

Verbindung, deren erst mehrere zusammengefasst sich zu Schlussfolgerungen bezüglich der Constitution verwerthen lassen?

Und was soll man erst dazu sagen, dass Hr. Wallach (S. 926) der refractometrischen Methode zum Vorwurf macht, dass sie nur für reine Substanzen anwendbar sei, oder gar (es klingt kaum glaublich) nur wenn die empirische Formel nicht zweifelhaft ist und es z. B. nicht unsicher sei, ob C_8H_{14} oder C_8H_{16} oder ein Gemenge beider vorliege¹⁾. Warum verlangt er denn nicht auch gleich, dass diese Methode die Atomgruppierung eines Körpers nachweise, noch ehe dessen qualitative Zusammensetzung bekannt ist?

Ich habe hier einmal ausnahmsweise die Wallach'sche Polemik Punkt für Punkt beleuchtet. Man wird sich hieraus ein Urtheil bilden können, ob derselben die Bezeichnung einer »wissenschaftlichen« Kritik zukommt.

Heidelberg, im Juni 1892.

Nachschrift.

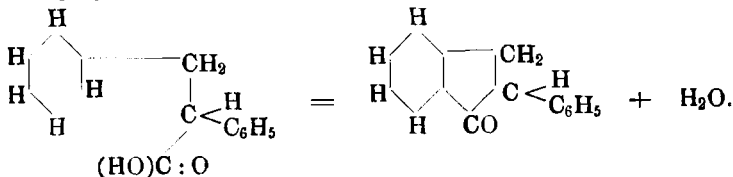
Seither hat sich Hr. Wallach wiederum auf den Kriegspfad begeben, und zwar in einer soeben erschienenen Abhandlung (Ann. Chem. Pharm. 269, 326), welche angeblich sehr wichtige Beiträge zur Frage nach der Constitution des Camphers enthalten soll. Die hier erneuten Angriffe bedürfen einer besonderen Widerlegung nicht und geben mir somit keinen Anlass zur Fortsetzung der Discussion.

302. W. v. Miller und Rohde: Ueber Phenylhydrindon.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 27. Juni.)

Das Phenylhydrindon entsteht durch innere Condensation von α -Phenylhydrozimmtsäure:



¹⁾ Aehnliches hat Hr. Wallach auch schon bei einer früheren Polemik, Ann. Chem. Pharm. 252, 99 (1889) vorgebracht.

Als Condensationsmittel dient wie bei andern Hydrindonderivaten concentrirte Schwefelsäure.

Je 10 g der getrockneten und pulverisirten Säure wurden in 80 g concentrirte Schwefelsäure von 140° eingetragen, einige Augenblicke — bis zur Lösung — damit geschüttelt und dann die braune schäumende Flüssigkeit auf gestossenes Eis gegossen. Die Menge des letzteren wurde so bemessen, dass sie das Dreifache der bei der Wiederholung des Processes insgesamt verwendeten Schwefelsäure betrug.

Die resultirende milchige Flüssigkeit scheidet das gebildete Phenylhydrindon beim Stehen in weissen krystallinischen, ätherlöslichen Flocken ab. Daneben ist ein Oel vorhanden, welches zum Vorschein kommt, wenn man die Flüssigkeit mit Aether ausschüttelt. Das Phenylhydrindon geht dann in Lösung, während sich das in Aether unlösliche Oel als dünne Schicht zwischen den Aether und den wässrigen Theil der Flüssigkeit einschiebt. Nach einer vorläufigen Untersuchung stellt dasselbe eine Sulfosäure dar, deren Hauptantheil im wässrigen Theil der Flüssigkeit gelöst ist. Beim Stehen wird das Oel allmählich krystallinisch.

Durch Destillation der zur Entfernung saurer Bestandtheile zunächst mit Soda und dann mit Wasser gewaschenen ätherischen Lösung erhält man das Phenylhydrindon im Rückstand als ein dickes gelbliches Oel, das beim Stehen zu einer fast weissen krystallinischen Masse erstarrt. Die Ausbeute betrug im Mittel etwa 30 pCt. vom Gewicht der angewandten Phenylhydrozimmtsäure.

