

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.

felsäure Methylhydrindon. Aber auch die para-Methylhydrozimmt-säure¹⁾ liefert Indon; so dass bei Säuren der Substituent nicht wie bei den Aldehyden an die Metastellung gebunden ist. Die nachfolgend beschriebene Untersuchung hat aber gezeigt, dass auch Orthomethylhydrozimmtsäure in Indon übergeht, so dass bei den Hydrozimmtsäuren die Substitution des Benzolkerns durch Methyl an einer beliebigen Stelle stattgefunden haben kann, um die substituirten Hydrozimmtsäuren zur Indonbildung zu befähigen.

Orthomethylhydrindon.

Orthotoluylaldehyd.

Der *o*-Toluylaldehyd wurde in analoger Weise, wie die respectiven Aldehyde der meta- und para-Reihe aus Orthoxyloyl durch Einwirkung von Chromylchlorid gewonnen.

Der Aldehyd oxydirte sich beim Stehen an der Luft rasch. Die durch Sublimation gereinigte *o*-Toluylsäure schmilzt bei 102°.

Orthomethylzimmtsäure.

Zuerst wurde dieselbe durch die Perkin'sche Reaction gewonnen. Wie bei der para- und meta-Verbindung war auch hier die Ausbeute ziemlich schlecht.

Zu viel besseren Resultaten bin ich bei Anwendung des neuen Claisen'schen²⁾ Verfahrens gelangt.

10 g im Kohlensäurestrom fractionirter Aldehyd wurden unter möglichst guter Kühlung zu einem Gemisch von 2 g Natrium (1 Atom Natrium auf 1 Molekül Aldehyd) und überschüssigem Essigäther allmählich gebracht. Nachdem das Natrium verschwunden, wurde das Gemisch einige Zeit stehen gelassen, die berechnete Menge Eisessig (1 Molekül Eisessig auf 1 Atom Natrium) zugegeben, und die Lösung sofort mit Wasser verdünnt. Die Lösung wurde dann mit Aether ausgeschüttelt, dieser mit etwas Sodalösung gewaschen und dann über Calciumchlorid getrocknet.

Der Aether wurde auf dem Wasserbade abdestillirt und der Ester rectificirt, wobei er zwischen 250 und 275° destillirte.

Sodann wurde derselbe mit alkoholischem Kali verseift, der Alkohol vertrieben, der Rückstand in Wasser gelöst und die Säure mit Salzsäure ausgefällt. Die Ausbeute betrug 11 g an reiner bei 169° schmelzender Methylzimmtsäure.

Dieselbe Säure war schon nach der Perkin'schen Reaction von Kröber³⁾ dargestellt worden.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 976.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 1029.

Die Eigenschaften meiner Säure stimmen mit den von Kröber angegebenen überein.

Reduction der Orthomethylzimmtsäure.

Dieselbe wurde mit Natriumamalgam in wässriger Lösung bewirkt. Die Lösung wurde während der Reaction durch Einleitung eines Kohlensäure-Stromes möglichst neutral gehalten. Die mit Salzsäure ausgefallte Säure zeigte nach dem Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 102° .

Die Säure ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und leicht löslich in den anderen üblichen Lösungsmitteln. Sie fällt in Form von langen weissen Nadeln aus.

Analyse:

0.1183 g Substanz gaben 0.3165 g Kohlensäure und 0.0787 g Wasser.

Ber. für $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$	Gefunden
C 73.17	72.95 pCt.
H 7.32	7.39 »

Bei längerem Stehen der verdünnten alkoholischen Lösung erhielt ich Krystalle, welche Hr. Prof. Dr. K. Haushofer zu messen die Güte hatte.

Derselbe machte darüber folgende Mittheilung:

Orthomethylhydrozimmtsäure.

Krystallsystem: monoklin.

Langgestreckte Prismen der Combination.

$\infty P(p)$, $\infty P(b)$, $P(r)$.

Gemessen

$$r : r = 155^{\circ} 6'$$

$$p : p = 143^{\circ} 25'$$

$$r : p = 113^{\circ} 4'$$

Condensation von Orthomethylhydrozimmtsäure zu

Orthomethylhydrindon.

10 g *o*-Methylhydrozimmtsäure wurden in 15 g heisse concentrirte Schwefelsäure eingetragen und die Mischung rasch auf Eis gegossen. Das entstandene Hydrindon wurde mit Wasserdampf destillirt. Es ging in weissen Flocken über. Aus Ligoïn krystallisirt es in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 95° . Die geeignetste Temperatur zur Condensation erwies sich bei 180 — 190° , wobei eine Ausbente von 25 pCt. gewonnen wurde.

