

Analyse: Ber. Procente: C 71.11, H 5.19.
 Gef. » » 71.00, 70.98, » 5.4, 5.29.

Ueber die Constitution dieser Verbindung werden die schon in Angriff genommenen Versuche Aufklärung geben.

Der nicht in Petroläther lösliche Rückstand wurde aus verdünntem Alkohol, dann aus Wasser umkrystallisirt und lieferte Krystalle vom Schmp. 200^o, aber nur in so geringer Menge, dass eine Analyse bislang unmöglich war.

Endlich wurde die Darstellung des Nitrosats nach Wallach¹⁾ durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf ein Gemisch von Styrol, Amylnitrit und Eisessig in Angriff genommen. Es bildeten sich in geringer Menge weisse Krystalle vom Schmp. 130^o und ein gelbes Oel; mit der näheren Untersuchung auch dieser beiden bin ich beschäftigt.

Hamburg, den 21. Mai 1895.

268. M. Dennstedt und C. Ahrens: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Inden und Cumaron.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Chemischen Staats-Laboratorium in Hamburg.]
 (Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Die von uns gemachte Beobachtung, dass in den durch Abkühlung aus dem Leuchtgas zu gewinnenden Condensationsproducten in sehr erheblicher Menge Styrol und Inden enthalten sind²⁾ und die grosse Analogie, die diese beiden Verbindungen in ihrem Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure zeigen, auch ihr sehr ähnlicher Geruch führten uns zu der Vermuthung, dass man es im Inden mit einem homologen Styrol zu thun haben könne, dass ihm also die Formel C₉H₁₀ anstatt C₉H₈ zukomme. Die Analysen des Indens selbst, des Paraindens und anderer Derivate bestätigten jedoch diese Vermuthung nicht, vielmehr führen sie unzweifelhaft zu der Formel C₉H₈.

Trotzdem ist diese Vermuthung Veranlassung geworden, nach anderen gemeinsamen Reactionen des Styrols und Indens zu suchen.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Styrol und die hierbei stattfindende Bildung von Phenylnitroäthylen ist seit langer Zeit bekannt, wenn auch der Mechanismus der hierbei stattfindenden Reactionen nur oberflächlich studirt ist. Hr. stud. E. Sommer hat eine nähere Erforschung dieser Reactionen im hiesigen Laboratorium

¹⁾ Ann. d. Chem. 245, 243.

²⁾ Jahrb. d. Hamburgischen wissenschaftl. Anstalten 1893, 132.

in Angriff genommen und die bisher erlangten Resultate sind in der vorhergehenden Mittheilung zusammengestellt.

Gleichzeitig wurde von uns die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Inden versucht; sie führte zu folgenden Resultaten. Leitet man in eine stark abgekühlte Lösung von Inden (10 g) in Aether (150 g) einen Strom salpetriger Säure (aus arseniger Säure und Salpetersäure $D = 1.3$) ein, so färbt sich der Aether grün und nach einiger Zeit scheidet sich ein weisses Krystallmehl aus. Sobald sich diese Abscheidung nicht weiter vermehrt, wird die Operation unterbrochen, abfiltrirt und sorgfältig mit Aether ausgewaschen. Man erhält so ein weisses Krystallpulver, das gut ausgewaschen sich unverändert hält. Die Analyse führte zu der Formel $C_9H_8N_2O_3$, α -Indennitrosit.

Analyse: Ber. Procente: C 56.25, H 4.17.
Gef. » » 56.90, » 4.56.

Die Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, lässt sich daher durch Umkrystallisiren nicht reinigen, sie schmilzt unter Zersetzung bei $107-109^\circ$, schon einige Grade vorher tritt Gelbfärbung ein, beim Erhitzen entwickelt sie scharf riechende, die Schleimhäute stark angreifende Dämpfe.

Dieselbe Verbindung kann nach der Methode von Wallach¹⁾ durch Einwirkung von Amylnitrit und Eisessig auf Inden erhalten werden, während die Reaction nach dem von Angeli und seinen Mitarbeitern weiter ausgearbeiteten Verfahren der Einwirkung von Kaliumnitrit und Eisessig weniger glatt verläuft; diese Versuche sollen wiederholt werden.

Wird das α -Indennitrosit mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler gekocht, so löst es sich allmählich auf. Die braune Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten braungefärbte Krystalle, die erst nach Auskochen mit Petroläther und häufigem Umkrystallisiren aus Benzol rein erhalten werden. Leichter gelingt die Reinigung, wenn man die alkoholische Lösung in viel Eiswasser giesst und die dadurch abgeschiedene hellgelbe Substanz nach dem Trocknen aus Benzol mehrmals umkrystallisirt. Sie wird so in derben, glänzenden Krystallnadeln erhalten, die bei $136-137^\circ$ schmelzen. Beim Liegen im Exsiccator über Schwefelsäure werden die Krystalle blind und verlieren an Gewicht. Die Analyse wurde mit solcher an Gewicht constant gewordener Substanz ausgeführt und führte zu der Formel $C_9H_8N_2O_3$ β -Indennitrosit.