Aus heissem Alkohol krystallisirt das Phenylhydrindon in weissen, schiefen, gut ausgebildeten Prismen, die bei $76-77^{\circ}$ schmelzen. Dieselben sind aber noch nicht rein, sondern enthalten Spuren eines bei 238° schmelzenden Körpers, der beim Lösen des Phenylhydrindons in Alkohol immer wieder von Neuem als weisses, eine Trübung der Lösung verursachendes Pulver auftritt. Schliesslich wurde gefunden, das derselbe vollständig zurückbleibt, wenn man das mehrfach aus Alkohol umkrystallisirte Phenylhydrindon wiederholt in kaltem Aether löst. Nach Schmelzpunkt und Eigenschaften ist das Product identisch mit einem bei der Oxydation des Phenylhydrindons mit Permanganat erhaltenen Körper, dessen Untersuchung noch nicht zum Abschluss gelangt ist.

Das vollständig reine Phenylhydrindon schmilzt bei $77-77.5^{\circ}$ zu einer klaren Flüssigkeit. Wiederholt man die Schmelzpunktsbestimmung mit einer schon einmal geschmolzenen Probe, so beobachtet man gewöhnlich ein Herabsinken des Schmelzpunktes auf $65-66^{\circ}$. Oefters aber erhält sich der hohe Schmelzpunkt mehrmals hintereinander und folgt bisweilen auch wieder auf den niederen; namentlich wenn man die Schmelzflüssigkeit durch Berühren mit einem Glasfaden zu raschem Erstarren gebracht hatte. Augenscheinlich liegen

hier ganz ähnliche Verhältnisse vor, wie bei der Phenylhydrozimmt-
säure (vergl. oben), doch gelang es nicht, die niedrig schmelzende
Modification des Phenylhydrindons in grösserer Menge zu erhalten.

Die Analyse des Phenylhydrindons ergab:

- I. Bei Anwendung von 0.1836 g über conc. Schwefelsäure getrockneter
Substanz 0.5802 g Kohlensäure und 0.1011 g Wasser.
- II. Bei Anwendung von 0.1579 g Substanz 0.4997 g Kohlensäure und
0.0873 g Wasser.

| Ber. für $C_{15}H_{12}O$ | | Gefunden | |
|--------------------------|-------|----------|------------|
| | | I. | II. |
| C | 86.54 | 86.18 | 86.31 pCt. |
| H | 5.76 | 6.12 | 6.14 » |

Das Moleculargewicht entspricht der einfachen Formel. Dasselbe
wurde nach R a o u l t bestimmt.

Das Phenylhydrindon ist in Aceton, Chloroform und Benzol sehr
leicht löslich; etwas schwieriger, aber immerhin noch leicht in Alko-
hol und Aether. Wenig löslich ist es in Ligroïn, fast unlöslich in
Petroläther. In Wasser ist es ebenfalls so gut wie unlöslich und mit
Wasserdämpfen etwas flüchtig. Bei der Destillation für sich geht es
bei circa 344° (uncorr.) unter theilweiser Zersetzung als ein orange-
gelbes Oel über, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt und durch
Umkrystallisiren aus Alkohol einen grossen Theil des Phenylhydrin-
dons in reinem Zustande zurückgewinnen lässt.

Beim Erwärmen reducirt es rasch ammoniakalische Silberlösung,
desgleichen, nur etwas weniger schnell, F e h l i n g'sche Lösung.

Mit verdünnter Salpetersäure oxydirt giebt es Phtalsäure und
Benzoëssäure.

