

118. J. Moschner: Zur Kenntniss des Hydrindens und über ein neues Oxyhydrinden.

[Mittheilung aus der chemischen Fabrik von Friedr. Witte, Rostock resp. Bramow bei Rostock.]

(Eingegangen am 12. Februar.)

Bei der Verarbeitung von Rohcumol auf reines Pseudocumol nach der Methode von Jacobsen (Ann. d. Chem. 184, 199) wurden die von der auskrystallisirten Pseudocumolsulfonsäure erhaltenen Mutterlaugen behufs Gewinnung des darin enthaltenen Mesitylens mit Kalkmilch gesättigt und die erhaltene Calciumsalzlösung mit Sodalösung umgesetzt. Nach dem Concentriren dieser Natriumsalzlösung schieden sich beim Erkalten, wie ich wiederholt, zuerst schon vor 6 Jahren, bemerkt habe, zweierlei Krystalle, dicke, compacte und dünne, blättrige Krystalle, aus. Ein Theil der compacten Krystalle mit Schwefelsäure erhitzt, gab einen Kohlenwasserstoff, welcher erst über 170° zu sieden begann, also Mesitylen wohl kaum und Pseudocumol nur noch in geringen Mengen enthalten konnte. Ich glaubte eventuell unreines Hemellithol unter Händen zu haben. Eine Probe des sulfonsauren Natriumsalzes in Wasser gelöst, gab aber nicht mit Chlorbaryumlösung das für das Hemellithol so charakteristische, schwer lösliche Baryumsalz, sondern die Lösung blieb vollkommen klar. Nun wurden sämtliche derben Krystalle von den blättrigen Krystallen so gut wie möglich mechanisch getrennt und Erstere für sich aus heissem Wasser, in welchem sie leicht löslich sind, umkrystallisirt. Beim Erkalten krystallisirten nur noch ganz einheitliche dicke, kurze Säulen aus. Erst beim Eindampfen der letzten Mutterlauge wurde wieder etwas von obigem Salzgemisch erhalten. Die nun zuerst erhaltenen dicken, kurzen Säulen wurden nun noch zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt, wobei schön ausgebildete, säulenförmige Krystalle erhalten wurden, welche beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure wie auch beim Erwärmen unter Wasserverlust verwitterten. Beim Liegen an der Luft zeigten die Krystalle keine Veränderung. Aus einem Theile dieses Salzes wurde nun wieder durch Erhitzen mit Schwefelsäure der Kohlenwasserstoff abgesprengt. Der Letztere zeigte nach dem Waschen mit Sodalauge und Wasser, Trocknen mit Chlorcalcium bei der Destillation über Natrium den Sdp. $177-178^{\circ}$ (i. D.), ($174-175^{\circ}$ uncor.). — Bei der Bestimmung sämtlicher Siedepunkte wurde ein verkürztes Geissler'sches Thermometer verwendet, wobei der ganze Quecksilberfaden sich im Dampf befand. Die uncorrigirten Siedepunkte resp. Schmelzpunkte sind nach einem Geissler'schen Thermometer angegeben, wobei der Quecksilberfaden nur bis gegen 0° erwärmt war.

Bei der Verbrennung des bei 177—178° (i. D.) siedenden Kohlenwasserstoffes wurden folgende Werthe gefunden:

C 91.39, 91.28, H 8.67, 8.80.

Diese Zahlen stimmen aber sehr gut für Hydrinden, C_9H_{10} , wofür sich für C 91.53 und für H 8.47 pCt. berechnen.

Das Hydrinden ist zuerst von Krämer und Spilker (diese Berichte 23, 3281) aus Inden dargestellt worden und von denselben Forschern (diese Berichte 29, 561, ohne Angabe, wie es gewonnen wurde) im Theeröl aufgefunden worden.

