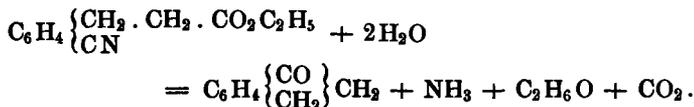


	Ber. für C ₉ H ₉ O	Gefunden ¹⁾
C	81.81	81.86 pCt.
H	6.06	6.40 »
Mol.-Gew.	132	129.4

Die Bildung des Hydrindons aus dem *o*-Cyanbenzylester verläuft im Sinne folgender Gleichung:



383. J. Hausmann: Einwirkung von *o*-Cyanbenzylchlorid auf Natriummalonester. Untersuchung des α -Hydrindons.

(Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium No. DCCXXXIX.)

(Vorgetragen am 13. Mai von Hrn. Gabriel.)

Die nachstehend beschriebenen, auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel angestellten Versuche bilden eine Fortsetzung der in dem vorangehenden Aufsätze mitgetheilten Beobachtungen.

I. o-Cyanbenzylchlorid und Malonsäureester.

Zu einer Lösung von 2.3 g Natrium in 50 ccm absolutem Alkohol werden 16 g Malonsäureäthylester und alsdann 15 g *o*-Cyanbenzylchlorid zugefügt. Die Reaction macht sich durch Abscheidung von Kochsalz bemerkbar und wird durch etwa halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade weiter geführt. Beendet ist sie, wenn eine mit Wasser aufgenommene Probe nicht mehr alkalisch reagirt. Man verjagt den Alkohol auf dem Wasserbade und übergießt die rückständige Masse mit Wasser, wodurch sich ein Oel ausscheidet, welches bald fest wird. Die erstarrte Masse enthält noch geringe Mengen eines Oels eingeschlossen, die durch Abpressen leicht entfernt werden können. Das Product ist ein Gemisch der beiden nachstehend beschriebenen Verbindungen, welche man durch concentrirte Salzsäure von einander trennt.

¹⁾ Da die Substanz nur schwierig vollkommen verbrennt, muss die Elementaranalyse mit Bleichromat unter Zusatz von Kaliumbichromat vorgenommen werden.

Di-*o*-cyanbenzylmalonsäureester,
 $(\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2 : \text{C} : (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Werden 5 g obigen Gemisches mit 10 ccm concentrirter Salzsäure in der Kälte zusammen gerieben, so gehen etwa 4 g in Lösung, während 1 g zurückbleibt. Der ungelöste Theil wird abfiltrirt, mit Wasser mehrmals ausgewaschen und aus Alkohol in glänzenden prismatischen Säulen vom Schmelzpunkt 86° erhalten. Er ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln reichlich löslich.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$	Gefunden
C	70.77	70.85 pCt.
H	5.64	6.00 »
N	7.18	7.19 »

Der Di-*o*-cyanbenzylmalonsäureester wird selbst von starken Reaktionsmitteln äusserst schwer angegriffen. Zersetzungsproducte desselben sind deshalb vorläufig noch nicht untersucht worden.

o-Cyanbenzylessigester.

Die vorerwähnte Salzsäurelösung wird allmählich mit Wasser versetzt, wodurch sich eine sehr bald krystallinisch erstarrende Emulsion abscheidet. Aus wenig Alkohol mehrmals umkrystallisirt, bildet letztere säulenartige Krystalle vom Schmelzpunkt 98°. Zu demselben Körper gelangt man, wenn man obiges Gemisch so häufig aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisirt, bis ein vollständig in concentrirter Salzsäure lösliches Product resultirt. Die Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht und in concentrirter Salzsäure ohne Veränderung löslich, doch tritt Zersetzung ein, wenn man die salzsaure Lösung einige Zeit stehen lässt.

Die Analyse der Verbindung ergab folgende Werthe:

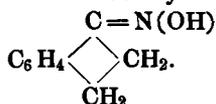
	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_2$	Gefunden
C	70.94	71.02 pCt.
H	6.40	6.57 »
N	6.90	7.12 »

Die Substanz ist hiernach identisch mit dem in der vorangehenden Mittheilung beschriebenen *o*-Cyanbenzylessigester.