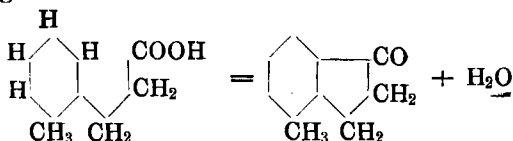
Das Product hat den für die Hydrindone charakteristischen Geruch und ist sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf. Es sublimirt in weissen Nadeln und ist ziemlich leicht löslich in allen üblichen Lösungsmitteln.

Analyse:

0.1328 g Substanz gaben 0.3999 g Kohlensäure und 0.0821 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O$	Gefunden
C	82.19	82.12 pCt.
H	6.85	6.95 »

Die Condensation respective Wasserabspaltung muss im Sinne der Gleichung



stattgefunden haben.

Orthomethylhydrindon-Phenylhydrazon.

1.1 g Orthomethylhydrindon wurde mit 1.0 g Phenylhydrazin in einem Kolben auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert die Verbindung in sehr feinen weissen Nadeln, die bei 132° unter Zersetzung schmolzen.

Am Licht werden die Nadeln bald roth gefärbt.

Analyse:

0.1640 g Substanz gaben 18.2 ccm Stickstoff bei 21° C. und 720 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{10} = N_2 HC_6H_5$	Gefunden
N	11.86	12.02 pCt.

Ausschliessend erwähne ich hier noch das Hydrazon des *p*-Methylhydrindons.

Dasselbe wurde durch längeres Erwärmen von 1.1 g *p*-Methylhydrindon mit 0.9 g Phenylhydrazin auf dem Wasserbade dargestellt. Die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol feine weisse Nadeln lieferte, die bei 133° unter Zersetzung schmolzen. Dem Licht ausgesetzt färbten sich dieselben bald roth.

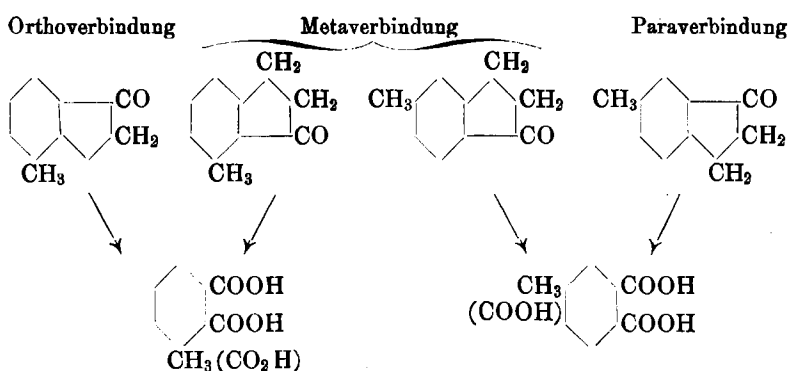
0.1540 g Substanz gaben 16.9 ccm bei 21° und 729 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2$	Gefunden
N	11.86	12.08 pCt.

Oxydation der Methylhydrindone.

Durch Oxydation der drei Methylhydrindone konnte man der Theorie nach nur zu zwei Methylphtalsäuren bzw. zu den 3 entsprechenden Tricarbonensäuren gelangen.

Nachstehende Gleichung soll das Gesagte in Formeln wiedergeben:



Oxydation des Orthomethylhydrindons.

3 g *o*-Methylhydrindon wurden mit 12 g concentrirter Salpetersäure und 36 g Wasser am Rückflusskühler anderthalb Tage lang gekocht. Nach Beendigung der Reaction wurde die Flüssigkeit möglichst weit eingedampft, wobei im Rückstand eine gummiartige harzige Masse blieb, die nur nach längerem Stehen über Schwefelsäure und Aetzkalk fest wurde. Der Rückstand ergab mit Resorcin und Chlorzink eine prachtvolle Fluoresceïn-Reaction.

In seiner Mittheilung über Hemimellithsäure giebt Baeyer ¹⁾ an. »Es sublimirt also beim Erhitzen der Hemimellithsäure Benzoesäure, Phtalsäureanhydrid und eine schwerer schmelzbare Substanz«. Ein Theil des Rückstandes wurde sublimirt. Dabei war kein Geruch von Benzoesäure nachzuweisen: die Bildung von Hemimellithsäure scheint somit ausgeschlossen. Beim vorsichtigen Erhitzen der gummiösen Säure findet Wasserabspaltung statt und gleichzeitig sublimirt das Anhydrid der entsprechenden Methylphtalsäure in schönen, sehr langen weissen Nadeln, die bei 109—110° schmolzen.

