton an. Fast glatt verläuft die Reaktion in folgender Weise:

0.44 g wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und 10 ccm $\frac{1}{10}$ -Salzsäure (1 Mol. HCl auf 2 Mol. Anil-indandion) hinzugefügt. Beim Einengen auf dem Wasserbad blieb ein tiefdunkelblauer Rückstand, der in 50 ccm 40-prozentigem Alkohol aufgenommen und mit etwas Äther durchgeschüttelt wurde. Der Äther wurde blau von gelöstem und teilweise suspendiertem Anil-bindon, die wäßrige Schicht war rot, weil ein wenig Dianil-indandion-Chlorhydrat entstanden war.

Will man das Dianil-indandion in Anil-bindon überführen, so muß man 3 Mol. Chlorwasserstoff auf 2 Mol. der Base in sehr verdünnter Lösung anwenden und erwärmen:

0.6 g Dianil-indandion-Hydrochlorid wurden mit 3 ccm $\frac{1}{10}$ -Salzsäure und 200 ccm Wasser 12 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Hierbei schied sich das blaue Anil-bindon nahezu vollständig ab.

Aufspaltung des Bindons durch Anilin.

Wenn man nach der Liebermannschen Vorschrift) durch Erwärmen von Bindon mit Anilin und Eisessig das blaue Anil-bindon) darstellt, und die letzten Reste davon mit Wasser aus der Lösung ausfällt, so ist das Filtrat tiefrot gefärbt. Es enthält das Acetat des Dianil-indandions. Es hat sich gezeigt, daß dieses fast ausschließlich

entsteht, wenn man 1 Tl. Bindon mit 6 Tln. Anilin und 1 Tl. Eisessig auf dem Wasserbad längere Zeit erhitzt, bis die Flüssigkeit tiefrot geworden ist. Beim Verdünnen mit Wasser fällt dann nur wenig Anil-bindon aus. Das Filtrat gibt auf Zusatz von Natriumchlorid-Lösung die roten Krystalle des Dianil-indandion-Hydrochlorids, dessen Bereitung aus Indandion oben beschrieben ist.

28. Wilhelm Wislicenus und Hermann Schneck¹⁾:

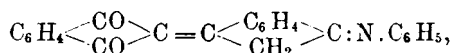
Über die Einwirkung aromatischer Amine auf Bindon.

2. Mitteilung über Indandion und Bindon.

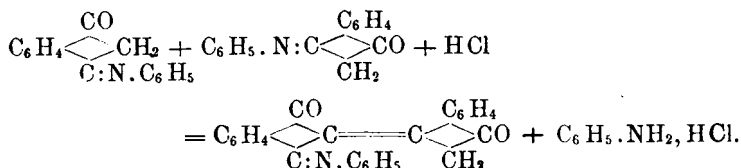
[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 8. Dezember 1916.)

C. Liebermann²⁾ hat die Verbindung aus Anilin und Bindon³⁾ (Anhydro-bis-diketohydrinden) nicht näher beschrieben, sondern an Stelle derselben einige analoge Substanzen, wie das »Anhydro-bis-diketohydrinden-*p*-toluid«. Er leitet alle diese blauen Farbstoffe von der Formel eines Anil-bindons,



ab, ohne jedoch eine endgültige Entscheidung zu treffen. Die in der vorangehenden Mitteilung angeführte Synthese des »Anil-bindons« oder Anhydro-bis-diketohydrinden-anilids aus Anil-indandion mittels Salzsäure läßt noch eine andere Formulierung zu, in der der Anilrest sich an einer anderen Stelle des Moleküls befindet:



¹⁾ Dr. Hermann Schneck, geboren am 6. August 1885 zu Kellmünz in Bayern, war nach Abschluß seiner Studien zum Assistenten am Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ernannt worden, als der Krieg ausbrach. Schneck eilte zu den Fahnen und fand als Kriegsfreiwilliger eines bayerischen Infanterie-Regiments bei einem Sturmangriff in Flandern im November 1914 den Heldentod. W. Wislicenus.

²⁾ B. 30, 3137 [1897]. ³⁾ Vergl. die voranstehende Mitteilung.