II. Untersuchung des α -Hydrindons.

Um den Nachweis zu führen, dass der in der vorangehenden Mittheilung beschriebene, bei der Zersetzung des *o*-Cyanbenzylessigesters erhaltene Körper $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$ in der That Hydrindon, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > \text{CH}_2$, d. h. eine ketonartige Verbindung ist, wurde sein Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin geprüft.

1. Das Oxim des Hydrindons,

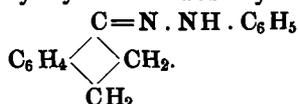


wird erhalten, indem man Hydrindon mit wässrigem salzsaurem Hydroxylamin und der berechneten Menge Soda am Rückflusskühler auf dem Wasserbade kocht. Beim Erkalten scheidet sich das Oxim in weissen Flocken aus. Die Reaction geht auch in der Kälte vor sich, wenn man die alkoholisch wässrige Lösung längere Zeit stehen lässt. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 146° , ist in Alkali löslich und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder ausgefällt.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}$	Gefunden
C	73.47	72.84 pCt.
H	6.12	6.28 »
N	9.52	9.87 »

2. Phenylhydrazon des Hydrindons,



1.3 g Hydrindon werden in einem Schälchen auf dem Wasserbade geschmolzen und hierzu 1.1 g Phenylhydrazin gefügt. Unter Umrühren erwärmt man weiter, wobei die Masse meistens schon auf dem Wasserbade erstarrt. Sollte sie auch beim Abkühlen nicht erstarren, so scheidet sich bei Zusatz von verdünnter Essigsäure das Hydrazon in gelblichen Flocken aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Hydrazon als weisse Prismen, die sich bei 120° bräunen und wenige Grade höher zu einem braunen Oele zusammensintern. Der Körper wird von den gewöhnlichen Lösungsmitteln in Siedehitze reichlich aufgenommen; bei längerem Liegen an der Luft verwandelt er sich in ein schweres braunes Oel. Auch beim Abdampfen oder Verdunsten der alkoholischen Lösung an der Luft entsteht eine harzige Masse.

Die Analyse ergab folgende Werte:

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2$	Gefunden
C	81.08	81.59 pCt.
H	6.30	6.58 »

Verhalten des Hydrindonphenylhydrazons gegen concentrirte Salzsäure. Das Hydrindonphenylhydrazon ist in concentrirter Salzsäure unlöslich. Kocht man es mit dieser Säure,

so schwimmt es anfangs als Oelmasse auf der klaren Flüssigkeit. Nach wenigen Minuten geseht aber der Kolbeninhalt zu einem gelblich gefärbten Krystallbrei. Man kocht nun nach Zusatz einiger Cubikcentimeter concentrirter Salzsäure noch einige Minuten lang und filtrirt. Im Filtrate konnte auf Zusatz von Kali Ammoniak nachgewiesen werden. Der auf dem Filter verbliebene neue Körper wird in Alkohol oder Benzol gelöst; aus ersterem krystallisirt er in weissen, silberglänzenden, rhombischen Tafeln, aus letzterem in weissen Nadeln. In Aether, Alkohol, Benzol ist er selbst in Siedehitze nur mässig löslich. Auf dem Platinbleche verflüchtigt er sich beim Erhitzen mit nicht starkem aber charakteristischem Geruche. Im Capillarrohre langsam erhitzt, bräunt er sich bei etwa 225° und sintert bei 235° zu einem braunen Oele zusammen.

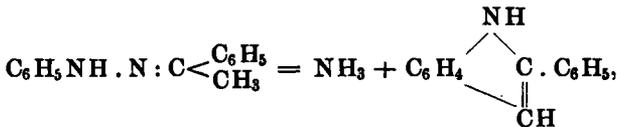
Der neue Körper ist aus Hydrindonphenylhydrazon durch Abspaltung von Ammoniak hervorgegangen:



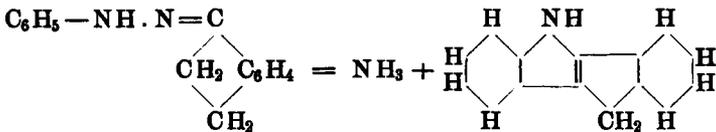
wie die folgenden Analysen erkennen lassen.

