

### 294. W. v. Miller und Rohde: Zur Synthese von Indenderivaten.

[III. Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule in München.]

(Eingegangen am 28. Juni.)

#### Condensation von Säuren zu Indenderivaten.

Die Zimmtsäuren resp. ihre Derivate sind offenbar am meisten zur Indenbildung befähigt. Zwar ist es nicht gelungen, die Hydrozimmtsäure<sup>1)</sup>, das Analogon des Benzylacetons, auch in dieser Richtung zu condensiren, dagegen können Zimmtsäurederivate, also Körper, bei denen die sonst erforderliche Bedingung einer reducirten Seitenkette nicht erfüllt ist, in Indenderivate übergehen (vergl. diese Berichte XXII, 1832). Fehlt ein  $\alpha$ -Substituent in der Seitenkette (vergl. diese Berichte XII, 1831), so muss ein Substituent im Benzolkern vorhanden sein. Früher glaubten wir, gestützt auf das vorliegende experimentelle Material, dass dieser Substituent in der Metastellung vorhanden sein müsse; es hat sich aber inzwischen gezeigt, dass bei den Säuren die Indenbildung nicht, wie bei den Aldehyden, an die Besetzung der Metastellung geknüpft ist, sondern, dass beispielsweise ausser der Metabromhydrozimmtsäure auch die Parabromhydrozimmtsäure und wohl auch die Orthobromhydrozimmtsäure zur Indenbildung befähigt ist. Dagegen muss der Substituent, wie bei den Aldehyden, von bestimmtem Charakter sein.

Ausser Brom und Chlor ist auch eine in den Benzolkern eingetretene Methylgruppe im Stande, die Säure zur Indenbildung zu befähigen und zweifellos werden sich auch noch andere Gruppen finden, welche sich hierfür günstig erweisen. Dagegen bleibt die Indenbildung aus, wenn eine Amidogruppe Substituent ist, während bei den Aldehyden gerade diese Gruppe die Indenbildung ermöglicht<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Durch Erhitzen von Hydrozimmtsäure mit concentrirter Schwefelsäure auf 140° erhielten wir in kleiner Menge einen nach vorläufigen Versuchen bei etwa 134° schmelzenden Körper, dessen Untersuchung Hr. Dr. Gerdeissen übernommen hat. Das aus der Hydrozimmtsäure zu erwartende Hydrindon wurde bisher nur auf dem Wege von Hausmann und Gabriel aus Orthocyanbenzylessigester (diese Berichte XXII, 2018) und auf dem Wege von Arnold König durch trockene Destillation von orthocarbonhydrozimmtsäurem Kalk, resp. durch Destillation der freien Säure, erhalten (C. Koenig, Theorie und Geschichte der 5-gliedrigen Kohlenstoffringe S. 56).

<sup>2)</sup> Es ist hierbei zu berücksichtigen, dass die Condensation der Aldehyde unter dem Einfluss von Zinn und Salzsäure erfolgt, während für die entsprechenden Säuren concentrirte Schwefelsäure als Condensationsmittel verwendet wurde, da Zinn und Salzsäure hier nicht genügt. Wahrscheinlich fallen bei der Verwendung von concentrirter Schwefelsäure die Amidoverbindungen andern Reactionen anheim.

Bildung von Methylhydrindon  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ C O \end{array} \right\rangle CH \cdot C H_3$ .

Dasselbe entsteht aus  $\alpha$ -Methylhydrozimmtsäure unter dem condensirenden Einfluss von concentrirter Schwefelsäure. Langsam und in geringem Grade vollzieht sich die Indenbildung schon bei gewöhnlicher Temperatur; rasch und verhältnissmässig glatt, wenn man eine erhöhte Temperatur anwendet.

Die zur Condensation verwendete  $\alpha$ -Methylhydrozimmtsäure haben wir uns durch Reduction der entsprechenden ungesättigten Säure nach dem von Erlenmeyer<sup>1)</sup> für die Darstellung der Hydrozimmtsäure angewandten Verfahren mittelst Natriumamalgam verschafft<sup>2)</sup>. Das Rohproduct bildete ein Oel, welches wir nicht zum Erstarren bringen konnten. Erst als wir dasselbe sorgfältig ausfractionirten und die einzelnen Fractionen für sich der Kälte aussetzten, gelang es, die Fraction 271—275° (uncorr.) krystallisirt zu erhalten und mit dieser dann auch die übrigen Fractionen fest zu bekommen. Die Säure zeigte den von Conrad und Bischoff angegebenen Schmelzpunkt (37°)<sup>3)</sup>. Die Condensation der Säure zu Methylhydrindon geschah in folgender Weise.

Je 10 g der Säure wurden in 120 g concentrirter Schwefelsäure von 150° (Therm. in der Schwefelsäure) eingeschüttet, damit einige Augenblicke verrührt bis zur vollständigen Lösung und die klare, röthlichbraune Flüssigkeit möglichst rasch abgekühlt. Dieselbe wurde dann in das mehrfache Volumen Wasser gegossen, die erhaltene trübe Flüssigkeit mit Natronlauge eben alkalisch gemacht und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Methylhydrindon geht dabei als ein leicht flüchtiges, farbloses Oel über, welches etwas schwerer ist wie Wasser und einen sehr charakteristischen, starken Geruch besitzt, der an Pfeffermünz erinnert. Das Oel wurde mit Aether extrahirt und über Chlorcalcium getrocknet. Das Methylhydrindon hinterbleibt beim Abdestilliren des Aethers als ein schwach gelblich gefärbtes Oel. Durchschnittlich wurden 60 pCt. vom Gewicht der verwendeten Säure gewonnen.