Das obige, in kurzen, dicken Säulen krystallisirende Natriumsalz musste also hydrindensulfonsaures Natrium sein, und da es direct aus dem Rohcumol, nachdem Letzteres durch Schütteln mit Schwefelsäure, so lange sich feste Bestandtheile abschieden, von Cumaron und Inden befreit war, durch Lösen in Schwefelsäure gewonnen war, musste das Hydrinden als solches im Rohcumol vorhanden gewesen sein. Ich bemerke noch, dass ich aus 30 kg Rohcumol (Sdp. ca. 163—173°) ca. 1.5 kg reines krystallisiertes hydrindensulfonsaures Natrium gewonnen habe, entsprechend 700 g Hydrinden, also ca. 2½ pCt. des Rohcumols. Hydrindensulfonsaures Natrium ist direct aus Hydrinden, welches aus Inden gewonnen war, schon früher von Spilker (diese Berichte 26, 1540) dargestellt worden. Es ist dort angegeben, dass das hydrindensulfonsaure Natrium, dessen Sulfamid bei 135° schmilzt, mit 4 Mol. Wasser krystallisirt, von dem schon 3 Mol. an trockner Luft entweichen. Ich habe mein hydrindensulfonsaures Natrium wenigstens immer einen Tag an der Luft liegen lassen, bevor ich eine Wasserbestimmung ausführte. Eine Verwitterung zeigte das Salz nicht. Erhalten wurden 19.96 pCt., ein anderes Mal 19.88 pCt. Wasser. Auch nachdem das Salz 5 Tage an der Luft gelegen hatte, wurde derselbe Krystallwassergehalt gefunden. Hydrindensulfonsaures Natrium mit 3 Mol. Wasser $C_9H_9SO_3Na + 3H_2O$ verlangt 19.70 pCt. Wasser, was also mit den gefundenen Zahlen ganz gut stimmt. Ein Theil des Salzes wurde nun nochmals umkrystallisirt. Sowohl die zuerst ausgeschiedenen, als auch die aus der letzten Mutterlauge erhaltenen Krystalle hatten immer den für das Salz $C_9H_9SO_3Na + 3H_2O$ stimmenden Wassergehalt.

Wiederholt hatte ich die Beobachtung gemacht, dass heisse, nicht zu concentrirte Lösungen des hydrindensulfonsauren Natriums beim Erkalten zuerst nadelförmige Krystalle abschieden, welche sehr bald in die anderen säulenförmigen Krystalle übergingen. Als sich wieder einmal diese Nadeln abgeschieden hatten, wurde die noch etwas warme Lauge schnell abgegossen, die Krystalle mit Wasser abgospült und centrifugirt. Beim Liegen dieser Krystalle an der Luft zeigte sich aber bald ein Verwittern derselben. Es wurde sofort eine Wasserbestimmung ausgeführt, welche 23.70 pCt. Wasser ergab. Das Salz

$C_9H_9SO_3Na + 4H_2O$ verlangt 24.65 pCt. Wasser. Dasselbe wird also das von Spilker beschriebene gewesen sein. (Derselbe fand 24.0 pCt. Wasser).

Mit Phosphorpentachlorid erhielt ich aus dem hydrindensulfonsauren Natrium ein festes, bei 47° schmelzendes Sulfonchlorid. Mit wässrigem Ammoniak erhielt ich aus Letzterem ein Sulfamid, welches aus heissem Wasser in schönen, weissen, glänzenden Blättchen krystallisirt, welche den Schmp. 135° (uncorr.) haben. Dieses stimmt also mit dem von Spilker dargestellten Sulfamid (diese Berichte 26, 1540) der vorläufig daselbst mit β bezeichneten Sulfonsäure des Hydrindens überein.

Constitutionsbestimmung.

Um nun zu constatiren, welche der beiden möglichen Sulfonsäuren vorlag, wurde versucht, das obiger Sulfonsäure entsprechende Phenol des Hydrindens darzustellen, um durch Oxydation dieses resp. seines Methyläthers zu einem Derivat der Phtalsäure zu gelangen, welches dann die Constitution ergeben musste.

