

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 kernsubstituirten 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.

reichliche Stickstoffentwicklung findet statt, und der gebildete Niederschlag setzt sich rasch ab. Man filtrirt denselben in der Kälte ab, trennt die Säure vom Kupfer durch Lösen in der nöthigen Menge kohlensauren Natrons, filtrirt abermals und fällt dann die Säure fractionirt mit Salzsäure. Durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem siedendem Alkohol erhält man dieselbe rein. Sie schmilzt dann bei $212-212.5^{\circ}$. 32 g Barytsalz (= $\frac{2}{3}$ Amidosäure) geben leicht $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts an *o*-Bromzimmtsäure.

Die Reduction der *o*-Bromzimmtsäure zur Hydrosäure wurde mit Jodwasserstoff und Phosphor durchgeführt. Das aus siedendem Wasser umkrystallisirte Rohproduct ergab weisse Nadeln vom Schmelzpunkt $98-99^{\circ}$ (Gabriel¹⁾ $97-99^{\circ}$). Die Ausbeute betrug 55—60 pCt.

Die Kondensation zum Hydrindon wurde in der bekannten Weise mit conc. SO_4H_2 bewirkt. Zur Anwendung kamen je 5 g Hydrosäure und die 20fache Menge Schwefelsäure von $180-190^{\circ}$. Die Ausbeute ist sehr schlecht und beträgt höchstens 10 pCt. vom Gewicht der angewandten Säure.

Das mit Wasserdampf destillirte *o*-Bromhydrindon gleicht in jeder Hinsicht den früher beschriebenen isomeren Verbindungen.

Die Elementaranalyse und 2 Brombestimmungen gaben folgende analytische Daten:

- I. 0.1791 g unter Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0.3376 g Kohlensäure und 0.0562 g Wasser.
 II. 0.1606 g gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk gewichtsanalytisch 0.1788 g AgBr.
 III. 0.1187 g gaben unter denselben Bedingungen 0.1057 g AgBr.

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_7\text{OBr}$	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	51.19	51.41	—	—	
H	3.32	3.49	—	—	»
Br	37.91	—	38.22	37.90	»

Das Analysenmaterial war durch langsames Abdunsten der heissen alkoholischen Lösung in farblosen Nadeln vom Schmp. 95.5 bis 96.5 erhalten worden.

Das Hydrazon wurde durch Zusammenschmelzen der theoret. Mengen der Componenten auf dem Wasserbade dargestellt. Die Schmelze erstarrt zu schwach gelblichen Nadeln, die aus siedendem Alkohol fast farblos krystallisiren. Schmp. $146-147.5$.

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XV, 2297.

0.1534 g unter Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferten 12.9 ccm Stickstoff von 20°. Bar. = 724 mm.

Ber. für $C_{15}H_{13}N_2Br$	Gefunden
N 9.30	9.21 pCt.

An der Luft färbt sich das Hydrazon etwas gelbroth. Mit conc. Schwefelsäure und Eisenchlorid giebt es eine blauviolette Farbenreaction.

Im Anschluss möchte ich hier noch das in gleicher Weise dargestellte Hydrazon des *p*-Bromhydrindons erwähnen. Es wird als strahlig-krystallinisch erstarrende Masse erhalten, welche beim Umkrystallisiren aus Alkohol fast farblose kurze Prismen vom Schmelzpunkt 158—159.5° bildet. Eine Stickstoffbestimmung ergab bei Anwendung von 0.1729 g über Schwefelsäure getrockneter Substanz 15.4 Stickstoff von 23°. Bar. 719 mm.

Ber. für $C_{15}H_{13}N_2Br$	Gefunden
N 9.30	9.48 pCt.

An der Luft erleidet das Hydrazon eine geringe Rothfärbung. Mit conc. SO_4H_2 und einer Spur Eisenchlorid giebt es eine blauviolette Färbung.

p-Chlorhydrindon.