Bei einem Druck von 719 mm geht das Methylhydrindon der Hauptsache nach zwischen 244—246° (corr.) über, anscheinend aber nicht ganz unzersetzt, da das Destillat Natronlauge bräunlich färbt, das nicht destillirte Product aber nicht. Uebrigens zeigte sich dieselbe Erscheinung auch bei einem unter vermindertem Druck (bei 117 mm) gewonnenen Destillat. Der Siedepunkt lag in diesem Falle zwischen 167 und 170° (uncorr.).

<sup>1)</sup> Erlenmeyer, Ann. Chem. Pharm. 137, 328.

<sup>2)</sup> Conrad und Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 204, 184.

<sup>3)</sup> Conrad und Bischoff, l. c.

Eine Analyse ergab bei Anwendung von 0.1951 g Substanz 0.5866 g Kohlensäure und 0.1248 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O$	Gefunden
C	82.19	82.00 pCt.
H	6.85	7.11 »

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult, welche Hr. Dr. v. Klobukow auszuführen die Güte hatte, ergab Werthe, welche auf die einfache Formel stimmen.

Das Methylhydrindon ist in Wasser etwas löslich, leicht in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. In Alkalien ist es unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schwach bräunlich-rosaer Farbe. Beim Schütteln der Lösung beobachtet man eine schön blauviolette Fluorescenz.

Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Phtalsäure.

Die Ketonnatur des Methylhydrindons ergiebt sich aus der Befähigung zur Bildung einer Phenylhydrazinverbindung. Wir gewannen dieselbe durch Schütteln einer alkoholischen Lösung des Methylhydrindons mit dem Fischer'schen Reagenz. Sie fällt hierbei zunächst ölig aus, erstarrt aber nach einiger Zeit zu einer gelben krystallinischen Masse. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhielten wir gelbliche Blättchen vom Schmelzpunkt  $116^{\circ}$ .

0.2002 g Substanz gaben 22.1 ccm Stickstoff bei  $18.5^{\circ}$  und 720 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2$	Gefunden
C	11.87	12.07 pCt.

Wie schon früher (diese Berichte XXII, 1831) erwähnt, haben wir auch die  $\alpha$ -Phenylhydrozimmtsäure condensirt und dabei ein Product erhalten, das nach seinen analytischen Zahlen, seinen Oxydationsproducten (Phtal- und Benzoësäure) und besonders nach seiner Synthese Phenylhydrindon sein müsste. Da dasselbe aber im Verhalten vom Methylhydrindon z. Th. abweicht, so wollen wir noch weitere Versuche anstellen, bevor wir uns definitiv über dasselbe äussern. Die Prüfung anderer  $\alpha$ -substituirtter Hydrozimmtsäure ist ebenfalls beabsichtigt.

#### Walther Miersch: Bromhydrindone.

W. v. Miller und Rohde haben in ihrer Abhandlung über Indensynthesen<sup>1)</sup> eines von ihnen als Bromhydrindon erkannten Körpers Erwähnung gethan, den Th. Göring<sup>2)</sup> als Nebenproduct bei der Sulfurirung von Bromhydrozimmtsäure erhalten hat. Ob dieses Bromhydrindon aber aus Para- oder Metabromhydrozimmtsäure entstanden

<sup>1)</sup> W. v. Miller und Rohde, diese Berichte XXII, 1830.

<sup>2)</sup> Th. Göring, Chem. Centralblatt 1877, 799 und 813, sowie Inaug.-Diss., München 1877.

war, konnte damals bei der zweifelhaften Reinheit des von Göring verwendeten Ausgangsproductes nicht festgestellt werden. Es wurde mir daher die Aufgabe zu Theil, Metabromhydrindon aus unzweideutigem Material darzustellen.



Ich ging hierbei von der Metabromhydrozimmtsäure aus. Zu dieser kam ich, ausgehend vom Metabrombenzaldehyd, mit Hülfe der Perkin'schen Reaction.

Metabrombenzaldehyd ist schon früher von White<sup>1)</sup> nach der Methode von Lauth und Grimaux, sowie von H. Müller<sup>2)</sup> durch Bromiren von Benzaldehyd bei Gegenwart wasserentziehender Mittel dargestellt worden.

Ich gewann denselben auf folgende Weise: 25 g Metanitrobenzaldehyd wurden mit 210 g Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.49) übergossen und mit 60 g Zinn bei 60—70° reducirt. Hierauf wurde unter Weglassung von Kupferbromür bei Zimmertemperatur vorsichtig diazotirt, dann auf dem Wasserbade erhitzt und der gebildete Brombenzaldehyd sogleich mit Wasserdampf übergetrieben. Er resultirte als ein gelbes Oel.

Zur Ausführung der Perkin'schen Reaction wurden 60 g Metabrombenzaldehyd mit 120 g Essigsäureanhydrid und 20 g Natriumacetat etwa 20 Stunden am Rückflusskühler auf 140—150° erhitzt. Aus dem noch warmen, in Wasser gegossenen Reactionsgemisch wird etwas unveränderter Aldehyd mit Wasserdampf abgetrieben, wobei die gebromte Säure als Oel zurückbleibt und beim Erkalten erstarrt. Ein kleiner Theil krystallisirt aus dem überstehenden Wasser aus. Man behandelt in der Wärme mit Sodalösung, filtrirt vom Harz ab und fällt dann in der Kälte mit Schwefelsäure. Man erhält so 54 g ziemlich reine Säure, welche die Eigenschaften der von Gabriel<sup>3)</sup> dargestellten zeigt. Der Schmelzpunkt der wiederholt umkrystallisirten Säure wurde bei 176—177° gefunden.

