

Das zugehörige Chloroplatinat,  $(C_{13}H_{17}NO)_2H_2PtCl_6$ , fällt in schwer löslichen, spitzigen Nadeln aus, wird gegen  $220^\circ$  völlig dunkel und schmilzt bei etwa  $235^\circ$ .

0.2347 g Subst.: 0.0573 g Pt.

$(C_{13}H_{17}NO)_2H_2PtCl_6$ . Ber. Pt 23.90. Gef. Pt 24.43.

Das Pikrat fällt aus alkoholischer Lösung in kleinen Rhomboedern vom Schmp.  $201^\circ$ .

Das Goldsalz scheidet sich in Krystallschuppen ab, die bei  $164-166^\circ$  unter Bräunung und Schäumen schmelzen.

Das Phenylhydrazon,  $C_6H_5.CH \begin{matrix} CH_2 - C:N_2H.C_6H_5 \\ N(CH_3).C(CH_3)_2 \end{matrix}$ , entsteht, wenn man die Komponenten auf  $120^\circ$  bis zum Aufhören der Wasserabgabe etwa 10 Minuten lang, und dann noch kurze Zeit auf  $180^\circ$  erhitzt und die Schmelze aus Alkohol umkrystallisiert; es bildet flache, gestreifte, zu Drusen vereinte Nadeln vom Schmp.  $151^\circ$ .

0.1525 g Subst.: 0.4324 g  $CO_2$ , 0.1105 g  $H_2O$ .

$C_{19}H_{23}N_3$ . Ber. C 77.82, H 7.85.

Gef. » 77.34, » 8.05.

Hr. Dr. André Bister hat mich bei der vorliegenden Untersuchung mit großem Fleiß und Geschick unterstützt.

#### 415. Wilhelm Steinkopf und Rista Bessaritsch: Über die Einwirkung von Salzsäure und Formaldehyd auf Isonitroso- $\alpha$ -hydrindon und dessen 3-Methyl-Derivat<sup>1)</sup>.

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 21. Oktober 1914.)

Gelegentlich des Studiums von ringförmigen 1.2-Diketonen versuchten wir auch nach der Vorschrift von J. v. Braun und G. Kirschbaum<sup>2)</sup> das 3-Methyl-1.2-indandion aus Isonitroso-methyl-hydrindon durch Einwirkung von Salzsäure und Formaldehyd darzustellen. Da sich eine genaue Angabe der für die Reaktion erforderlichen Menge Salzsäure weder bei v. Braun und Kirschbaum, noch bei Perkin,

<sup>1)</sup> Wir veröffentlichen die folgenden Untersuchungen, obwohl sie noch nicht beendet sind, da wir in der nächsten Zeit nicht zu ihrer Fortführung kommen werden.

<sup>2)</sup> B. 46, 3041 [1913].

Roberts und Robinson<sup>1)</sup>, die die gleiche Reaktion beim Isonitrosohydrindon durchgeführt haben, findet, so verwandten wir, wohl im Gegensatz zu v. Braun und Kirschbaum, einen solchen Überschuß davon, daß der Isonitrosokörper schon nach kurzer Zeit völlig in Lösung ging. Dabei erhielten wir aber nicht das erwartete Methylindandion, das als zähflüssiges, rotes Öl beschrieben wird, sondern ein ganz andres Resultat<sup>2)</sup>.

Es entstanden bei der Reaktion zwei gut krystallisierende, farblose Körper, deren einer nach 1—2-tägigem Stehen, deren anderer erst im Laufe von etwa 3 Wochen nach und nach ausfiel. Der erste, höher schmelzende, besaß die Formel  $C_9H_8O_2$ , der zweite hatte die Zusammensetzung  $C_9H_{10}O_2$ , unterscheidet sich also von dem ersten durch den Mehrgehalt von 1 Molekül Wasser. Vom Ausgangsmaterial unterscheiden sich beide auffallenderweise durch den Verlust eines Kohlenstoffatoms.