Analyse: Ber. Procente: C 56.25, H 4.17.
Gef. » » 56.98, » 4.28.

Die Verbindung ist in Wasser und Petroläther unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Benzol.

¹⁾ Ann. d. Chem. 245, 251.

Lässt man das bei der zuerst beschriebenen Darstellung des α -Indennitrosits gewonnene ätherische Filtrat, nachdem man es auf dem Wasserbade vorsichtig eingeengt hat, einige Zeit stehen, so scheidet sich zunächst noch etwas α -Nitrosit, dann aber in sehr geringer Menge ein zweiter, schön krystallisirender weisser Körper ab, der bei 153° schmilzt. Die Verbindung ist noch nicht analysirt.

Die ätherischen Filtrate dieses zweiten Körpers hinterlassen nach dem Verdunsten ein dickes braunes Oel, das auch nach längerem Stehen in der Kälte nicht krystallisirt und sich beim Erwärmen auf 100° unter lebhafter Entwicklung von nitrosen Dämpfen zersetzt. Eine ähnliche Zersetzung tritt bei der Destillation im Wasserdampfstrom ein, es geht zuerst etwas unverändertes Inden über, dann ein in hellgelben Nadeln krystallisirender Körper von durchdringendem, die Schleimhäute stark angreifendem Geruch, der dem des Phenyl-nitroäthylens, des unter gleichen Bedingungen aus dem Styrol zu erhaltenden Körpers, ausserordentlich ähnlich ist. Die Verbindung kann durch Umkrystallisiren aus Benzol unter Zusatz von etwas Petroläther leicht gereinigt werden.

Sie stellt so breite, gelbe, glänzende Nadeln dar, die bei 141° unter Zersetzung schmelzen und in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Essigäther und Benzol leicht, in Petroläther und Wasser schwer löslich sind.

Die Analyse führte zu der Formel $C_9H_7NO_2$.

Analyse: Ber. Procente: C 67.08, H 4.35.

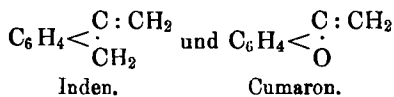
Gef. » » 66.82, » 5.06.

Auch bei der Einwirkung von Amylnitrit und rauchender Salzsäure auf Inden erhält man einen den Wallach'schen Nitrosochloriden gleichenden chlorhaltigen Körper als weisses Krystallpulver, das in Benzol schwer, in Chloroform leichter löslich, in Petroläther unlöslich ist; durch Ausfällen mit Petroläther aus der chloroformigen Lösung kann es gereinigt werden. Sowohl auf diesen Körper wie auch auf α -Indennitrosit wirken Anilin und Piperidin heftig ein.

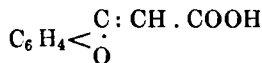
Ganz ähnlich wie das Inden verhält sich auch das Cumaron, das wir jetzt ebenfalls in erheblicher Menge in den Condensationsproducten des Leuchtgases gefunden haben, gegen salpetrige Säure. Leitet man in die ätherische Lösung des Cumarons ebenso, wie wir es bei dem Inden beschrieben haben, salpetrige Säure ein, so erhält man das α -Cumaronnitrosit als weisses, in den meisten Lösungsmitteln unlösliches Krystallpulver, das unter Zersetzung bei $114-116^{\circ}$ schmilzt. Aus dem ätherischen Filtrat scheiden sich — die Darstellung gelingt nicht jedesmal — nach vorsichtigem Eindampfen und längerem Stehen in der Kälte lange gelbe Krystallnadeln aus, die sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht reinigen lassen und dann unzer setzt bei $146-147^{\circ}$ schmelzen. Das ätherische Filtrat von diesem

Körper hinterlässt schliesslich ein dickes braunes Oel, das ohne Zersetzung nicht erwärmt werden kann, beim Uebertreiben mit Wasserdampf erhält man eine gelbe Krystallmasse, die nach Aussehen und Geruch dem Phenylnitroäthylen und dem in gleicher Weise aus dem Inden erhaltenen Körper zum Verwechseln ähnlich ist. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol tritt theilweise Zersetzung ein, doch gelingt die Reinigung leicht durch Umkrystallisiren aus Petroläther, worin der Körper selbst beim Erwärmen nur schwer löslich ist; man erhält ihn so in Gestalt hellgelber Krystalle, die unter Zersetzung bei 126° schmelzen.