Die Reduction zu Metabromhydrozimmtsäure wurde zunächst mit 4 pCt. Natriumamalgam versucht, da jedoch hierbei fast alles Brom herausgenommen wird, wendete ich bei einem zweiten Versuch Jodwasserstoffsäure und Phosphor als Reductionsmittel an.

Es wurden 40 g Metabromzimmtsäure mit 400 g Jodwasserstoff und 12—15 g rothem Phosphor zunächst 2 Stunden und sodann unter weiterem Zusatz von 12—15 g Phosphor noch 3 Stunden am Rückfluss-

<sup>1)</sup> White, diese Berichte XIV, 1286.

<sup>2)</sup> H. Müller, diese Berichte XVIII, Ref. 680.

<sup>3)</sup> Gabriel, diese Berichte XV, 2297.

kühler erhitzt. Das beim Erkalten erstarrende, mit Phosphor durchsetzte Oel wurde in der Wärme mit Natriumcarbonat digerirt, der Phosphor abfiltrirt und die Metabromhydrozimmtsäure mit Salzsäure gefällt. Nach wiederholter Reinigung erhält man die Säure in schönen, wasserhellen Nadeln, über deren Charakter ein Zweifel nicht bestehen konnte, obwohl sie im Schmelzpunkt etwas unter dem von Gabriel angegebenen blieb.

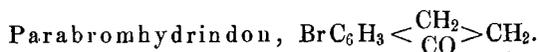
Zur Indoncondensation wurden 3.5 g krystallisirte Säure in 100 g concentrirte Schwefelsäure von 145° eingetragen und nach Lösung der Säure, die sehr schnell erfolgte, auf Schnee gegossen (Abkühlung auf -18°), wobei sich eine braune, flockige Masse ausscheidet. Diese liefert mit Wasserdampf einen weissen Körper, der sich theilweise im Kühler in Krystallnadeln absetzt. Ausbeute: 40—50 pCt.

Der Körper zeigte den charakteristischen Geruch der Indone und alle übrigen Eigenschaften derselben. Der Schmelzpunkt lag aber bei 122—123°, während das Göring'sche Product den Schmelzpunkt 112° zeigte.

Elementaranalyse:

	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> OBr	Gefunden
C	51.19	51.40 pCt.
H	3.32	3.50 »

Es war somit erwiesen, dass das Bromhydrindon Göring's nicht aus Metabromhydrozimmtsäure entstanden sein konnte, sondern offenbar aus der Paraverbindung, woraus folgt, dass bei den Säuren der zur Indenbildung nöthige Substituent im Benzolkern nicht an die Metastellung gebunden ist. Zum directen Beweise dessen unternahm ich auch noch die Darstellung des Bromhydrindons aus Parabromhydrozimmtsäure.



Die Parabromhydrozimmtsäure wurde schon von Göring<sup>1)</sup> und später von Gabriel und Zimmermann<sup>2)</sup> durch directes Bromiren der Hydrozimmtsäure dargestellt; doch konnte die so erhaltene Säure leicht durch Beimengungen von Isomeren verunreinigt sein. Ich suchte daher durch Reduction der Paranitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Bromwasserstoff und Ersetzung der Amidogruppe durch Brom auf dem Wege der Diazotirung zur Parabromhydrozimmtsäure zu gelangen.

25 g Nitrosäure wurden mit 165 g Bromwasserstoff (specifisches Gewicht 1.49) übergossen und mit 45 g Zinn bei gelinder Temperatur reducirt. Das Zinn wurde sodann völlig mit Schwefelwasserstoff ge-

<sup>1)</sup> Göring (loc. cit.).

<sup>2)</sup> Gabriel und Zimmermann, diese Berichte XIII, 1683.

fällt und die Flüssigkeit stark eingedampft. Es wurde so eine Krystallisation erhalten, von der eine Probe nach dem Umkrystallisiren aus Wasser 2—3 cm lange, farblose Spiesse von bromwasserstoffsaurer Amidohydrosäure lieferte.

Die Hauptkrystallmasse wurde mit 50 g Bromwasserstoffsäure und 10 g Natriumnitrit bei Zimmertemperatur diazotirt, wobei sich die Diazoverbindung in schönen gelben Nadeln abschied.

Die Gesamtmflüssigkeit wurde sodann erhitzt, um die Diazoverbindung zu zerstören, die unreine, ölige Säure in Natriumcarbonat gelöst und sodann mit Schwefelsäure wieder ausgefällt. Nach mühsamem Reinigungsprocess erstarrt die gelbe Masse unter der Luftpumpe zu einem Krystallbrei. Dieser lieferte nach ca. 20-maligem Auskochen mit Ligroin 5 g schwachgelbe Parabromhydrozimmtsäure. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wurde die Säure endlich auf den Schmelzpunkt 134—135° gebracht und in schönen, farblosen, platten Nadeln erhalten<sup>1)</sup>. Diese Säure wurde endlich in gewöhnlicher Weise der Indencondensation mit Schwefelsäure bei 145° unterworfen und die Lösung sodann auf Eis gegossen, wobei sich eine harzige Masse am Boden absetzt. Mit Wasserdampf geht ein schneewisser, flockiger Körper über (feine Krystallnadelchen unter dem Mikroskop), der sofort den von Göring angegebenen Schmelzpunkt 111—112° ergab. Eine Brombestimmung ergab 37.7 pCt. Brom. Berechnet: 37.91 pCt. Das Göring'sche Bromhydrindon repräsentirt also in der That die Parabromverbindung.

#### R. Zsigmondy: Ueber Chlorhydrindone.

Metachlorhydrindon.  $\text{ClC}_6\text{H}_3\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{CH}_2$ .