Oxyhydrinden.

Ein Theil hydrindensulfonsauren Natriums wurde gepulvert, aber nicht entwässert, und in die 3—4-fache Gewichtsmenge geschmolzenen Aetzkalis eingetragen. Unter fortwährendem Rühren schied sich bald oben eine dunklere Phenolkaliumschicht ab. Sobald diese Schicht sich nicht mehr zu vermehren schien, wurde die Schmelze unterbrochen und schnell abgekühlt. Durch Lösen der Schmelze in Wasser, Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure und Destillation mit Wasserdämpfen erhielt ich ein durch schweflige Säure etwas gelblich gefärbtes Oel, das bald krystallinisch erstarrte.

Aus der heissen, wässrigen Lauge schied sich beim Erkalten noch ein beträchtlicher Theil des Phenols in dünnen, weissen Nadelchen ab. Das Oxyhydrinden wurde nun destillirt. Es siedet unzersetzt bei 248° (uncorr.). Da es noch etwas gefärbt war, wurde es aus heissem Petroläther, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt. Es bildete dann schöne, weisse Nadeln vom Schmp. 55° . Der Siedepunkt des reinen Oxyhydrindens liegt bei 255° (i. D.), bei 760 mm. Bei vorsichtig geleiteter Kalischmelze erhielt ich über 50 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem Oxyhydrinden. Es riecht phenolartig, aber nicht unangenehm. In heissem Wasser ist es ziemlich, in kaltem etwas löslich. Mit Eisenchlorid giebt die wässrige Lösung zuerst eine schwach bläuliche Färbung, worauf bald Trübung eintritt, welche auf Zusatz von Alkohol verschwindet. In Aether und Alkohol ist das Oxyhydrinden sehr leicht löslich. In heissem Petroläther löst es sich ziemlich leicht. In kalter, concen-

trirter Schwefelsäure löst es sich unter schwacher Gelbfärbung. Beim schwachen Erwärmen wird die Lösung rosa, dabei bildet sich eine Phenolsulfonsäure, welche ein leicht lösliches Baryumsalz bildet. Beim stärkeren Erwärmen wird die Lösung prachtvoll carminroth und bei noch stärkerem Erhitzen unter Entweichen von Schwefligsäuregas (wahrscheinlich geht dabei das Hydrinden in Inden über) schön indigoblau.

$C_9H_{10}O$. Ber. C 80.59, H 7.46.

Gef. » 80.16, » 7.46.

Beim Eintröpfen der für die Bildung von C_9H_9BrO berechneten Menge Brom in die kalt gehaltene, absolut ätherische Lösung des Oxyhydrindens entwichen Bromwasserstoffdämpfe und nach dem Abdunsten des Aethers hinterblieb ein schwach gefärbtes Oel von bromphenolähnlichem, aber nicht unangenehmem Geruch. Beim Versuch, dieses Bromoxyhydrinden zu destilliren, trat starke Zersetzung unter Abgabe von Bromwasserstoffdämpfen ein. Wahrscheinlich war das Brom in den Cyclopentadienkern eingetreten.

Bei einem Versuch, das Oxyhydrinden mit verdünnter Salpetersäure zu oxydiren, trat vollständige Verkohlung ein. Von übermangansaurem Kalium wurde das Oxyhydrinden (in alkalischer Lösung) zu Oxalsäure oxydirt. Nun wurde versucht, den Methyläther dieses Oxyhydrindens darzustellen.

Oxyhydrindenmethyläther.

Beim Erhitzen von Oxyhydrinden mit den berechneten Mengen Aetznatron und methylschwefelsaurem Kalium in concentrirter, wässriger Lösung während 2 Stunden zum Sieden hatte sich an der Oberfläche ein Oel abgeschieden. Dasselbe wurde mit Wasserdämpfen destillirt und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium destillirt. Es siedete bei $233-234^\circ$ (i. D.). Aus 5 g Oxyhydrinden wurden 4 g gewonnen.

