

Fundamentes, da es nicht gelungen ist, dasselbe durch Oxydation in Indirubin zurückzuführen. Es ist bei der Unbeständigkeit der Indol-derivate auch denkbar, dass die dem Indirubin eigenthümliche Atom-gruppierung durch die Reduction zu Indileucin eine wesentliche Um-änderung erfahren hat.

246. Carl Forrer: Ueber Abkömmlinge des Phenylessigsäure-aldehydes.

[Mitth. aus dem chem. Laboratorium der Akad. der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der zu den folgenden Versuchen verwendete Phenylessigsäure-aldehyd wurde nach dem Erlenmeyer'schen Verfahren durch Destillation einer mit Soda versetzten Lösung von Phenylchlormilchsäure dargestellt. 1 Th. der nach Glaser's Vorschrift bereiteten Phenylchlormilchsäure wurde mit 10 Th. einer wässrigen Kochsalzlösung und $\frac{1}{2}$ Th. Soda versetzt und dann im Dampfstrom unter allmählicher Hinzufügung von $\frac{1}{4}$ Th. Soda destillirt. Wegen der leichten Löslichkeit des Aldehydes wurde das wässrige Destillat mit Kochsalz gesättigt, von neuem destillirt und diese Operation mehrmals wiederholt. Die Ausbeute betrug circa 30 pCt. der angewendeten Säure oder 50 pCt. der Theorie.¹⁾

I. Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Phenyl-essigsäurealdehyd.

ω -Dichloräthylbenzol.

Die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Phenylessigsäure-aldehyd verläuft in der normalen Weise, indem das Sauerstoffatom durch zwei Chloratome ersetzt wird. Zur Ausführung dieser Operation ist es am zweckmässigsten, den gut getrockneten Aldehyd zu überschüssigem — das Doppelte der berechneten Menge — und mit Eis abgekühltem Pentachlorid allmählich zutropfen zu lassen, das Produkt zur Entfernung des Phosphoroxychlorids anhaltend mit Wasser zu waschen und dann im Dampfstrom zu destilliren. Eine Chlorbestimmung ergab 38.98 pCt. Cl, während die Formel $C_8H_8Cl_2$ 40.57 pCt. verlangt.

Das ω -Dichloräthylbenzol ist frisch bereitet eine schwere, stechend und etwas nach Terpentinöl riechende, farblose Flüssigkeit, die aber

¹⁾ Vergl. auch Lipp, diese Berichte XVI, 1286.

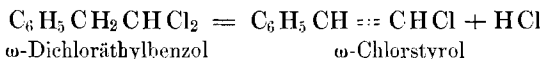
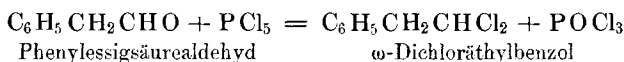
selbst in verschlossenen Gefäßen nach kurzer Zeit unter beständiger Chlorwasserstoffentwicklung dickflüssig wird. Bei der Destillation zersetzt es sich vollständig. Das ω -Dichloräthylbenzol wird schon in der Kälte von alkoholischem Kali unter Abscheidung von Chlorkalium angegriffen. Nach mehrstündigem Kochen, schneller beim Erhitzen auf 120° , ist es vollständig in ω -Chlorstyrol, das alte α -Chlorstyrol, verwandelt. Nach der Destillation mit Wasserdämpfen wurde das so gewonnene Oel vermitteltst ammoniakalischer Kupferchlorürlösung von einer ganz geringen Menge Phenylacetylen befreit und dann der Destillation unterworfen. Es siedete bei 715 mm Druck bei $195.5\text{--}196.5^{\circ}$ vollständig unzersetzt.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für C_8H_7Cl	Gefunden
C_8	69.3	69.3 pCt.
H_7	5.1	5.5 »
Cl	25.6	25.4 »

Mit sehr concentrirtem alkoholischen Kali im zugeschmolzenen Rohr stark erhitzt, gab es ein chlorfreies Oel, welches bei der Destillation mit Wasser Phenylessigsäurealdehyd lieferte. Es stimmt dies vollständig mit den späteren Beobachtungen von Jutz¹⁾ überein, welcher gefunden hat, dass das ω -Chlorstyrol mit alkoholischem Kali Phenylvinyläther liefert, welcher leicht in Phenylessigsäurealdehyd übergeführt werden kann.

Die eben beschriebenen Reaktionen entsprechen folgenden Gleichungen:



Das ω -Dichloräthylbenzol ist das dritte Exodichloräthylbenzol, und damit sind zugleich alle möglichen Fälle erschöpft, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

Exodichloräthylbenzole:

$C_6H_5CCl_2CH_3$, α^* -Dichloräthylbenzol aus Acetophenon,²⁾

$C_6H_5CHClCH_2Cl$, α^* - ω -Dichloräthylbenzol aus Styrol,

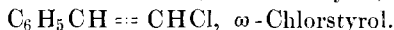
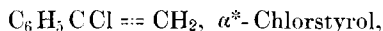
$C_6H_5CH_2CHCl_2$, ω -Dichloräthylbenzol aus Phenylessigsäurealdehyd,

¹⁾ Jutz, Inaug.-Diss. München 1882.