Die Bildung des *m*-Chlorhydrindons erfolgt durch Condensation von *m*-Chlorhydrozimmtsäure unter dem Einfluss von concentrirter Schwefelsäure.

Die *m*-Chlorhydrozimmtsäure wurde abweichend von Gabriel und Herzberg<sup>2)</sup> durch Reduction von *m*-Chlorzimmtsäure mittelst Natriumamalgam dargestellt<sup>3)</sup>. Letzere war nach der Perkin'schen Synthese aus *m*-Chlorbenzaldehyd gewonnen worden.

<sup>1)</sup> Die durch Bromirung der Hydrozimmtsäure von Gabriel erhaltene Parasäure schmilzt bei 135—136° (diese Berichte XIII, 1683).

<sup>2)</sup> Gabriel und Herzberg, diese Berichte XVI, 2009.

<sup>3)</sup> Die Metachlorhydrozimmtsäure war im Schmelzpunkt nicht ganz auf 78° zu bringen. Es scheint, dass wie bei der entsprechenden bromirten Säure, jedoch in viel geringerem Grade durch das Natriumamalgam Halogen herausgenommen wird. Für die Indenbildung ist dies irrelevant, da ja die chlorfreie Säure kein Indenderivat liefert.

Zur Condensation wurden je 10 g *m*-Chlorhydrozimmtsäure in 160 g concentrirte Schwefelsäure von 150—170° eingetragen, damit bis zur Lösung verrührt und dann in eine in kaltes Wasser tauchende Bleipfanne geschüttet. Die schnelle Kühlung ist nothwendig, weil längeres Erhalten einer Temperatur von 150—170° einen Theil des Hydrindons wieder zerstören würde.

Man verdünnt mit Wasser, schüttelt mit Aether aus, wäscht diesen mit Sodalösung und isolirt dann das gebildete Chlorhydrindon durch Abdestilliren des Aethers. Es hinterbleibt hierbei als ein braungelber krystallinischer Kuchen. Die Ausbeute beträgt im Mittel 55—60 pCt. der Theorie.

Gereinigt wird das Chlorhydrindon durch Uebertreiben mit Wasserdampf und darauf folgendes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Man erhält es so in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 95°, welche leicht sublimiren. Der Siedepunkt der Substanz liegt bei 274° (uncorr.); sie siedet unzersetzt.

Charakteristisch ist der eigenthümlich-pfeffermünzartige Geruch der Substanz, der namentlich beim Erhitzen mit Wasser hervortritt.

Chlorhydrindon ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol und Eisessig.

I. 0.2055 g der über Schwefelsäure getrockneten Kryställchen gaben bei der Verbrennung 0.0871 g Wasser und 0.4891 g Kohlensäure.

II. 0.3554 g Substanz gaben 0.3016 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_9H_7ClO$	Gefunden
C	64.86	64.90 pCt.
H	4.21	4.72 »
Cl	21.31	21.01 »

Herr Dr. N. v. Klobukow hatte die Güte, das Moleculargewicht des Chlorhydrindons nach der Methode von Raoult zu bestimmen. Die gefundenen Werthe bestätigen die einfache Formel.

Phenylhydrazinverbindung. Wird Chlorhydrindon mit der berechneten Menge von salzsaurem Phenylhydrazin unter Zusatz von essigsauerm Natron in alkoholischer Lösung erwärmt, so fällt die neue Verbindung in sternförmig gruppirten, farblosen Nadelchen von Bergkrystallglanz aus. Am Licht färben sich dieselben bald scharlachroth.

0.1323 g der Substanz (Schmelzpunkt 139°) gaben 13.6 ccm Stickstoff bei 23° und 723 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_7Cl : N_2HC_6H_5$	Gefunden
N	10.95	11.08 pCt.

Oxydation von Chlorhydrindon. Um zu entscheiden, ob die Ringschliessung nach der *o*- oder *p*-Stellung zum Chloratom statt-

gefunden hat, wurde Chlorhydrindon oxydirt. Die Oxydation führte zur  $\alpha$ -Chlorphtalsäure, die Ringschliessung hatte also in die Parastellung zum Chloratom stattgefunden.

4 g Chlorhydrindon wurden mit 17 ccm concentrirter Salpetersäure und 34 ccm Wasser eingedampft. Bald tritt lebhafte Entbindung brauner Dämpfe auf, ein braunes Oel schwimmt auf der Oberfläche. Mit zunehmender Concentration verschwindet das Oel und zurück bleibt ein gelber Syrup, aus dem durch Aufnehmen mit Chloroform Umkrystallisiren, Sublimiren etc.  $\alpha$ -Chlorphtalsäure vom Schmelzpunkt  $148^{\circ}$  gewonnen wurde. Schmelzpunkt des Anhydrids 96 pCt.

I. 0.5111 g Säure brauchten zur Neutralisation 21.4 ccm Natronlauge (0.1187 Normal-Atomgewicht). Berechnet 21.6 ccm.

II. 0.2851 g Säure brauchten 14.2 ccm einer 0.0988 Normalsilberlösung.

III. 0.1983 g Substanz gaben 0.0476 Wasser und 0.3485 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_8H_5O_4Cl$	Gefunden
C	47.91	47.93 pCt.
H	2.50	2.66 »
Cl	17.70	17.47 »

Chlorcalcium — giebt mit dem Natronsalz der  $\alpha$ -Chlorphtalsäure in der Kälte keinen Niederschlag, beim Kochen aber eine dicke, krystallinische Fällung, die auch beim Verdünnen schwer löslich ist.