Die für dasselbe nöthige *p*-Chlorhydrozimmtsäure wurde nach der Methode von Gattermann aus *p*-Amidohydrozimmtsäure dargestellt.

Da über die Darstellung der letzteren aus *p*-Amidozimmtsäure keine näheren Angaben vorliegen, so will ich dieselben hier einflechten.

Die Reduction kann sowohl mit Natriumamalgam wie mit Jodwasserstoff und Phosphor bewirkt werden.

Bei der Reduction mit Natriumamalgam empfiehlt sich quantitatives Arbeiten.

50 g freie *p*-Amidozimmtsäure wurde in der 20fachen Menge Wasser gelöst und in kleinen Portionen innerhalb ca. 5 Tagen 290 g Natriumamalgam (4 pCt.) unter zeitweisem Schütteln eingetragen. Nach jedesmaligem Verbrauch des Amalgams wurde die alkalische Flüssigkeit möglichst genau neutralisirt.

Dann wurde zum zweiten Male, wie angegeben, Amalgam zugesetzt (im Ganzen etwa das Doppelte der theoretischen Menge). Nach ca. 12 Tagen wurde die Reduction als beendet und sämtliches Amalgam als zersetzt betrachtet. Man neutralisirt nun unter Berücksichtigung der früher zugesetzten Säure das gesammte Alkali mit der theoretisch berechneten Menge Schwefelsäure, filtrirt und dampft die Lösung, die neben freier Amidohydrozimmtsäure anorganisches Salz enthält, zur Krystallisation ein. Die beiden ersten Krystallisationen

wurden von zugleich ausgeschiedenem Harz durch Lösen in Wasser getrennt und die hydrirte Säure mit essigsaurem Kupfer als Kupfersalz gefällt. Zersetzt man dasselbe mit Schwefelwasserstoff, so erhält man beim Eindampfen der Lösung die *p*-Amidohydrozimmtsäure in Nadeln vom Schmelzpunkt 131—131.5. Da neben derselben noch Glaubersalz vorhanden war, so wurde die Säure in absolutem Alkohol gelöst und daraus nun Nadeln vom Schmelzpunkt 131.5 erhalten. Die Gesammtausbeute betrug ca. 60 pCt.

Zur Reduction mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor nahm ich auf 10 g Amidosäure die 10fache Menge Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und 1/2 Theil rothen Phosphor. Es wurde dann 3 bis 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt und die Lösung der jodwasserstoffsäuren *p*-Amidohydrozimmtsäure eingedampft. Nach Freimachung der Amidosäure wird dieselbe am besten in das Kupfersalz übergeführt und daraus, wie oben, mit Schwefelwasserstoff abgeschieden.

Aus Wasser krystallisirt wurde sie in bräunlichen Blättchen und dicken Prismen vom Schmelzpunkt 132° erhalten. Die Ausbeute betrug in Folge einiger missglückter Isolirungsversuche nur wenig über 30 pCt.

Für die Darstellung der *p*-Chlorhydrozimmtsäure nahm ich auf 10 g salzsaure Amidosäure, 200 g conc. Salzsäure, 3.5 g Natriumnitrit und 20—25 g Kupferpulver. Die resultirende Säure ist sofort fast rein. Die Ausbeute beträgt ca. 65 pCt. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zeigte die Säure einen Schmelzpunkt von 122°. Eine Chlorbestimmung zur Bestimmung der Reinheit ergab bei Anwendung von 0.1972 g über conc. Schwefelsäure getrockneter Substanz nach dem Glühen mit Aetzkalk gewichtsanalytisch 0.1515 g Chlorsilber.

Ber. für $C_9H_9ClO_2$	Gefunden
Cl 19.24	19.05 pCt.

Die Condensation der *p*-Chlorhydrozimmtsäure mit der 20fachen Menge Schwefelsäure bei 180° gab gute Ausbeuten.