$C_9H_9 \cdot OCH_3$. Ber. C 81.08, H 8.11.

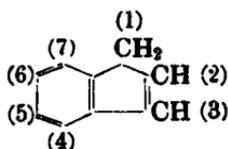
Gef. » 80.84, » 8.01.

Der Oxyhydrindenmethyläther bildet eine lichtbrechende, stark aromatisch riechende Flüssigkeit. Von Schwefelsäure wird er beim schwachen Erwärmen sulfonirt.

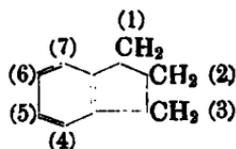
Auch der Oxyhydrindenäthyläther wurde dargestellt; er bildet eine bei 246° (i. D.) siedende Flüssigkeit, von etwas schwächerem Geruch als der Methyläther. Beim schwachen Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure wird er auch sulfonirt. Wasser scheidet eine gegen 100° schmelzende Sulfonsäure ab, welche beim etwas stärkeren Erwärmen unter denselben Farbenercheinungen, wie sie beim Erhitzen des Oxyhydrindens mit concentrirter Schwefelsäure erwähnt sind, zersetzt wird.

Durch Oxydation des Hydrindenmethyläthers wurde nun versucht, zu einer Methoxyphtalsäure zu gelangen. Mit der gewöhnlich verdünnten Salpetersäure (1 Th. Säure, spec. Gew. 1.38, und 3 Th. Wasser) trat vollständige Verkohlung ein. Mit Kaliumpermanganat wurde auch kein entscheidendes Resultat erzielt. Nun wurde nochmals Salpetersäure, aber ganz verdünnte angewendet. $1\frac{1}{2}$ g Oxyhydrindenmethyläther wurden mit 150 g verdünnter (5 pCt. HNO_3) Salpetersäure $1\frac{1}{2}$ Tage unter häufigem Umschütteln auf dem Dampfbade schwach erwärmt. Es hatte sich nun nur etwas, ca. $\frac{1}{2}$ g, kohlige Masse abgeschieden, der Rest war in Lösung gegangen. Die Lösung wurde eingedampft und durch wiederholten Zusatz von Wasser und wiederholtes Eindampfen von der Salpetersäure befreit und der zurückbleibende syrupartige Rückstand, da er nicht krystallisiren wollte, der Sublimation unterworfen. Es wurden lange, etwas gelblich gefärbte Nadeln erhalten, die gegen 90° schmolzen. Durch Kochen mit Wasser wurde ein Theil des Sublimats in Lösung gebracht. Die Lösung gab mit Eisenchlorid die für beide Methoxyphtalsäuren verlangte gelbe Fällung. Ein anderer, etwas grösserer Theil des Sublimats wurde in geschmolzenes Aetzkali eingetragen und einige Sekunden im Schmelzen erhalten, um die Methylverbindung zu zersetzen. Durch Uebersättigung der Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether wurde nach dem Abdunsten des Letzteren eine Säure erhalten, deren wässrige Lösung mit Eisenchlorid eine röthlich-gelbe Färbung gab. Durch Erhitzen einer Spur dieser Säure mit etwas Resorcin während kurzer Zeit auf ca. 200° wurde eine rothgelbe Schmelze erhalten, welche sich in Wasser unter Zusatz einer Spur Natronlauge mit schön grüngelber Fluorescenz löste. Diese Reactionen stimmen also mit der 4-Oxyphtalsäure überein.

Zur Unterscheidung der isomeren Inden- resp. Hydrinden-Derivate schlage ich, ähnlich der schon früher von R. Störmer (Habilitationsschrift, Rostock 1897) zur Unterscheidung der isomeren Cumarone vorgeschlagenen Nomenclatur, folgende Bezeichnungen vor:



Inden



Hydrinden.