Zinknitrat — giebt in der Kälte keinen Niederschlag; beim Kochen entsteht ein dicker, weisser Niederschlag, der der Flüssigkeit das Aussehen einer Gallerte ertheilt. Beim Erkalten löst sich dieselbe fast vollständig wieder auf.

Cadmiumchlorid — verhält sich ähnlich wie Zinknitrat, nur weniger ausgesprochen.

Salpetersaures Quecksilberoxyd und Silberoxyd geben dicke weisse Niederschläge in der Hitze und Kälte.

Phenylhydrazinsalz der  $\alpha$ -Chlorphtalsäure. Die Vermuthung, es könnte Chlor-Phenylglyoxylsäure der rohen Chlorphtalsäure beigemischt sein, veranlasste den Versuch jene mit Phenylhydrazin zu entfernen. Eine Probe der Säure (besser des Natronsalzes) wurde zu diesem Zwecke in wässriger Lösung mit Fischer's Reagenz versetzt. Es fiel sogleich ein dichter, weisser Niederschlag, der beim Kochen in Lösung ging und daraus beim Erkalten wieder in Form federförmig gruppirtter Nadeln sich absetzte. Die weitere Untersuchung ergab, dass auch die reine Chlorphtalsäure, ebenso Bromphtalsäure derartige Niederschläge erzeugen. Die Verbindung wird leicht durch verdünnte Schwefelsäure schon in der Kälte zer-  
setzt, wobei Chlorphtalsäure regenerirt wird. Letztere lässt sich mit Aether extrahiren und ist, obgleich etwas gefärbt, so rein, dass

durch Sublimation sofort das Anhydrid vom richtigen Schmelzpunkt gewonnen werden kann.

Die neue Verbindung (Schmelzpunkt 148°) ist, wie aus diesem Verhalten hervorgeht und durch die Analyse bestätigt wird, ein schwerlösliches Salz der Chlorphtalsäure.

0.1321 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 16.0 ccm Stickstoff bei 20° und 712 mm Druck.

Ber. für $C_6H_3Cl \cdot (COOH)_2(N_2H_5C_6H_5)_2$	Gefunden
N 13.46	13.02 pCt.



Für die Darstellung dieser Verbindung musste von der *m*-Chlor- $\alpha$ -methylhydrozimmtsäure ausgegangen werden. Da dieselbe ebenso wie die nicht reducirte Säure bislang noch nicht dargestellt wurde, so folgt im Nachstehenden deren Beschreibung.

*m*-Chlor- $\alpha$ -methylzimmtsäure. 25 g *m*-Chlorbenzaldehyd, 17.1 g propionsaures Natron und 46.4 g Propionsäureanhydrid wurden 2 Tage hindurch auf 150—170° erwärmt. Nach dem Abscheiden der Säure mit Wasser wurde der überschüssige Aldehyd abgetrieben, erstere in Sodalauge aufgenommen und daraus wieder gefällt. Die Säure ist in Benzol, Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich, wenig in heissem Wasser, woraus sie beim Erkalten wieder ausfällt. Die schönsten Krystalle, dicke, farblose Prismen, erhält man aus Chloroform bei langsamer Verdunstung desselben.

0.2122 g der zerriebenen Krystalle (Schmelzpunkt 106°) gaben 0.4751 g Kohlensäure und 0.777 g Wasser; 0.2732 g brauchten 14.3 ccm Silberlösung.

Ber. für $C_8H_4Cl \cdot CH = C(CH_3) \cdot COOH$	Gefunden
C 61.07	61.00 pCt.
H 4.57	4.07 »
Cl 18.13	18.04 »

Trägt man *m*-Chlor- $\alpha$ -methylzimmtsäure in concentrirte Schwefelsäure von 150—160°, so erhält man in ganz geringer Menge ein mit Wasserdampf flüchtiges gelbes Oel, dessen Dampf die Augen stark angreift und einen pfeffermünzartigen Geruch besitzt. Nach längerem Aufbewahren über concentrirter Schwefelsäure erstarrt dasselbe krystallinisch. Wenn dasselbe, wie es den Anschein hat, ein Chlorindon ist, so steht es zu dem nachfolgend zu beschreibenden Chlorhydrindon in demselben Verhältniss wie das Zincke'sche Phenylendichloracetylenketon zu dem Phenylentetrachloräthylenketon<sup>1)</sup>. Leider musste wegen der geringen Menge des entstandenen Productes dessen Untersuchung vorläufig aufgegeben werden.

<sup>1)</sup> Zincke, diese Berichte XX, 1269 und 2054.

Das Natronsalz der *m*-Chlor- $\alpha$ -methylzimmtsäure ist in Wasser sehr leicht löslich und hinterbleibt nach dem Verdampfen desselben in unreinen, flechtenartigen Krystallen, die bald verwittern.

Das Barytsalz ist in viel heissem Wasser löslich und fällt daraus beim Erkalten in perlmutterglänzenden Schüppchen. Dieselben sind wasserfrei.

0.1481 g des Salzes lieferten 0.0648 g Baryumsulfat; berechnet 0.0654 g Baryumsulfat.

Das Kupfersalz fällt als hellblaugrüner, flockiger Niederschlag, der sich beim Kochen nicht löst.

*m*-Chlor- $\alpha$ -methylhydrozimmtsäure. 10 g Chlorzimmtsäure wurden mit der berechneten Menge Natriumamalgam und Wasser bis zur schwachen Gasentwicklung geschüttelt. Die freie Säure wurde mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Sie hinterbleibt in Form eines gelblich gefärbten Oeles, das durch Destillation gereinigt werden kann. Die Säure geht zwischen 292—296° (unc.) über.

0.1721 g gaben 0.3804 g Kohlensäure und 0.0862 g Wasser.