	Ber. für $C_{15}H_{11}N$	Gefunden
C	87.80	88.21 pCt.
H	5.36	5.72 „
N	6.83	7.15 „

Unter der Annahme, dass die Ammoniakabspaltung in analoger Weise erfolgt ist, wie bei den zahlreichen von E. Fischer und seinen Schülern ausgeführten Synthesen von Indolen, z. B.



wird die vorliegende Verbindung $C_{15}H_{11}N$ im Sinne der Gleichung



entstanden, d. h. als *o*-Benzylendindol zu bezeichnen sein.

III. Verhalten des Hydrindons gegen concentrirte Salzsäure.

Eine Beobachtung bei der Darstellung des Hydrindons aus dem *o*-Cyanbenzylessigester veranlasste mich, Hydrindon mit concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr zu behandeln.

2 g Hydrindon werden mit 10 ccm concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr 3—4 Stunden auf 100° erhitzt. Der Inhalt des Rohres

besteht aus einer dunkelgelb gefärbten Masse, welche manchmal deutlich krystallisirte Structur aufweist. Die ausgewaschene Masse wird getrocknet und aus siedendem Cumol (Siedepunkt 170—180°) oder aus Nitrobenzol umkrystallisirt. Man erhält schöne gelbliche Nadelchen. Bemerkenswert zu werden verdient, dass die gelbe Färbung bei gleicher Art der Darstellung in den verschiedensten Schattirungen vom schönsten Goldgelb bis zum matten Hellgelb auftritt, welche anscheinend auf geringe Menge eines der neuen Verbindung äusserst fest anhaftenden Farbstoffes zurückzuführen sind.

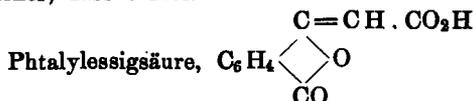
Die Analyse ergab Werthe, welche genau auf einen Kohlenwasserstoff $(C_9H_6)_x$ stimmen.

	Ber. für C_9H_6	Gefunden
C	94.74	94.99 pCt.
H	5.26	5.44 »

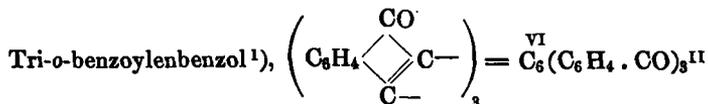
Der Körper ist also durch Wasserabspaltung aus dem Hydrindon hervorgegangen:



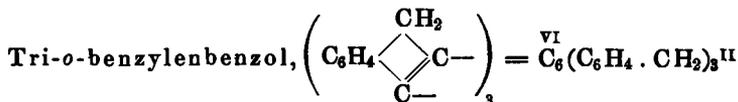
Die Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs, seine fast völlige Unlöslichkeit in siedendem Eisessig, in Alkohol, Aether u. s. w., sein hoher Schmelzpunkt (bis 280° im Capillarrohr erhitzt, schmolz er noch nicht) weisen darauf hin, dass die Molecularformel nicht durch C_9H_6 , sondern durch ein Vielfaches desselben zu geben ist. Vergewöhntigt man sich, dass 3 Moleküle Aceton unter Austritt von 3 Molekülen Wasser zu Trimethylbenzol (Mesitylen) zusammentreten, erwägt man ferner, dass 3 Mol.



zu



(unter Austritt von je 3 Molekülen Wasser und Kohlensäure) sich condensiren, so liegt es nahe, die Formel C_9H_6 zu verdreifachen und den neuen Kohlenwasserstoff als



aufzufassen.

¹⁾ Gabriel und Michael, diese Berichte XI, 1007.