Während der Körper  $C_9H_8O_2$  in kaltem Alkali sich nur sehr langsam, sofort aber bei schwachem Erwärmen löst, ist der Körper  $C_9H_{10}O_2$  darin schon in der Kälte leicht löslich. Beider Lösungen sind tief violett gefärbt; beim Stehenlassen der alkalischen Lösungen tritt über verschiedene Mischfarben Entfärbung bis zu einem schmutzigen Gelb ein, und zwar beim Körper  $C_9H_{10}O_2$  rascher als beim Körper  $C_9H_8O_2$ . Die alkalischen Lösungen beider Körper ergeben beim Benzoylieren gleiche, gelbe Benzoylkörper der Formel  $C_9H_6(O.CO.C_6H_5)_2$ ; beide müssen also ein gleiches Kohlenstoffskelett besitzen. Bei der Oxydation des Körpers  $C_9H_8O_2$  konnte das Entstehen von Phthalsäure festgestellt werden; das zeigt, daß noch immer ein *o*-Benzolbiderivat vorliegt. Von beiden Körpern ist nur der wasserreichere imstande, mit *o*-Phenylendiamin unter Bildung eines stickstoffhaltigen Kondensationsproduktes zu reagieren, das allerdings bei dem geringen vorliegenden Ausgangsmaterial bisher nicht in analysenreinem Zustande erhalten wurde.

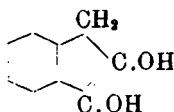
Mit Thiophen und Schwefelsäure geben beide Körper eine intensive Indopheninreaktion.

Weitere Untersuchungen konnten bisher damit nicht ausgeführt werden, insbesondere, da die Ausbeute an ihnen außerordentlich gering ist. Infolgedessen läßt sich auch über die Konstitution noch nichts Definitives sagen. Die Tatsache der Bildung eines Dibenzoylkörpers

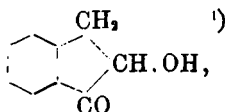
<sup>1)</sup> Soc. 101, 232 [1912].

<sup>2)</sup> Als wir bei einem Versuch etwas weniger Salzsäure anwandten, erhielten auch wir neben Krystallen einen rötlichen, schmierigen Körper, der aber nach längerem Stehen völlig erstarrte.

sowie der Übergang in Phthalsäure wären für den Körper  $C_9H_8O_2$  wohl vereinbar mit der Formel



bezw. dessen Tautomereim



während der Körper  $C_9H_{10}O_2$  ein Aufspaltungsprodukt des vorigen sein könnte. Indessen würden diese Formeln selbstverständlich weiterer Bestätigung bedürfen. Der Reaktion mit Thiophen zu einem Indophenin würde dann wahrscheinlich eine Oxydation bezw. Wasserabspaltung durch die Schwefelsäure zum Indandion vorausgehen.

Das 1,2-Indandion von Perkin, Roberts und Robinson<sup>2)</sup> ist ein gut krystallisierender, relativ hochschmelzender Körper, das 3-Methyl-derivat soll nach v. Braun und Kirschbaum<sup>3)</sup> ein rotes Öl sein. Diese von vornherein ziemlich merkwürdige Erscheinung dürfte nach unseren Befunden so zu erklären sein, daß auch bei den Versuchen von v. Braun und Kirschbaum neben dem Methyl-indandion die von uns isolierten Körper gebildet wurden, so daß das sog. Methyl-indandion ein nicht krystallisierbares Gemisch mehrerer Körper gewesen sein dürfte. v. Braun und Kirschbaum geben ja selbst an, daß ihr Körper nicht analysenrein gewesen ist. Das reine Methyl-indandion wird höchstwahrscheinlich ebenfalls ein fester, krystallisierender Körper sein<sup>4)</sup>.

Während wir bei der Einwirkung von Formaldehyd und geringen Mengen Salzsäure auf Isonitroso- $\alpha$ -hydrindon die Bildung des 1,2-Indandions von Perkin, Roberts und Robinson<sup>5)</sup> bestätigen konnten, erhielten wir auch hier bei Anwendung überschüssiger Salzsäure ganz andere Produkte, aus denen wir in allerdings außerordentlich geringer Ausbeute einen farblosen Körper von der Formel  $C_9H_8O_2$ ,

<sup>1)</sup> Danach wäre es das C-Analoge des Dioxindols, und in der Tat haben beide Körper in ihren Eigenschaften manche Ähnlichkeit (Vergl. G. Heller, B. 37, 938 [1904].