0.2134 g gaben 0.1532 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_{10}H_{11}ClO_2$	Gefunden
C	60.45	60.27 pCt.
H	5.54	5.55 »
Cl	17.96	17.86 »

Das Natronsalz wurde durch genaue Neutralisation der Säure erhalten; es hinterbleibt als schwer krystallisirbare, gallertartige Masse. Durch Chlorbaryum wird dasselbe weiss gefällt; der Niederschlag löst sich beim Erhitzen und fällt beim Erkalten krystallinisch aus. Durch Kupfervitriol erhält man einen grünblauen, amorphen Niederschlag.

Condensation der Säure zu  $\beta$ -Methyl-*m*-chlorhydrindon.

Je 1 g Chlormethylhydrozimmtsäure wurde in 15 g concentrirter Schwefelsäure von 150—170° eingetragen, und nach gehörigem Umschütteln die Masse schnell gekühlt. Man erhält eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit mit grüner Fluorescenz, die nach dem Verdünnen mit Wasser sogleich den charakteristischen an Chlorhydrindon erinnernden Geruch zu erkennen giebt. Mit Wasserdampf ging ein Oel in guter Ausbeute über, das sich als ziemlich reines Chlormethylhydrindon erwies. Aus 7 g Säure erhielt ich 4 g Chlormethylhydrindon. Bei der Destillation des Oeles ging das Meiste bei 265—268° über.

Chlormethylhydrindon ist ein farbloses; stark lichtbrechendes Oel von mentholartigem, scharfem Geruch. In Wasser ist es sehr schwer löslich; leicht dagegen in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0.1856 g Substanz gaben 0.4526 g Kohlensäure und 0.0886 g Wasser.

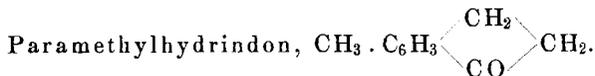
0.3201 g brauchten 17.75 cem einer 0.0987 Normalsilberlösung.

Ber. für $C_{10}H_9ClO$	Gefunden
C 66.47	66.50 pCt.
H 4.98	5.29 »
Cl 19.66	19.62 »

Young: Im Benzol substituirte Methylhydrindone.

Bei Gelegenheit der Darstellung von Paramethylhydrozimmtaldehyd hatte ich mir grössere Mengen von Paramethylhydrozimmtsäure beschaffen müssen, und so lag denn der Wunsch nahe, zu prüfen, ob diese Säure in das zugehörige Paramethylhydrindon würde übergeführt werden können.

Das Experiment vollzog sich in bejahendem Sinne. Also nicht nur die Halogene, sondern auch die Alkylgruppen, wie Methyl, vermögen durch ihren Eintritt in den Benzolkern die Hydrozimmtsäure zur Indenbildung zu befähigen, und zwar kommt dem Methyl diese Wirkungsweise sowohl in der Parastellung wie in der Metastellung zu<sup>1)</sup>.



Paramethylzimmtsäure. Ich ging von Paratoluylaldehyd aus, den ich durch die Perkin'sche Reaction in die entsprechende Zimmtsäure überführte.

4 Theile *p*-Toluylaldehyd, 3 Theile essigsäures Natron und 12 Theile Essigsäureanhydrid wurden in gewöhnlicher Weise erhitzt. Die Reaction geht sehr unvollständig vor sich und muss deshalb der zurückgewonnene Aldehyd von Neuem condensirt werden.

Die Säure war in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, in heissem Alkohol und Benzol leicht, in Petroläther unlöslich und wurde beim Umkrystallisiren aus Benzol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt  $195.5^{\circ}$  erhalten.

Ber. für $C_{10}H_{10}O_2$	Gefunden
C 74.07	74.07 pCt.
H 6.17	6.24 »

Paramethylhydrozimmtsäure. Diese Säure ist schon mehrfach in der Literatur erwähnt worden. v. Gerichten<sup>2)</sup> glaubt dieselbe durch Oxydation von  $\beta$ -Chlorcymol und Eliminirung des Chlors mittelst Natriumamalgam erhalten zu haben. Er beschreibt dieselbe als eine bei  $103^{\circ}$  schmelzende Säure. Richter und Schüchner<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Versuche mit *o*-Methylhydrozimmtsäure sind ebenfalls in Aussicht genommen.

<sup>2)</sup> v. Gerichten, diese Berichte XI, 1719.

<sup>3)</sup> Richter und Schüchner, diese Berichte XVII, 1931.

hielten eine durch Oxydation ihres vermeintlichen Paramethylhydrozimmtaldehyds beim Stehen an der Luft erhaltene Säure für Paramethylhydrozimmtsäure. Ganz kürzlich hat endlich Kröber<sup>1)</sup> diese Säure aus *p*-Methylzimmtsäure mittelst Natriumamalgam dargestellt und dafür einen Schmelzpunkt von 120° gefunden.

Ich stellte die Säure durch Reduction der *p*-Methylzimmtsäure mittelst Jodwasserstoff und Phosphor dar.

1 Theil *p*-Methylzimmtsäure und 1 Theil rother Phosphor wurden mit 10 Theilen Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1.7) zwei Stunden lang gekocht, dann mit Wasser verdünnt, die abgeschiedene Rohsäure mit Soda in Lösung gebracht und die Lösung filtrirt. Die durch Versetzen des Filtrates mit Salzsäure ausgefällte Säure war leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Petroläther. Aus Ligroin wurde sie nach wiederholtem Umkrystallisiren in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 116° erhalten.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
C	73.17	72.97 pCt.
H	7.32	7.50 »

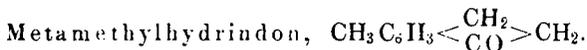
#### Condensation der Paramethylhydrozimmtsäure zu *p*-Methylhydrindon.