Das Hydrazon des Phenylhydrindons entsteht durch Zu-
sammenschmelzen der theoretischen Mengen der Componenten auf dem
Wasserbade. Man erhält hierbei eine trübe, dunkelgelbe Flüssigkeit,
die nach wenigen Minuten anfängt zu erstarren und beim Rühren
rasch in eine gelbe krystallinische Masse übergeht. Durch wieder-
holtes Umkrystallisiren aus Benzol erhält man es in nahezu farblosen
Krystallen vom Schmelzpunkt $137 - 138^{\circ}$, die sich am Licht etwas
bräunlich färben.

Eine Stickstoffbestimmung ergab in 0.1533 g Substanz 13.4 ccm Stick-
stoff, Temp. 19° . Barom. 723 mm.

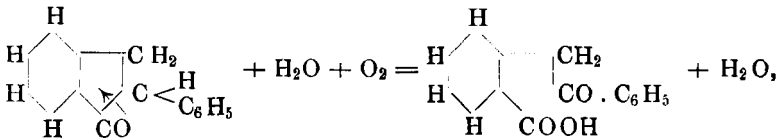
| Ber. für $C_{21}H_{18}N_2$ | | Gefunden |
|----------------------------|------|-----------|
| N | 9.39 | 9.59 pCt. |

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Hydrazon mit gelber
Farbe, die auf Zusatz einer Spur Eisenchlorid dunkelviolethroth wird,
ähnlich der bekannten Kaisertinte.

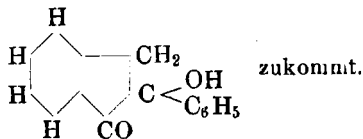
Anschliessend sei hier ein Körper erwähnt, der sich bildet, wenn
man heisse eisessigsäure Lösungen von Phenylhydrindon und Phenyl-

hydrazin mit einander vermischt. Derselbe fällt nach kurzer Zeit als gelber krystallinischer Niederschlag aus, der durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in fast weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 224 bis 226° (uncorr.) erhalten wird. Die Zusammensetzung dieses Productes ist noch nicht ermittelt.

Ein höchst interessantes Verhalten zeigt das Phenylhydrindon, wenn man es in ätherischer Lösung mit Natronlauge schüttelt. Hierbei wird es theils aufgespalten unter Bildung der noch die gleiche Zahl Kohlenstoffatome enthaltenden β -Desoxybenzointhocarbonsäure von Gabriel: 1)



theils erfährt es eine Oxydation zu einem Oxyphenylhydrindon, dem wahrscheinlich die Constitution:



Der Versuch wurde in der Weise geleitet, dass eine verdünnte Lösung von Phenylhydrindon in Aether mit immer neuen Portionen Natronlauge so lange geschüttelt wurde, als dieselben beim Uebersättigen mit Salzsäure noch getrübt wurden. Bei einer Lösung von 10 g Phenylhydrindon war das nach etwa 7maligem Ausschütteln mit je 50 g einer 10 procentigen Natronlauge der Fall. Jede einzelne Ausschüttelung hatte 1—2 Stunden gedauert. Ist der Process beendet, so wäscht man die gelblich 2) gefärbte Aetherlösung einige Male mit Wasser und destillirt dann den Aether ab. Die zurückbleibende, namentlich in der Randkrystallisation durch eine orangefarbene Verunreinigung gefärbte Krystallmasse ist durch Waschen mit Aether, in dem sie schwer löslich ist, leicht vollkommen farblos zu erhalten. Durch langsames Verdunsten einer ätherischen Lösung gewinnt man sie in schön ausgebildeten sechsseitigen Täfelchen vom Schmelzpunkt 129°.

Die Analyse des Productes ergab:

- I. Bei Anwendung von 0.2773 g über conc. Schwefelsäure getrockneter Substanz 0.8157 g Kohlensäure und 0.1440 g Wasser.
- II. Bei Anwendung von 0.2804 g 0.8199 g Kohlensäure und 0.1438 g Wasser.

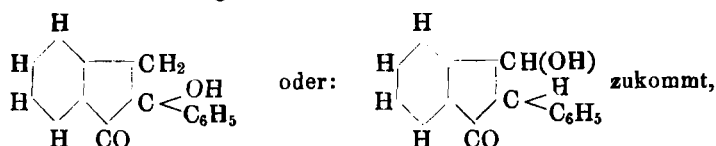
1) Gabriel, diese Berichte XVIII, 2447.