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> loc. cit.

<sup>4)</sup> Versuche zur eventuellen Darstellung reinen Methyl-indandions werden wir nicht anstellen, um nicht auf das Arbeitsgebiet der HHrn. v. Braun und Kirschbaum überzutreten.

<sup>5)</sup> loc. cit.

isolieren konnten. Auch dieser Körper löst sich analog seinem Homologen in Alkali mit violetter Farbe; aus der alkalischen Lösung erhält man mit Benzoylchlorid einen nicht näher untersuchten Benzoylkörper. Die Indopheninreaktion zeigt er nicht. Einen Körper der Formel  $C_9H_8O_3$  konnten wir hier nicht gewinnen.

Da wir die Konstitution unserer Körper noch nicht kennen, läßt sich auch über den interessanten Reaktionsverlauf der Abspaltung eines C-Atoms noch nichts aussagen. Vielleicht tritt auch hier primär eine Aufspaltung und Umlagerung ein, wie sie Peters<sup>1)</sup> beim Isonitroso-hydrindon mit konzentrierter Schwefelsäure beobachtet hat. Als wir bei einem Versuch Isonitroso-methyl-hydrindon nur mit konzentrierter Salzsäure und einer dem Formaldehyd gleichen Menge Wasser zur Reaktion brachten, konnten wir wohl den Körper  $C_9H_8O_2$  (kenntlich am Schmelzpunkt, sowie an dem seines Dibenzoylproduktes) nachweisen, nicht aber den Körper  $C_9H_{10}O_3$ . Das spräche dafür, daß vielleicht der letztere aus dem ersteren durch den Formaldehyd gebildet würde, während für den ersteren der Formaldehyd nicht erforderlich ist.

### Experimentelles.

Zur Darstellung des Isonitroso-methyl-hydrindons<sup>2)</sup>.

Die Darstellung geschah nach der Vorschrift von v. Braun und Kirschbaum<sup>3)</sup>. Sollte dabei das entstehende ölige Rohprodukt trotz Zerreibens mit Petroläther nicht fest werden, so erleichtert nach unserer Erfahrung Zusatz von wenig Äther das Erstarren.

Den Schmelzpunkt, den v. Braun und Kirschbaum zu  $130^\circ$  angeben, fanden wir etwas anders; wurde der (dreimal aus Benzol krystallisierte) Körper rasch erhitzt, so begann er schon bei  $100-105^\circ$  zu sintern und war schon bei  $115-118^\circ$  größtenteils geschmolzen; bei sehr langsamem Erhitzen begann er bei  $132^\circ$  zu sintern und schmolz bei  $135^\circ$ . Auch den Schmelzpunkt des Benzoylkörpers fanden wir bei  $127-128^\circ$  (statt bei  $125^\circ$ ).

<sup>1)</sup> B. 40, 240 [1907].

<sup>2)</sup> Das  $\beta$ -Methyl-hydrozimtsäurechlorid, das Ausgangsprodukt für Methyl-hydrindon, haben wir aus der Säure nicht mit Phosphorpentachlorid (v. Braun, Grabowski und Kirschbaum, B. 46, 1280 [1913]), sondern entsprechend der Vorschrift von Thiele und Wanscheidt (A. 270, 376 [1892]) für das Hydrozimtsäurechlorid mit Thionylchlorid in befriedigender Ausbeute hergestellt.

<sup>3)</sup> loc. cit.

Körper  $C_9H_8O_2$ .