Das mit den Wasserdämpfen übergehende Oel krystallisirt alsbald im Kühler. Durch Krystallisation aus Alkohol wurden weisse derbe Krystallplatten erhalten, die unter kurz vorhergehender Sinterung bei 79—80° schmelzen. Die Analyse ergab folgende Werthe:

- I. 0.2053 g unter Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0.4872 g Kohlensäure und 0.0814 g Wasser.
- II. 0.2531 g gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk gewichtsanalytisch 0.2166 g Chlorsilber.

	Berechnet für C_9H_7ClO	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	64.87	64.72	—	
H	4.21	4.41	—	›
Cl	21.32	—	21.17	›

In seinem Verhalten reiht sich das *p*-Chlorhydrindon völlig den Bromhydrindonen an.

Die Hydrazinverbindung krystallisirt aus siedendem Alkohol in fast farblosen Prismen vom Schmp. 136.5—137.5°. Mit conc. SO₄H₂ und Eisenchlorid entsteht eine blauviolette Färbung.

p-Jodhydrindon.

Die für dasselbe nöthige *p*-Jodhydrozimmtsäure stellte ich in entsprechender Weise wie die Chlorhydrozimmtsäure dar. Ich erhielt ca. 50 pCt. der angewandten Amidosäure. Schmp. 139—140°. (Gabriel u. Herzberg 140—141°.)

Bei einem Condensationsversuch, der mit 145—150° heisser conc. Schwefelsäure angestellt wurde, enthielt das Wasserdampfdestillat nur wenige weisse Flocken, die aber den charakteristischen Hydrindongeruch hatten. Bei dieser Temperatur scheint also die *p*-Jodhydrozimmtsäure noch relativ beständig zu sein.

Reichlicher geht die Condensation bei 170—180° vor sich; dabei tritt unter Schäumen und Bräunung deutlich Jodgeruch neben schwefeliger Säure auf.

Die bei der Wasserdampfdestillation in ziemlicher Menge übergehenden weissen Flocken von Indencharakter wurden nach dem Absaugen mit einigen Tropfen schwefeliger Säure und darauf mit Kalilauge behandelt, um Spuren von Jod und Säure zu entfernen. Durch Krystallisation aus Alkohol wurde dann das Product weiter gereinigt. Es bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 126—127°. Da es in allen Eigenschaften den früher beschriebenen Hydrindonkörpern entspricht und jodhaltig ist, so ist nicht zu bezweifeln, dass in demselben das erwartete *p*-Jodhydrindon vorliegt.

Oxydation der erhaltenen Hydrindone.

Das *m*-Bromhydrindon kann je nach der Richtung der Ringschliessung bei der Condensation der *m*-Bromhydrozimmtsäure entweder die *v*-Bromphtalsäure, oder die asym.-Bromphtalsäure liefern und, falls ein Gemisch der beiden möglichen isomeren Formen vorliegt, beide Bromphtalsäuren neben einander. Das *o*-Bromhydrindon und die *p*-halogen substituirten Hydrindone können dagegen nur je eine Säure liefern und zwar das erstere die *v*-Bromphtalsäure, die letzteren asym. Halogenphtalsäuren.

Die Oxydation dieser Verbindungen bietet daher zugleich ein neues und sicheres Kriterium für die Constitution der in der Literatur beschriebenen Halogenphtalsäuren.

Oxydation des *m*-Bromhydrindons.

Dieselbe wurde bewirkt, indem das Hydrindon auf dem Wasserbade mit überschüssiger 25procentiger Salpetersäure eingedampft

wurde. Als Rückstand hinterblieb ein gelber Syrup, der zur Reinigung in Chloroform gelöst wurde. Beim Verdunsten desselben hinterbleiben die harzigen Verunreinigungen vorzugsweise am Rande des Gefässes, während die gebildete Säure sich als gelbliches Pulver am Boden absetzt. Beim Waschen des letzteren mit Chloroform resultirte die Säure als ein fast weisses bei 165° schmelzendes Pulver, das ein Sublimat vom Schmp. $104-106^{\circ}$ lieferte.