Analyse:

I.	0.1845 g Substanz gab 0.4580 g Kohlensäure und 0.0655 g Wasser.		
II.	0.1125 g Substanz gab 0.2770 g Kohlensäure und 0.0395 g Wasser.		
	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \text{O} \end{matrix}$	Gefunden	
	C 66.66	I. 67.15	II. 67.15 pCt.
	H 3.70	3.94	3.90 »

Das Anhydrid geht beim Kochen mit Alkalien unter Wasseraufnahme in die Säure über.

Die in dieser Weise gereinigte Säure ist in allen üblichen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich und fällt nur beim Verdunsten wieder aus. Man erhält sie so in körnigen weissen Krystallen, die unter dem Mikroskope als kurze Prismen erscheinen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Spl. VII, 31.

Versuche verschiedene Salze aus der unreinen Säure darzustellen hatten keinen Erfolg. Man erhielt meist häutige oder auch harzige Abscheidungen. Beim Eindampfen der concentrirten wässrigen Lösung der Säure auf dem Wasserbade zeigte sich am Rande der Schale ein Anflug von Krystallen, welche dem äusseren Ansehen nach ganz dem Anhydride glichen. Diese Beobachtung führte zu einer bequemen Reinigung der Säure. Erhitzt man nämlich die concentrirte wässrige Lösung der Säure und leitet einen kräftigen Dampfstrom hindurch, so destillirt das sich bildende Anhydrid gut über und geht im Destillat wieder theilweise in die Säure über.

Das Destillat wurde filtrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung erstarrt die Säure zu einer strahlig krystallinischen Masse, die auf poröse Teller gestrichen ganz weiss erschien. Sie schmolz unter Gasentwicklung bei 144°.

Analyse:

0. 1375 g Substanz gab 0.3030 g Kohlensäure und 0.0575 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_3CH_2(CO_2H)_2$	Gefunden
C	60.00	60.09 pCt.
H	4.44	4.64 »

Salze der Methylphtalsäure ($CH_3 \cdot CO_2H \cdot CO_2H = 1.2.3$)

Versuche verschiedene Salze aus der unreinen Säure zu bilden und mit Hilfe derselben die Säure zu reinigen waren mir nicht gelungen. Die Salze zeigten sich alle als sehr lösliche Verbindungen, die beim Eindampfen als amorphe Masse hinterblieben. Durch Neutralisiren der concentrirten wässrigen Lösung der reinen Säure mit kohlen-saurem Kalium und Zusatz von überschüssigem Alkohol fiel das neutrale Kalisalz als ein weisser mikro-krystallinischer Niederschlag aus, der in kaltem Wasser sehr leicht löslich war.

Beim Uebersättigen der wässrigen Lösung der reinen Säure mit Ammoniak fiel beim Verdunsten das saure Ammoniaksalz in krystallinischen Warzen aus.

Methylphtalimid (von der Säure 1.2.3).

Das Phalimid habe ich nach Aschan¹⁾ durch Einwirkung von Rhodanammonium auf die Säure dargestellt. Eine Mischung von gleichen Theilen von Rhodanammonium und Methylphtalsäure wurde in einem Kolben auf dem Schwefelsäurebade erhitzt. Bei 120 tritt schon die Reaction ein. Die Temperatur wurde einige Minuten bei 150° gehalten. Beim Abkühlen erstarrt das Product zu einer gelblichen Masse, die aus verdünnter Essigsäure oder Benzol gereinigt werden kann. Sie stellt fast weisse zu Krystallwarzen vereinigte Nadeln dar, die bei 183—184° schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1398.

Das Methylphtalimid ist ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Kalilauge und kochendem Benzol.

Die alkalische Lösung giebt mit Baryumchlorid einen weissen krystallinischen Niederschlag. Mit salpetersaurem Silber fällt aus der wässrigen Lösung das Silbersalz als ein weisser flockiger Niederschlag.

Analyse:

0.1557 g Substanz gab 12.5 ccm Stickstoff bei 21° C. und 733 mm.

Ber. für $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_2\text{NH}$	Gefunden
N 8.69	8.82 pCt.

Oxydation des *m*-Methylhydrindons.