2) Die Gelbfärbung tritt sofort ein, sowie man Natronlauge zur Lösung des Phenylhydrindons in Aether bringt.

| | Ber. für $C_{15}H_{13}O_2$ | Gefunden | |
|---|----------------------------|----------|------------|
| | | I. | II. |
| C | 80.35 | 80.24 | 79.74 pCt. |
| H | 5.35 | 5.76 | 5.70 » |

Für die Auffassung der Verbindung als ein hydroxyliertes Phenylhydrindon ist entscheidend die Acetylrbarkeit der Verbindung. Für die Annahme des Hydroxyls im Fünfring spricht der neutrale Charakter der Hydroxylgruppe im Gegensatz zu einem Phenolhydroxyl. Die Verbindung liefert endlich ein Hydrazon, also ist die Ketongruppe noch darin enthalten.

Ob der Verbindung die Formel:



ist vorläufig nicht entschieden; mit Rücksicht auf die leichte Hydroxylierbarkeit eines tertiären Wasserstoffatoms¹⁾ wird man aber bis auf Weiteres wohl der ersten Formel den Vorzug geben dürfen.

Bemerkt sei noch, dass dieselbe Verbindung auch bei der Oxydation des Phenylhydrindons mit Permanganat erhalten wurde, allerdings in äusserst geringen Mengen.

Das Hydrazon des Oxyphenylhydrindons wurde wie das des Phenylhydrindons durch Zusammenschmelzen der theoretischen Mengen der Componenten auf dem Wasserbade dargestellt. Man erhält hierbei zunächst eine gelbe, etwas grünstichige Flüssigkeit, die beim weiteren Erhitzen immer mehr gelb wird und schliesslich durch Orange in Rothorange übergeht. Gleichzeitig wird die Flüssigkeit immer dicker und erstarrt schliesslich zu einem krystallinischen Brei. Durch mehrfaches Umkrystallisiren des Productes aus Alkohol wurden schöne gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 160^0 erhalten.

Eine Stickstoffbestimmung ergab in 0.1443 g Substanz 12.5 ccm Stickstoff. Temperatur 22^0 . Barom. 723 mm.

| | Ber. für $C_{21}N_2OEt_{18}$ | Gefunden |
|---|------------------------------|-----------|
| N | 8.91 | 9.37 pCt. |

Trägt man das Hydrazon in concentrirte Schwefelsäure ein, so färbt sich diese zunächst schön veilchenfarbig und wird auf Zusatz einer Spur Eisenchlorid prachtvoll blau. Lässt man die Lösung in Schwefelsäure einige Zeit stehen, so wird sie bordeauxroth und giebt dann mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung.

¹⁾ R. Meyer, Ann. Chem. Pharm. **220**, 56 und ff. W. v. Miller, diese Berichte **X**, 2036; **XI**, 1526 und 2216; **XII**, 1542 und 1544. Liebermann, diese Berichte **XIV**, 452; Ladenburg und Rügheimer, diese Berichte **XIII**, 373; Fittig und Bredt, diese Berichte **XIII**, 743 etc.

Das Acetylderivat wurde erhalten, indem 1 g Oxyphenylhydrindon mit 5 g frisch geschmolzenem essigsauerm Natron und 8 g Essigsäureanhydrid im Schwefelsäurebad 4 Stunden auf ca. 140° erhitzt wurde. Trägt man nach dem Erkalten die resultierende, von einer bräunlichen Flüssigkeit durchtränkte Krystallmasse in Wasser ein, so geht das essigsauere Natron und das Essigsäureanhydrid in Lösung, während die gebildete Acetylverbindung als bräunlicher, sandig krystallinischer Körper zur Ausscheidung kommt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol kann dieselbe leicht rein in farblosen Krystallen erhalten werden und schmilzt dann constant bei 167°. Die Ausbeute ist quantitativ.