1 Tl. Isonitroso-methyl-hydrindon wurde in 4—5 Tln. käuflichem Formaldehyd suspendiert, mit Eis gekühlt und dazu nach und nach unter Schütteln 33 Tle. konzentrierter Salzsäure gegeben. Dabei löste sich der Isonitrosokörper völlig auf. Nach etwa 12-stündigem Stehenlassen im Eiskeller wurden die aus der orangefarbenen Lösung ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert und dies nach 24-stündigem, weiterem Stehen des Filtrats bei Zimmertemperatur wiederholt. Der so erhaltene, gelbliche Körper wurde so oft aus Benzol krystallisiert, bis die Mutterlauge nicht mehr rötlichgelb, sondern farblos war, wobei der Körper erst nach längerem, eventuell mehrtägigem Stehen der Lösung völlig auskrystallisierte. Man erhielt so glänzende, prismatische Krystalle des Körpers  $C_9H_8O_2$ . Sein Schmelzpunkt variierte je nach der Art des Erhitzens zwischen  $170^\circ$  und  $172^\circ$ , wobei Bildung eines roten Öles eintrat; die geringe Inkonstanz des Schmelzpunktes rührt offenbar durch geringe, sehr schwer entfernbare Mengen des zweiten dabei entstehenden und in seinen Löslichkeitsverhältnissen sehr ähnlichen Körpers her.

0.1115 g Subst.: 0.2965 g  $CO_2$ , 0.0583 g  $H_2O$ .

$C_9H_8O_2$ . Ber. C 72.97, H 5.41.

Gef. » 72.52, » 5.81.

Der Körper ist in Benzol, Toluol und Xylol in der Kälte nur wenig, in der Wärme ziemlich leicht löslich; Methylalkohol löst auch in der Wärme schwer; Schwefelkohlenstoff und Petroläther lösen gar nicht.

Sein Verhalten gegen Alkali wurde schon erwähnt. Es wurde eine Probe in wenig Lauge gelöst und nach völligem Verschwinden der violetten Farbe mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Dabei fiel eine ziemlich schmierige Masse aus, die im Laufe eines Tages fest wurde. Sie ließ sich beim Umkrystallisieren aus schwach verdünntem Alkohol in kleinen, glänzenden Krystallen erhalten, die bei etwa  $190^\circ$  sich rot zu färben begannen, bei über  $200^\circ$  zusammensinterten und bei  $220^\circ$  unter lebhafter Gasentwicklung zu einer roten Flüssigkeit schmolzen. Zur weiteren Untersuchung reichte die Menge nicht aus.

Körper  $C_9H_{10}O_2$ .

Wurde das ursprüngliche Filtrat des rohen  $C_9H_8O_2$ -Körpers weiter stehen gelassen, so schied sich im Laufe von 2—3 Wochen eine weitere Menge eines rötlichen, festen Körpers aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol in schönen, ganz schwach rötlichen Krystallen anschoß, die bei  $119—120^\circ$  zu einer braungelben Flüssigkeit schmolzen.

0.1316 g Sbst.: 0.3173 CO<sub>2</sub>, 0.0704 H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 65.05, H 6.02.

Gef. » 65.76, » 5.94.

Der Körper ist in Aceton leicht, in Wasser in der Kälte fast gar nicht, in der Wärme nur schwer löslich; auch Äther löst ziemlich schwer. In Benzol und Alkohol löst er sich in der Kälte schwer, in der Wärme ziemlich; Ligroin löst nicht.

Er zeigt intensiv die Indopheninreaktion.

#### Oxydation des Körpers C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>.

0.5 g des Körpers wurden mit einer wäßrigen Lösung von 0.5 g Ätznatron und 2 g Permanganat etwa 15 Stunden bis zur Entfärbung auf dem Wasserbade erhitzt; dann wurde vom Braunstein abfiltriert, das Filtrat eingeeengt, zur Entfernung nicht saurer Bestandteile ausgeäthert und mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Dabei fiel ein weißer Körper aus, der bei raschem Erhitzen unter Gasentwicklung bei 195–200° schmolz und sich durch die beim Erhitzen mit wenig Resorcin und Chlorzink eintretende intensive Fluorescein-Bildung als Phthalsäure zu erkennen gab.