1 Theil Paramethylhydrozimmtsäure wurde in die 15-fache Menge concentrirter Schwefelsäure eingetragen. Die geeignetste Temperatur für die Condensation ist 165°. Die heisse Lösung wird sofort auf Eis gegossen und das Gemisch mit Wasserdampf destillirt. Das Condensationsproduct schied sich aus dem Destillat in voluminösen, weissen Flocken ab, die aus Ligroin umkrystallisirt weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 63° geben.

	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O	Gefunden
C	82.19	82.02 pCt.
H	6.85	7.02 »

Es liegen also die Zahlen für ein Methylhydrindon vor, womit auch die übrigen Eigenschaften als Geruch, Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, stimmen.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin; selbst in kaltem Wasser löst sie sich in nicht unbeträchtlicher Menge.



Ich unterliess nicht auch die Metamethylhydrozimmtsäure auf Indonbildung zu prüfen.

<sup>1)</sup> Kröber, diese Berichte XXIII, 1026.

*m*-Methylzimmtsäure. Dieselbe wurde aus *m*-Toluylaldehyd mittelst der Perkin'schen Reaction dargestellt, also in analoger Weise wie ihr Isomeres. Nur geht hier die Reaction bei weitem besser als bei der Paraverbindung. Der Schmelzpunkt der gewonnenen Säure wurde nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn zu 111.5<sup>o</sup> gefunden; ihre Eigenschaften stimmen mit den von Bornemann <sup>1)</sup> angegebenen überein.

Metamethylhydrozimmtsäure. Wurde durch Reduction von *m*-Methylzimmtsäure mittelst Natriumamalgam dargestellt und resultirte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 42—43<sup>o</sup>. In der nämlichen Weise wurde die Säure auch schon von Müller dargestellt <sup>2)</sup>. Dieser erhielt sie in weissen Flocken vom Schmelzpunkt 40<sup>o</sup>.

#### Condensation der *m*-Methylhydrozimmtsäure zu *m*-Methylhydrindon.

Dieselbe wurde in der analogen Weise vorgenommen, wie die der Paraverbindung. Die geeignetste Condensationstemperatur lag aber bei 145<sup>o</sup>, auch war die Ausbeute erheblich besser.

Aus Ligroïn krystallisirt das *m*-Methylhydrindon in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 59<sup>o</sup>. Die bekannten charakteristischen Eigenschaften der Hydrindone: Geruch, Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, fanden sich auch hier wieder.

#### Analytische Ergebnisse:

	Gefunden	Ber. für C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O
C	81.88	82.19 pCt.
H	6.87	6.85 »

Anton Munkert: Versuche  $\alpha$ -substituirte *m*-Nitro- und Amidozimmtsäuren und Hydrozimmtsäuren in Indenderivate überzuführen.

Nachdem Zsigmondy <sup>3)</sup> sich vergeblich bemüht hatte, in der Metastelle substituirte Nitro- und Amidozimmtsäuren und Hydrozimmtsäuren in Indone überzuführen, wurde mir der Auftrag zu Theil, die entsprechenden Säuren mit einer Methylgruppe in der  $\alpha$ -Stellung, auf Indonbildung zu prüfen.

Keine dieser Säuren ging die gewünschte Condensation ein, obwohl die Bedingungen mannigfach variirt wurden; ich muss mich daher darauf beschränken, die Säuren selbst, die bisher noch nicht dargestellt worden sind, zu beschreiben.

<sup>1)</sup> Bornemann, diese Berichte XVII, 1462.

<sup>2)</sup> Müller, diese Berichte XX, 1214.

<sup>3)</sup> Zsigmondy, Inauguraldissertation.

*m*-Nitro- $\alpha$ -methylzimmtsäure.

Wurde erhalten durch Condensation von *m*-Nitrobenzaldehyd mit propionsaurem Natron bei Gegenwart von Propionsäureanhydrid.

Analytische Ergebnisse:

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	57.97	58.00	57.73	— pCt.
H	4.35	4.44	4.63	— »
N	6.76	—	—	6.81 »

Blendend weisses Pulver, bei 197.5° schmelzend. Schwer löslich in Ligroin und Petroläther, leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

*m*-Amido- $\alpha$ -methylzimmtsäure.

Aus der Nitrosäure durch Reduction mit Eisenvitriol und Ammoniak erhalten.

Analytische Ergebnisse:

	Berechnet	Gefunden
N	7.91	8.20 pCt.

Hellgelbe, centimeterlange Nadeln; Schmelzpunkt 137°; in kaltem Wasser nur wenig, leichter in heissem löslich, leicht in Alkohol und Aether.

Die Benzoylverbindung ist in heissem Benzol ziemlich schwer löslich und schmilzt bei 190—191°.

*m*-Amido- $\alpha$ -methylhydrozimmtsäure.

Aus der Amidosäure durch Reduction mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor erhalten<sup>1)</sup>. Die freie Säure stellt ein rothbraunes Oel dar, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte und sich zur Analyse nicht eignete. Dagegen gelang es, eine Benzoylverbindung darzustellen, die bei 147—148° schmolz und in warmem Benzol ziemlich leicht löslich war.

Analytische Ergebnisse:

	Gefunden	Ber. für C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO
C	71.91	72.12 pCt.
H	6.32	6.01 »

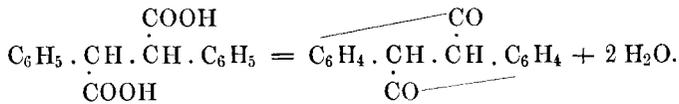
Die in den vorstehenden Abhandlungen beschriebenen Versuche, im Zusammenhalt mit den von Roser u. s. w.<sup>2)</sup> ausgeführten, unter-

<sup>1)</sup> Mit Natriumamalgam gelang die Hydrirung nicht vollständig.