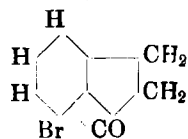
Sie wurde noch weiter mit Chloroform gewaschen, bis sie völlig weiss geworden war und dann in wässriger Lösung unter Schwefelsäure zur Krystallisation gestellt. Hierbei entstand eine die ganze Flüssigkeit durchsetzende Krystallisation von schönen weissen Nadelchen, die exact bei 176° unter Anhydridbildung schmelzen. Die Analyse derselben ergab bei Anwendung von 0.1521 g über Schwefelsäure getrockneter Substanz 0.2182 g Kohlensäure und 0.0303 g Wasser.

	Ber. für $C_8H_5BrO_4$	Gefunden
C	39.18	39.13 pCt.
H	2.04	2.21

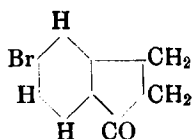
Die Säure ist also eine Bromphtalsäure und lieferte dementsprechend mit Resorcin und Clorzink auch glatt die Fluorescein-Reaction. Der bei wiederholter Sublimation constant bleibende Schmelzpunkt ihres Anhydrids lag bei $130,5-131,5$. Nach diesem Befund der Schmelzpunkte von Säure und Anhydrid ist nicht zu bezweifeln, dass die α -Bromphtalsäure von Guareschi¹⁾ vorliegt (Schmelzpunkt $174-176$, später auch $175-178$ und $178,5$; Anhydrid $131-132$, später $133-134$). Dieselbe wird von Guareschi auf Grund ihrer Entstehung aus 4.8-Bibromnaphtalin als v -Bromphtalsäure angesprochen²⁾.

In der That kommt ihr auch diese Constitution zu, denn sie entsteht, wie weiter unten gezeigt wird, auch aus dem Bromhydrindon aus o -Bromhydrozimmtsäure, welches nur die v -Bromphtalsäure geben kann.

Dem der erhaltenen Bromphtalsäure zu Grunde liegenden m -Bromhydrindon kommt also die Constitution:



Isomere von der Form:



vorhanden.

¹⁾ Guareschi, Lieb. Ann. 222, 292; diese Berichte XXI, 528 (Ref).

²⁾ Guareschi, diese Berichte XXI, 558.

Dafür spricht 1) der Umstand, dass die erhaltene reine *v*-Bromphtalsäure nur einen geringen Bruchtheil des gesammten Oxydationsproductes ausmachte und im Gegensatze zu den Phtalsäuren aus *o*- und *p*-Bromhydrindon sich nur schwierig hatte reinigen lassen; dafür spricht ferner, dass das erhaltene *m*-Bromhydrindon je nach seiner Behandlung im Schmelzpunkt zwischen 122—127° variirte. Vor Allem aber fällt ins Gewicht, dass Hr. Dr. Zsigmondy¹⁾ aus dem Chlorhydrindon aus *m*-Chlorhydrozimmtsäure neben einer zweiten nicht näher untersuchten Säure vom Schmelzpunkt 176—180°, deren Eigenschaften ebenfalls auf eine Phtalsäure hinweisen, die asymmetrische Chlorphtalsäure erhielt, deren Constitution absolut fest steht. Es geht daraus hervor, dass die in der *m*-Stellung substituirtten Halogenhydrozimmtsäuren sowohl nach der *o*- wie nach der *p*-Seite der Substituenten sich zum Ringe schliessen können und wahrscheinlich wird es von den besonderen Bedingungen bei der Condensation, namentlich von der Temperatur, abhängen, welche von beiden Ringschliessungen erfolgt resp. vorzugsweise begünstigt ist.

Oxydation des *p*-Bromhydrindons.