Die Analyse bezengte, dass die Acetylverbindung vorlag:

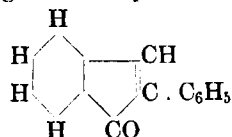
0.1805 g der über concentrirter Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0.5070 g Kohlensäure und 0.0926 g Wasser.

| | Ber. für $C_{17}O_3H_{14}$ | Gefunden |
|---|----------------------------|------------|
| C | 76.69 | 76.60 pCt. |
| H | 5.26 | 5.70 » |

Eine weitere Untersuchung des als Ringalkohol ein besonderes Interesse beanspruchenden Oxyphenylhydrindons konnte vorläufig wegen Mangel an Material nicht vorgenommen werden.

Interessant wäre insbesondere die Einwirkung wasserabspaltender

Mittel, da man so vielleicht zum Phenylindon:



gelangen könnte.

Die neben dem Oxyphenylhydrindon entstehende β -Desoxybenzoïnorthocarbonsäure erhält man beim Uebersättigen der zur Spaltung resp. Oxydation des Phenylhydrindons verwendeten Natronlauge. Die hierbei ausfallende Säure verdichtet sich beim Schütteln der Flüssigkeit zu krystallinischen Flocken. Abfiltrirt, gewaschen und aus verdünntem Alkohol mehrereremals umkrystallirt, erhält man sie in feinen weissen Nadeln, die bei raschem Erhitzen unter vorheriger Sinterung bei 169—170° schmelzen. Einige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt zersetzt sich die Säure unter Aufsteigen der Schmelzflüssigkeit.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab bei Anwendung von 0.2190 g Substanz 0.6024 g Kohlensäure und 0.1045 g Wasser.

| | Ber. für $C_{10}H_8O_5$ | Gefunden |
|---|-------------------------|------------|
| C | 75.00 | 75.01 pCt. |
| H | 5.00 | 5.30 » |

Dass in der Säure wirklich die β -Desoxybenzoïnorthocarbonsäure von Gabriel (Schmelzpunkt 162—163°) vorliegt, wurde bewiesen

durch Ueberführung derselben in die β -Toluylenhydratorthocarbonsäure resp. deren Lacton.

3.3 g der reinen Säure wurden mit 100 g Wasser übergossen und dann unter Kühlung 50 g 3—4 procentiges Natriumamalgam einge-
tragen. Die Reactionsflüssigkeit wurde anfänglich öfters umge-
schüttelt, dann blieb sie über Nacht stehen. Am nächsten Morgen
wurde eine kleine Probe abfiltrirt und mit Salzsäure übersättigt. Es
entstand sofort eine starke Trübung, die sich zu einem weissen Harz
verdichtete. Aus Alkohol konnte dasselbe in Blättchen erhalten
werden, die theilweise bei 127 — 128° , theilweise — besonders wohl
ausgebildete Krystalle aus der Mitte der Krystallisation — erst bei
 130° unter Wasserabspaltung schmolzen. Nach dieser vorläufigen, die
Bildung von β -Toluylenhydratorthocarbonsäure (vgl. Gabriel, l. c.)
ausser Zweifel stellenden Untersuchung wurde nun die Gesamtmenge
der Reductionsflüssigkeit mit Salzsäure versetzt. Die wiederum harzig
(vgl. oben) ausfallende Säure wurde diesmal aus verdünntem Alkohol
zunächst als Oel erhalten; beim Reiben mit einem Glasstab erstarrte
dasselbe aber alsbald zu einer weissen krystallinischen Masse.

Da die Säure nach Gabriel lactonfrei nicht zu erhalten ist, so
wurde von einer Analyse derselben abgesehen und direct zur Dar-
stellung des Lactons geschritten.