Um die angenommene Constitution des Kohlenwasserstoffs experimentell festzustellen, versuchte ich denselben zu Tribenzoylenbenzol zu oxydiren. In siedendem Eisessig suspendirt, wurde der Kohlenwasserstoff von Chromsäure thatsächlich angegriffen und theilweise in eine citronengelbe, haarfeine Nadelchen bildende Verbindung übergeführt; diese zeigte zwar die Eigenschaften des Tri-*o*-benzoylenbenzols, liess sich aber durch die Analyse nicht identificiren, da eine Reindarstellung angesichts der geringen Mengen sowie der ähnlichen Löslichkeit der beiden Substanzen nicht zu bewerkstelligen war¹⁾.

IV. Reductionsversuche mit Hydrindon.

1. Jodwasserstoffsäure. 3 g Hydrindon werden mit 20 ccm concentrirter Jodwasserstoffsäure und $1\frac{1}{2}$ g rothen Phosphors 4 bis 5 Stunden lang bis 230° erhitzt, der Rohrinhalt im Kolben mit Alkali übersättigt und dann mit Wasserdämpfen behandelt. Es geht ein helles Oel in sehr geringen Mengen über, während im Kolben ein flockiger Körper zurückbleibt, der getrocknet aus Cumol umkrystallisirt die feinen Nadeln des oben genannten Kohlenwasserstoffs, $(C_9H_6)_x$, giebt, wie durch die Analyse bestätigt wurde. Hier nach wirkt also die Jodwasserstoffsäure im Wesentlichen wasserentziehend auf Hydrindon ein. Die Menge des öligen Nebenproductes ist so gering, dass sie selbst nach Verarbeitung einer grösseren Quantität Hydrindon noch nicht zur Siedepunktsbestimmung ausreichte. Immerhin ergab sich bei der zu diesem Zwecke ausgeführten Destillation, dass, wenn überhaupt eine Verbindung sich aus dem Oele wird isoliren lassen, der Siedepunkt derselben nicht unter 300° liegen dürfte. Das Oel hat einen charakteristischen Geruch, schwimmt auf Wasser und giebt, mit einem Tropfen Brom zusammengebracht, eine lebhaft Reaction, aber kein krystallisirtes Bromproduct.

2. Zinkstaubdestillation. Es wurden 2 g Hydrindon zu diesem Versuche angewandt. In der Vorlage sammelten sich wenige Tropfen Oel. In dem kühleren Theile der mit Zinkstaub gefüllten Rohre hatten sich in beträchtlicher Menge die gelben feinen Nadeln des Kohlenwasserstoffs $(C_9H_6)_x$ angesetzt, sodass also auch in diesem Falle vorzugsweise Wasserabspaltung stattgefunden hat.

Nachdem bei den vorerwähnten Reductionsversuchen stets eine Wasserabspaltung statt einer Reduction stattgefunden, wurde versucht, das Sauerstoffatom des Hydrindons mittelst Phosphorpentachlorid zu eliminiren und alsdann das entstandene Chlorproduct reducirenden Agentien zu unterwerfen.

¹⁾ Das von Liebermann und Bergami (diese Berichte XXII, 782) dargestellte Truxen, $(C_9H_6)_n$, zeigt nach der Beschreibung die grösste Aehnlichkeit mit dem oben erwähnten isomeren Kohlenwasserstoff aus α -Hydrindon.

V. *Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hydrindon.*

2 g destillirtes Hydrindon werden in einem Kölbchen geschmolzen und 6.4 g fein gepulvertes Phosphorpentachlorid zugegeben. Es tritt sofort heftige Reaction ein, die man durch Kühlung ermässigt. Wenn eine sichtbare Reaction nicht mehr stattfindet, verjagt man über einer Flamme das entstandene Phosphoroxychlorid. Die anfangs trübelgelbe Flüssigkeit wird nach einiger Zeit schön roth und durchsichtig. Führt man mit dem vorsichtigen Erhitzen fort, so kommt schliesslich ein Punkt, an welchem die Flüssigkeit, auch wenn man die Flamme entfernt, lebhaft weiter kocht. Die Reaction scheint demnach in zwei Phasen vor sich zu gehen. Man giesst, wenn das Kochen aufgehört und beim weiteren Erhitzen nicht wieder beginnt, die braunschwarze Flüssigkeit in wenig Wasser. Mit Wasserdampf lässt sich alsdann ein Oel abtreiben, welches in der Vorlage durch Abkühlen zum Erstarren zu bringen ist. Die erstarrte Masse enthält noch wenig Oel eingeschlossen, von dem sie durch Abpressen befreit wird. Aus Methylalkohol einmal umkrystallisirt, wird der neue Körper in glänzenden Säulen vom Schmelzpunkt 29° erhalten. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist er in Siedehitze reichlich löslich.