<sup>2)</sup> Roser, Ann. Chem. Pharm. 247, 129—166.

ordnen sich sämmtlich der von uns Eingangs ausgesprochenen Gesetzmässigkeit mit Ausnahme der Benzylmalonsäure (Roser, Ann. Chem. Pharm. 247, 133). Wahrscheinlich wird hier unter den Bedingungen der Condensation die eine Carbäthoxylgruppe abgespalten und dadurch das begünstigende Moment der  $\alpha$ -Seitenkette verloren.

Interessant ist das Verhalten der Phenylbernsteinsäure und der Diphenylbernsteinsäure. Erstere enthält nur eine  $\beta$ -Seitenkette und ist daher zur Indenbildung unfähig, letztere dagegen kann in doppelter Weise als eine  $\alpha$ -substituirte Hydrozimmtsäure aufgefasst werden und liefert demgemäss auch ein Doppelindon, das Diphensuccindon:



Nachfolgend bringen wir eine Zusammenstellung der Säuren, welche Indone geben, und derer, welche nach den bisherigen Untersuchungen hierzu unfähig sind:

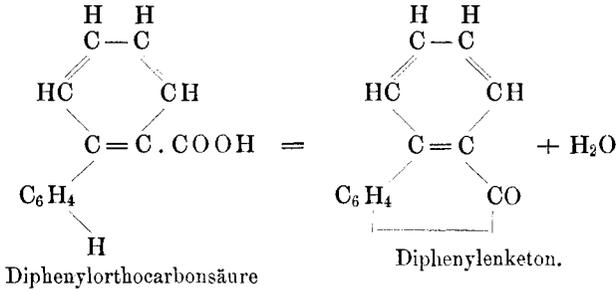
Säuren, welche Indone geben.

$\alpha$ -Methylhydrozimmtsäure	} W. v. Miller und Rohde	} Lieferten Indenderivate als $\alpha$ -substituirte Hydrozimmtsäuren.
Diphenylbernsteinsäure (Reimer, diese Berichte XIV, 802 und Roser, Ann. Chem. Pharm. 247, 152)		
Metabromhydrozimmtsäure	} Miersch	} Lieferten Indenderivate als reducirte Säuren, die einen Substituenten von bestimm- tem Charakter im Benzolkern besitzen.
Parabromhydrozimmtsäure		
Metachlorhydrozimmtsäure (Zsigmondy)	} Young	
Metamethylhydrozimmtsäure		
Paramethylhydrozimmtsäure	} Young	
Monobromzimmtsäure vom Schmp. 120 <sup>01</sup> ) (Roser, Ann. Chem. Pharm. 247, 133)		
Bibromzimmtsäure vom Schmp. 100 <sup>0</sup> (Roser, Ann. Chem. Pharm. 247, 140.)	} Beispiele für nicht redu- cirte Säuren mit $\alpha$ -Substituenten, welche zur Indenbildung befähigt sind.	
$\alpha$ -Methylzimmtsäure (?) (W. v. Miller und Rohde)		
<i>m</i> -Chlor- $\alpha$ -methylzimmtsäure (?) (Zsig- mondy)		

Vielleicht gehören in die letzte Abtheilung auch die Diphensäure und die Diphenylorthocarbonsäure, welche Gräbe und Aubin (diese

<sup>1</sup>) Bezüglich dieser und der folgenden Säure vergl. unsere Bemerkung in der vorigen Mittheilung, diese Berichte XX, 1832.

Berichte XX, 845 und Ann. Chem. Pharm. 247, 275) zur Diphenylenketonorthocarbonsäure resp. zum Diphenylenketon condensirt haben:



Folgende Säuren geben aus nun bekannten Gründen keine Indenderivate <sup>1)</sup>:

Zimmtsäure (Fittig und Erdmann, Ann. Chem. Pharm. 216, 179), *m*-Nitrozimmtsäure, *m*-Chlorzimmtsäure, *m*-Amidozimmtsäure, *m* Cumarsäure (Zsigmondy, Inaug.-Diss.), Hydrozimmtsäure (Roser, Ann. Chem. Pharm. 247, 134) und W. v. Miller und Rohde), Benzoylessigsäureester\* (Roser, Ann. Chem. Pharm. 247, 133), Phenylbrenztraubensäureester\* (Roser l. c.), Phenylbernsteinsäure\* (Roser l. c.), Phenylxolessigester\* (Roser l. c.), Metaamidohydrozimmtsäure (Zsigmondy, Inauguraldissertation), Metahydrocumarsäure (Zsigmondy, l. c.), Paranitrohydrozimmtsäure (W. v. Miller und Rohde), Paraamidohydrozimmtsäure (Miersch), Metaamido- $\alpha$ -methylhydrozimmtsäure (Munkert), Monobromzimmtsäure vom Schmelzpunkt 130—131° (Roser, Ann. Chem. Pharm. 247, 133), Bibromzimmtsäure vom Schmpkt. 139°\* (Roser, l. c.), Monochlorzimmtsäure vom Schmpkt. 140°\* (Roser, l. c.).

Zweifelhaft ist noch das Verhalten der Phenylparaconsäure. Vergl. Roser, Ann. Chem. Pharm. 247, 133.

<sup>1)</sup> Die mit einem Sternchen versehenen Säuren wurden bisher nur mit Schwefelsäure bei gelinder Temperatur behandelt. Vergl. Roser, Ann. Chem. Pharm. 247, 133 und 134.