6½ g *m*-Methylhydrindon wurden mit 25 g concentrirter Salpetersäure und 75 g Wasser am Rückflusskühler anderthalb Tage lang gekocht. Die Flüssigkeit wurde eingedampft mit Natriumcarbonat neutralisirt und mit sehr verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Sodann wurde mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung eingedampft und der Rückstand aus einem kleinen Retörtchen destillirt. Unter Wasserabspaltung destillirt hierbei das Säureanhydrid in Oeltropfen, die im Hals des Retörtchens zu sternförmigen Gruppen von Nadeln erstarren.

Das Anhydrid geht beim Kochen mit Alkalien nur langsam in die Säure über. Die alkalische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, und mit Aether ausgeschüttelt.

Nach dem Verdampfen des Aethers erstarrt die Säure. Sie zeigt den Schmp. 124° und beginnt bei dieser Temperatur in das Anhydrid überzugehen.

Analyse

0.1330 g Substanz gab 0.2955 g Kohlensäure und 0.0550 g Wasser.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3(\text{CO}_2\text{H})_2$	Gefunden
C 60.00	59.84 pCt.
H 4.44	4.59 »

Die Säure ist in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und fällt nur beim Verdunsten wieder aus. Mit Resorcin und Chlorzink ergab sie eine prachtvolle Fluoresceïn-Reaction.

Hiernach liegt also ebenfalls eine Methylphtalsäure vor. Dieselbe ist aber, wie aus einer nach Abschluss dieser Arbeit erschienenen Mittheilung von Niementowski¹⁾ über asym. Methylphtalsäure hervorgeht, zweifellos ein Gemisch der vicinalen und asymmetrischen Form, da die Metamethylphtalsäure bei 152° schmilzt. Man muss daraus den Schluss ziehen, dass auch das zu Grunde liegende *m*-Methylhy-

¹⁾ Niementowski, Wiener Monatshefte 1891, S. 620.

drindon ein Gemisch der beiden theoretisch möglichen isomeren Formen ist; die Ringschliessung bei der Condensation der *m*-Methylhydrozimmtsäure findet also sowohl in die Ortho- wie in der Parastellung zum Methyl statt.

Die Oxydation des *p*-Methylhydrindons hätte zur reinen asym. Methylphtalsäure führen müssen. In der Voraussetzung, schon in der Säure aus *m*-Methylhydrindon die reine asym. Methylphtalsäure zu haben, hatte ich mich indessen begnügt, die aus dem *p*-Methylhydrindon erhaltene Säure durch die Fluoresceïnreaction als eine Phtalsäure zu agnosticiren.

304. W. Miersch: Ueber die Bildung von Hydrindonderivaten aus kernsubstituirtten Halogenhydrozimmtsäuren.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der k. techn. Hochschule München.)

(Eingegangen am 27. Juni.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich kurz über die Bildung von Hydrindonderivaten aus *m*- und *p*-Bromhydrozimmtsäure berichtet. Ich habe nun meine Versuche auch auf die Orthosäure, sowie auf die *p*-Chlor- und *p*-Jodhydrozimmtsäure ausgedehnt und auch in diesen Fällen Hydrindonbildung constatiren können. Da sich das gleiche Verhalten auch bei der *m*-Chlorhydrozimmtsäure von Zsigmondy²⁾ zeigt, so sind die kernsubstituirtten Halogenhydrozimmtsäuren wohl allgemein zur Hydrindonbildung befähigt.

o-Bromhydrindon.

Am besten geht man hierbei von technischer *o*-Nitrozimmtsäure aus, indem man dieselbe, ganz so reducirt, wie dies Fischer und Kuzel³⁾ für die reine Säure angeben. Näheres siehe in meiner Inaugural-Dissertation, München 1892.

Die Ueberführung der *o*-Amidosäure in die *o*-Bromzimmtsäure kann nach der Methode von Gattermann⁴⁾ bewirkt werden. Für eine vollständige Umwandlung ist es aber nöthig, die mit Kupferpulver behandelte Reactionsflüssigkeit nach längerem Stehen durch Einleiten von Wasserdampf zum Sieden zu erhitzen. Hierbei tritt eine Farbenwandlung der röthlichen Flüssigkeit in hellgelbgrün ein, eine

¹⁾ Miersch, diese Berichte XXIII, 1889.

²⁾ Zsigmondy, diese Berichte XXIII, 1893.

³⁾ Fischer und Kuzel, Lieb. Ann. 221, 266.

⁴⁾ Gattermann, diese Berichte XXIII, 1218.