Dieselbe wurde wie oben vorgenommen und gab einen schwach gelblichen, krystallinischen Rückstand. Derselbe wurde ebenfalls mit Chloroform gereinigt und lieferte so die Säure als weisses Pulver vom Schmelzpunkt 170,5. Mit Resorcin und conc. Schwefelsäure gab dasselbe die Fluoresceinreaction. Beim Erhitzen wurde daraus ein zunächst öliges, beim Erkalten aber rasch krystallinisch erstarrendes Anhydrid vom Schmelzpunkt 106,5—107,5° erhalten. Die Säure ist hiernach identisch mit der von Nourrisson²⁾ und nothwendig die asymmetrische Bromphtalsäure.

Oxydation von *o*-Bromhydrindon.

Dieselbe musste zur *v*-Bromphtalsäure von Guareschi führen. Ich verfuhr bei der Oxydation wie oben und erhielt nach dem Eindampfen einen gelben Rückstand. Derselbe wurde wiederum mit Chloroform gereinigt und lieferte eine Säure vom Schmelzpunkt 182 bis 183°.

Der Schmelzpunkt des zugehörigen, öfters sublimirten, glänzend weissen Anhydrids lag bei 132,5—133,5. Die daneben auftretenden, nicht ganz unerheblichen Mengen kohligter Theilchen erklären wohl, warum die Säure einige Grade höher schmolz, als ich früher bei der *v*-Bromphtalsäure aus *m*-Bromhydrindon gefunden hatte. Ein Zweifel an der Identität beider Säuren kann nicht bestehen.

¹⁾ Zsigmondy, Inaug.-Diss. München, 1890.

²⁾ Nourrisson, diese Berichte XIX, 1016.

Oxydation von *p*-Chlorhydrindon.

Das in der früher angegebenen Weise leicht zu erhaltende krystallinische Oxydationsproduct wurde wiederholt mit Chloroform gewaschen. Die Säure bleibt dabei als schön weisses Pulver zurück, welches den Schmelzpunkt 150—150.5⁰ zeigte und mit Resorcin und Schwefelsäure in glatter Weise die Fluoresceïnreaction gab. Das Anhydrid wurde bei der ersten Sublimation in bei Berührung erstarrenden Oeltropfen erhalten, weiterhin sublimirt es sogleich in weissen Kryställchen vom Schmelzpunkt 98.5⁰. Die erhaltene Säure muss nothwendig die asym. Chlorphtalsäure sein. In den Schmelzpunkten stimmt sie mit den in der Literatur für die asym. Chlorphtalsäure und deren Anhydrid angegebenen Schmelzpunkten fast genau überein: 150—150.5⁰ zu 148⁰¹⁾; Anhydrid: 98.5⁰ zu 95⁰²⁾ und 96—97⁰³⁾. Für die *v*-Chlorphtalsäure findet man 179—181⁰⁴⁾ und 184⁰⁵⁾; für das Anhydrid derselben 122⁰⁶⁾ und 124.5—125⁰⁷⁾.

Bezüglich aller hier nicht erwähnten Einzelheiten verweise ich nochmals auf meine Inaug.-Dissertation, München 1892.

305. H. Kiliari: Ueber Digitalonsäure.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Unterwirft man das Zuckergemenge, welches bei der Spaltung des reinen Digitalins entsteht, der Oxydation durch Brom, so bildet sich, wie ich kürzlich mittheilte⁸⁾, neben *d*-Gluconsäure eine bisher nicht bekannte Verbindung, die Digitalonsäure, C₇H₁₄O₆. Im Nachfolgenden sollen einige weitere Beiträge zur Kenntnis dieser in mehrfacher Hinsicht interessanten Substanz geliefert werden.

Wird die Spaltung des Digitalins nach Schmiedeberg durch wässrige Salzsäure in zwei Abschnitten bewerkstelligt, so tritt vor-

1) Claus und Dehne, diese Berichte XV, 320 und Réc., Lieb. Ann.

2) Claus und Dehne, l. c.

3) Rée, l. c.

4) Krüger, diese Berichte XVIII, 1759.

5) Guareschi, diese Berichte XX, 509 (Ref.).

6) Krüger, l. c.

7) Guareschi, l. c.

8) Archiv der Pharmacie Bd. 230, S. 250.