Dasselbe entsteht, wie Gabriel (l. c.) gezeigt hat, wenn man
die Säure über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Sie wurde also in einem
Reagensrohr im Schwefelsäurebade einige Grade über ihren Schmelz-
punkt bis zum Nachlassen des Aufschäumens erhitzt. Unter Wasser-
abspaltung entstand hierbei eine gelbliche Schmelze, die beim Erkalten
zunächst in einen dicken Syrup überging, bei einigem Reiben mit einem
Glasstabe aber völlig krystallinisch erstarrte. Beim Umkrystallisiren
der Masse aus Alkohol wurden keilförmige, zu conc. Warzen vereinigte
farblose Krystalle erhalten, die bei 89 — 90° schmolzen. Da Gabriel
für das Lacton der β -Toluylenhydratorthocarbonsäure denselben Schmelz-
punkt gefunden hat, so war bei dem sonstigen Verhalten des Körpers
eine Identität mit diesem Lacton zweifellos. Die Analyse bestätigt
denn auch die Identität vollends.

0.2281 g der über concentrirter Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben
0.6737 g Kohlensäure und 0.1139 g Wasser.

| | Ber. für $C_{15}H_{12}O_2$ | Gefunden |
|---|----------------------------|------------|
| C | 80.35 | 80.55 pCt. |
| H | 5.35 | 5.54 » |

In Ammoniak löst sich das Lacton selbst beim Kochen nicht
auf; in fixen Alkalien vollständig erst bei längerem Kochen. Ueber-
sättigt man die alkalische Lösung mit Salzsäure, so fällt die β -Toluylen-
hydratorthocarbonsäure in Form des oben beschriebenen weissen Harzes,
das durch Reiben krystallinisch wird. Stets ist aber der Säure, wie

schon Gabriel hervorhebt, eine gewisse Menge Lacton beigemischt denn beim Behandeln mit Ammoniak ist die ausgefällte Säure immer nur partiell in Lösung zu bringen.

Die Oxydation des Phenylhydrindons mit Kaliumpermanganat in alkalischer Flüssigkeit lieferte ausser mehreren Säuren, unter denen Phtalsäure und Benzoëssäure nachgewiesen werden konnten, Spuren von Oxyphenylhydrindon (Schmelzpunkt 129°), den neben Phenylhydrindon entstehenden, oben erwähnten Körper vom Schmelzpunkt 238° und ein drittes Product vom Schmelzpunkt 191° , das beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in den vorhergehenden Körper überzugehen scheint.

Die Untersuchung über die Zusammensetzung resp. Constitution dieser Verbindungen ist im Gange.

**303. Young: Ueber die Condensation der drei isomeren
B₃-Methylhydrozimmtsäuren zu den entsprechenden
Methylhydrindonen.**

(Eingegangen am 27. Juni.)

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Königl. techn. Hochschule zu München.]

W. v. Miller und Rohde¹⁾ haben gezeigt, welche Bedingungen erfüllt sein müssen, damit die Hydrozimmtsäure, beziehungsweise ihre Derivate zur Indonbildung befähigt sind.

Die Hydrozimmtsäure selbst eignet sich hierzu nicht, sie muss vielmehr in geeigneter Weise substituirt sein.

Wenn beispielsweise die Hydrozimmtsäure in der α -Stelle der Seitenkette einen Substituenten hat, wie etwa ein Methyl oder Phenyl, so findet die gewünschte Condensation statt! Fehlt ein solcher Substituent in der Seitenkette, so muss dafür im Benzolkern ein Element oder Radical sein. Das Merkwürdige hierbei ist, dass die Amidogruppe bei dieser Säure kein geeigneter Substituent ist, während sie bei den substituirt Hydrozimmt-Aldehyden sich als einziger Substituent erweist, der die Indonbildung ermöglicht.

Dagegen eignen sich bei der Hydrozimmtsäure im Gegensatz zu den Aldehyden als Substituenten die Halogene, Cl und Br und auch die Alkyle, wie beispielsweise Methyl.

So giebt die *m*-Methylhydrozimmtsäure, wie ich schon in einer früheren Mittheilung²⁾ berichtet habe, bei der Condensation mit Schwe-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1887. ²⁾ Diese Berichte XXIII, 1897.