²⁾ α^* bedeutet das α nach Baeyer's Schreibweise; vergl. dessen Abhandlung zur chemischen Nomenclatur in diesem Hefte.

aus diesen können durch Chlorwasserstoffabspaltung zwei Chlorstyrole entstehen:

Exochlorstyrole:



II. Nitrirung des Phenylessigsäurealdehydes.

Die Nitrirung des Aldehydes verdient besonderes Interesse, weil die Reduktion des Orthonitroderivates nach Baeyer's Untersuchungen glatt zum Indol führen muss. Da nun die direkte Nitrirung von vornherein wenig Aussicht auf Erfolg hatte, versuchte derselbe von einem anderen Wege zu dem Orthonitrophenylessigsäurealdehyd zu gelangen, indem er Orthonitrophenyloxyacrylsäure mit Wasserdämpfen destillirte. Hierbei bildete sich indessen ein anderer Körper, der Anthroxanaldehyd, welcher nach Schillinger und Wleügel's¹⁾ Untersuchungen ein Molekül Wasser weniger enthält als die genannte Verbindung.

Da es nach diesen Erfahrungen zweifelhaft war, ob das Orthonitroderivat überhaupt im freien Zustande existiren kann, schien es nothwendig, wenigstens doch den Versuch zu machen, durch direkte Nitrirung zu demselben zu gelangen, obgleich man sich wegen der leichten Veränderlichkeit des Phenylessigsäurealdehydes auf sehr geringe Ausbeuten gefasst machen musste.

Abgekühlter Phenylessigsäurealdehyd wurde tropfenweise in die zehnfache Menge farbloser Salpetersäure vom spec. Gew. 1.47—1.5 bei -10 bis -15° eingetragen, und die Flüssigkeit auf Eis gegossen. Das durch Behandeln der ätherischen Lösung mit Soda gereinigte Produkt bildete ein rothbraunes Harz, welches mit Wasserdampf destillirt wurde. Als das ätherische Extrakt dieses Destillates noch einmal im Dampfstrom übergetrieben wurde, erstarrte das zuerst übergehende Oel in Blättchen, das darauf folgende in feinen Nadeln.

Die so erhaltenen Blättchen zeigten Atlasglanz und schmolzen bei 100 — 106° . Bei der Reduktion mit Ammoniak und Zinkstaub und darauf folgender Destillation und Extraktion des Destillates mit Ligroin wurde ein Oel erhalten, welches der geringen Menge wegen nicht weiter gereinigt werden konnte, aber alle Reaktionen des Indols — Pikrinsäureverbindung, Färbung von Fichtenholz, rother Niederschlag mit salpetriger Säure — in charakteristischer Weise zeigte. Es kann also wohl keinem Zweifel unterliegen, dass die beschriebenen Blättchen aus Orthonitrophenylessigsäurealdehyd bestehen.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2222.

Die Nadelchen zeigten den Schmelzpunkt 133—136°, gaben kein Indol, und bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch eine Nitrobenzoësäure, deren Schmelzpunkt annähernd mit dem der Parannitrobenzoësäure übereinstimmte. Es liegt hier also wohl der Parannitrophenyllessigsäurealdehyd vor.

Obige Versuche sind im Wintersemester 1881—82 auf Veranlassung von Hrn. Prof. Baeyer angestellt worden.

247. Adolf Baeyer u. Benno Homolka: Ueber das Chinisatin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. Ak. d. Wiss. in München.]
(Eingegangen am 19. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In unserer ersten Mittheilung über das Chinisatin¹⁾ haben wir es dahingestellt sein lassen, ob dasselbe durch Vereinigung des ω - oder α -Kohlenstoffatoms²⁾ mit dem Stickstoff der Chinisatinsäure entsteht, und ob es in ersterem Falle ein Lactam oder Lactim ist. Das Studium der Einwirkung des Hydroxylamins hat nun ergeben, dass das Chinisatin ein ω -Lactim der Chinisatinsäure ist.

2. Chinisatoxim³⁾.

Freies Hydroxylamin verwandelt das Chinisatin wie alle anderen schwachen, alkalischen Reduktionsmittel in einen blauen Farbstoff. Salzsäures Hydroxylamin liefert dagegen mit Leichtigkeit das Chinisatoxim.

Zur Darstellung des letzteren wurde Chinisatin mit etwas mehr als der berechneten Menge des salzsauren Salzes und mit 100 Th. absoluten Alkohols 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt.

Die Flüssigkeit hinterliess nach dem Verdunsten orangefarbene Prismen, welche durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, den Schmelzpunkt 208° und alle Eigenschaften des l. c. von uns beschriebenen Nitroso- γ -Oxycarbostryls zeigten.

Das Resultat der Analyse stimmte ebenfalls mit dieser Annahme überein.

	Ber. für $C_9H_6N_2O_4$	Gefunden
C	56.84	56.9 pCt.
H	3.15	3.3 »

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2216.

²⁾ Vergl. Baeyer, zur chem. Nomenclatur, in diesem Heft.

³⁾ Die Bezeichnung 2 soll hier bedeuten, dass das zweite Kohlenstoffatom des Pyridinringes vom Stickstoff aus gerechnet mit der Oximgruppe verbunden ist.