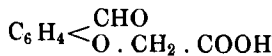
Das analoge Verhalten des Indens und Cumarons gegen salpetrige Säure ist sowohl an sich, wie auch im Vergleich zu dem des Styrols interessant. Ciamician¹⁾ hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass das Inden den besten Prüfstein für die Bamberger'schen centrischen Formeln abgeben dürfte, da es trotz seiner Aehnlichkeit mit Cumaron nicht als ein doppelt hexacentrisches System angesehen werden könne. Bamberger²⁾ hat das Zutreffende dieser Bemerkung nicht bestritten, er meint jedoch, dass die grosse Analogie zwischen Cumaron und Inden experimentell nicht bewiesen sei. Der verlangte Beweis ist nach unserer Meinung durch die vorstehenden Versuche trotz ihrer Unvollständigkeit geführt, wir glauben aber nicht, dass dadurch die Bamberger'schen Ansichten schon endgültig widerlegt sind. Es wäre auch möglich, dass dem Inden und Cumaron andere Constitutionsformeln zuzuschreiben sind; jedenfalls ist das Vorhandensein eines fünfgliedrigen Ringes nicht absolut sicher bewiesen. Für eine andere Anschauung spricht die ausserordentliche Aehnlichkeit des Indens und des Cumarons mit dem Styrol, die in den folgenden Formeln eher zum Ausdruck kommen würde:



Man wäre bei dieser Annahme allerdings gezwungen auch für die Cumarilsäure, der Muttersubstanz des Cumarons³⁾, die entsprechende Formel



anzunehmen, was bei ihrer Bildung aus der *o*-Aldehydphenoxyessigsäure⁴⁾



nicht so unmöglich erscheint.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2126.

²⁾ Diese Berichte 27, 3427.

³⁾ Fittig und Ebert, Ann. d. Chem. 216, 168.

⁴⁾ Rössing, diese Berichte 17, 3000.

Das Inden und das Cumaron träte dann in Analogie mit dem Benzylidenphtalid und Aethylidenphtalid, deren sehr ähnliche Umsetzungen mit salpetriger Säure Gabriel¹⁾ studirt hat.

Dagegen scheinen geschlossene Ringe mit doppelten Bindungen von der salpetrigen Säure nicht angegriffen zu werden; so wird Cumarin unter den oben angegebenen Bedingungen von salpetriger Säure nicht verändert.

Wir haben die vorstehend geschilderten Versuche trotz ihrer Unvollständigkeit schon jetzt veröffentlicht, um uns ihre ungestörte Fortsetzung noch für einige Zeit zu sichern.

Hamburg, den 21. Mai 1895.

269. Otto Fischer: Notiz über die Bildung von Akridin aus *o*-Nitrodiphenylmethan.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

Ueber diesen Gegenstand habe ich mit Schütte und H. Schmidt in diesen Berichten 26, 3085 und 27, 2786 kurze Mittheilungen gemacht. Es wurde darauf hingewiesen, dass die Bildung des Akridins, welches als Nebenproduct bei der Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Benzol bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid entsteht, durch die reducirende Kraft des Aluminiumchlorids zu erklären sei. Es konnte nachgewiesen werden, dass das *o*-Amidodiphenylmethan durch Oxydation in Akridin umwandelbar ist.

Nach einigen neueren Versuchen, bei welchen ich von Hrn. Dr. Fritz unterstützt worden bin, wurde nun constatirt, dass Akridin (resp. Hydroakridin) auch bei andern Reductionsprocessen aus *o*-Nitrodiphenylmethan entsteht, — es wird offenbar das bei der Reduction entstehende *o*-Amidodiphenylmethan bei Anwesenheit von Eisenchlorür oder Zinnsalzen durch unveränderten Nitrokörper theilweise in Akridin übergeführt. Reducirt man z. B. akridinfreies *o*-Nitrodiphenylmethan mit Eisenfeile und Salzsäure, so zeigt die Lösung alsbald die Akridinfluorescenz.

Ebenso ist dies beim Reduciren mit Zinnchlorür der Fall. *o*-Nitrodiphenylmethan²⁾ wurde z. B., wie Schütte und ich angegeben haben, (l. c.) reducirt. Das ausgeschiedene farblose Zinndoppelsalz zeigt in alkoholischer Lösung die grünlichblaue Akridinfluorescenz. Wird das

¹⁾ Diese Berichte 18, 1251, 2436; 19, 837.

²⁾ Dasselbe war 3—4 mal mit concentrirter Salzsäure ausgeschüttelt, um jede Spur Akridin daraus zu entfernen.