#### Dibenzoylkörper, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>(O.CO C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Wird die alkalische Lösung des Körpers C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> mit wenig Benzoylchlorid geschüttelt, so bildet sich unter Braungelbfärbung der Lösung ein gelber, schmieriger Körper, der nach einigem Verweilen auf Ton fest wird und aus Alkohol krystallisiert goldgelbe Krystalle bildet, die bei 110–111° schmelzen.

4.310 mg Sbst.: 12.21 mg CO<sub>2</sub>, 1.805 mg H<sub>2</sub>O. — 3.913 mg Sbst.: 11.13 mg CO<sub>2</sub>, 1.63 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 77.5, H 4.5.

Gef. » 77.26, 77.47, » 4.69, 4.66.

Die Ausbeute ist sehr gering, z. B. aus 0.5 g Ausgangsprodukt 0.18 g Rohbenzoylkörper; vielleicht entsteht noch ein alkalilösliches Benzoylprodukt, das aber bisher nicht isoliert werden konnte.

Der aus dem Körper C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> beim Benzoylieren entstehende Körper erwies sich durch Analyse, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit dem beschriebenen.

4.004 mg Sbst.: 11.325 mg CO<sub>2</sub>, 1.69 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 77.5, H 4.5.

Gef. » 77.14, » 4.72.

Auch hier war die Ausbeute gering, z. B. aus 1 g nur 0.25 g Rohprodukt. Nach dem Ansäuern des alkalischen Filtrates zeigte es sich, daß außer Benzoesäure noch ein in heißem Wasser schwerer löslicher Körper vorhanden war, der aber seiner geringen Menge wegen in reiner Form nicht isoliert werden konnte.

Körper  $C_8H_6O_2$  <sup>1)</sup>.

5 g Isonitroso-hydrindon wurden wie bei der Methylverbindung mit 25 g Formaldehydlösung und 200 g konzentrierter Salzsäure zur Reaktion gebracht. Es schied sich nach und nach ein fester Körper aus, der zuerst alle 24 Stunden, später alle paar Tage abfiltriert wurde. Nur aus den ersten Fraktionen ließ sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol in geringer Menge ein einheitlicher Körper in lichtbrechenden, farblosen Nadelchen gewinnen, der nach vorherigem Sintern bei 183—184° zu einer roten Flüssigkeit schmolz.

4.607 mg Sbst.: 12.02 mg  $CO_2$ , 1.83 mg  $H_2O$ . — 4.662 mg Sbst.: 12.17 mg  $CO_2$ , 1.98 mg  $H_2O$ .

$C_8H_6O_2$ . Ber. C 71.64, H 4.48.

Gef. » 71.15, 71.20, » 4.45, 4.75.

Der Körper löst sich in Alkalien in der Kälte nur wenig mit gelber Farbe; beim Erwärmen tritt leicht Lösung mit violetter Farbe ein. Konzentrierte Schwefelsäure löst grün; bei Zugabe von Thiophen wird die Farbe nicht verändert.

#### 416. Arthur Abelman: Über die Darstellung von mercurierten Alkoholen der aromatischen Reihe.

[Vorläufige kurze Mitteilung.]

(Eingegangen am 15. September 1914.)

Diese und die folgende Abhandlung »Über eine neue Methode zur gemeinsamen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Quecksilber in organischen Quecksilberverbindungen« wurden auf Anregung des Hrn. Prof. V. Grignard in dessen Laboratorium des chemischen Instituts zu Nancy in der Zeit vom Januar bis Ende Juli dieses Jahres ausgeführt.

Ich benutze die Gelegenheit, um Hrn. Prof. Grignard für die wertvollen Ratschläge, mit denen er mich bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise unterstützte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. —

Obwohl es dank den Arbeiten O. Dimroths und der anderen Autoren, die sich nach ihm erfolgreich auf diesem Gebiete betätigt

<sup>1)</sup> Bei der Darstellung des Isonitroso- $\alpha$ -hydrindons nach Gabriel und Stelzner (B. 29, 2603 [1896]) ließen wir die Temperatur bis auf 70° steigen. Wir erhielten so aus 20 g Hydrindon 20 g rohes Isonitroso-hydrindon, während Gabriel und Stelzner aus 10 g nur 6.8 g erhalten haben.