Seine Analyse ergab folgende Werthe:

	Berechnet		Gefunden		
	für $C_9H_8Cl_2$	für $C_9H_6Cl_2$	I.	II.	III.
C	57.75	58.38	57.38	57.70	57.63 pCt.
H	4.27	3.24	3.48	3.43	3.56 „
Cl	37.97	38.38	38.35	—	— „

Diese Zahlen ergeben, dass sich nicht ein Dichlorhydrinden, $C_9H_8Cl_2$, sondern ein um 2 Wasserstoffatome ärmeres Product, d. i. Dichlorinden, gebildet hat.

Die Versuche, das Dichlorinden mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor durch mehrstündiges Erhitzen auf $180-200^{\circ}$ zu reduciren, ergaben neben sehr geringen Mengen Oel wiederum den Kohlenwasserstoff $(C_9H_6)_x$ und eine völlig unlösliche Materie. Ebenso erfolglos blieben die Reductionsversuche mit Natriumamalgam.

VI. *Brom und Hydrindon.*

1.3 g Hydrindon werden in Chloroform gelöst; zu der siedenden Lösung lässt man allmählich eine Lösung von 3.2 g Brom in Chloroform fliessen. Das Brom wird augenblicklich entfärbt, während Bromwasserstoffsäure entweicht. Nach dem Verdunsten des Chloroforms gewinnt man das Reactionsproduct durch Umkrystallisiren aus Alkohol in weissen Prismen vom Schmelzpunkt $133-134^{\circ}$. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln beim Erwärmen reichlich löslich und

besteht, wie die folgenden Analysen erkennen lassen, aus Dibromhydrindon.

	Ber. für $C_9H_6Br_2O$	Gefunden
C	37.24	37.89 pCt.
H	2.07	2.31 »
Br	55.17	55.12 »

384. Gerhard Krüss und F. W. Schmidt: Untersuchung über Kobalt und Nickel. — (Notiz.)

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 6. August.)

Eine Untersuchung über Kobalt und Nickel, die uns seit drei Jahren beschäftigt, hatte zu Anfang dieses Jahres zu dem Ergebniss geführt¹⁾, aus bisher für rein gehaltenem Nickeloxyd ein neues Oxyd zu isoliren, welches unbekannte Eigenschaften besass. Wir haben diese Untersuchung fortgeführt und möchten, wenn auch die Versuche bei Weitem noch nicht abgeschlossen sind, über den Fortgang derselben doch eine Notiz bringen, da von verschiedener Seite durch Fachgenossen Anfragen an uns über den Stand der Untersuchung eingelaufen sind.

Zunächst versuchten wir, die Aequivalente der beiden Oxyde, in welche Nickeloxyd zerlegt worden, zu bestimmen. Um möglichst genaue Werthe zu erhalten, wurde das zu den Aequivalentbestimmungen zu benutzende Material einer sehr genauen Prüfung auf Verunreinigungen durch bekannte Körper unterzogen; es zeigte sich, dass, trotzdem das Nickel nach den besten Methoden auf das Sorgfältigste gereinigt war, in demselben noch wenn auch geringe Beimengungen vor Allem von Eisen, Mangan und Magnesia vorhanden waren. Durch häufige Wiederholung der Reinigungsmethoden wurde schliesslich ein Ausgangsmaterial erhalten, in welchem durch keine Reaction eine bekannte Verunreinigung nachweisbar war.

Dieses Nickel wurde nach den vor einem halben Jahre kurz skizzirten Methoden²⁾, sowie vor Allem durch fractionirtes Fällen

¹⁾ Diese Berichte XXII, 11.

²⁾ loc. cit.