Ich bezeichne die Kohlenstoffatome mit dem CH_2 des Indens beginnend der Reihe nach in der Richtung des Uhrzeigers mit den Zahlen 1 bis 7 in fortlaufender Reihenfolge.

Hiernach sind 4 Oxyhydrindene (zwei im Benzolkern und zwei im Cyclopentadiënkern) möglich, nämlich:

- | | |
|---------|--------------|
| 1 (-3-) | Oxyhydrinden |
| 2 | » |
| 4 (-7-) | » |
| 5 (-6-) | » |

Das von mir dargestellte Oxyhydrinden ist das 5-(6-) Derivat, während das von A. König (Ann. d. Chem. 275, 350) dargestellte als α -Oxyhydrinden benannte als 1-(3-)Oxyhydrinden danach zu bezeichnen wäre.

Hiernach sind also auch alle übrigen beschriebenen Verbindungen, der Oxyhydrindenäthyläther, der Oxyhydrindenmethyläther, das hydrindensulfonsaure Natrium, sein Sulfochlorid und das bei 135° schmelzende Sulfonamid als 5-(6-) Derivate des Hydrindens zu bezeichnen.

Um die Reactionen der 4-Methoxyphthalsäure resp. 4-Oxyphthalsäure, die aus dem 5-(6-)Oxyhydrindenmethyläther gewonnen waren, mit den Reactionen der 3- resp. 4-Oxyphthalsäure und der 3- resp. 4-Methoxyphthalsäure, aus Körpern von bekannter Constitution gewonnen, zu vergleichen, ging ich vom *v-o*-Xylenol resp. α -*o*-Xylenol, welche mir gerade zur Verfügung standen, aus. Da die Aether dieser Xylenole noch nicht beschrieben worden sind, theile ich deren Eigenschaften mit.

Der *v-o*-Xylenolmethyläther, aus reinem *v-o*-Xylenol (Sdp. 218° i. D.) durch Kochen mit Natronlauge und methylschwefelsaurem Kalium gewonnen, bildet eine bei gewöhnlicher Temperatur schwach, aber angenehm riechende, krystallinische Masse. Der Methyläther siedet bei 199° (i. D.) und schmilzt bei 29°. Er löst sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol, aus welchen Lösungsmitteln er beim Verdunsten derselben in schönen Krystallen erhalten werden kann.

$C_9H_{12}O$. Ber. C 79.41, H 8.82.

Gef. » 79.15, » 8.74.

Ein Theil dieses Methyläthers wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumpermanganat in wässriger Lösung (4-proc.) oxydirt. Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wurde eingedampft mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Ein Theil des nach dem Abdunsten des Aethers erhaltenen Rückstandes in Wasser gelöst, gab mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung. Ein anderer Theil wurde einige Secunden mit Kali geschmolzen. Nach der Uebersättigung der Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure, Ausschütteln mit Aether und Abdunsten des Letzteren hinterblieb ein Rückstand, dessen wässrige Lösung mit Eisenchlorid die für die 3-Oxyphthalsäure so charakteristische kirschrothe Färbung gab.

Der Aethyläther des *o-o*-Xylenols siedet bei 212.5° (i. D.) (207° uncor.). Er ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, wird aber in der Kälte fest und schmilzt dann bei $+10^{\circ}$. Er besitzt einen schwachen, aber angenehmen Geruch.

Der Methyläther des *a-o*-Xylenols, analog wie der des *o-o*-Xylenols dargestellt, bildet eine bei $204-205^{\circ}$ (i. D.) siedende Flüssigkeit von stärkerem, nicht so angenehmem Geruch als der des *o-o*-Xylenolmethyläthers. Er riecht aber fast genau so wie der 5-(6)-Oxyhydrindenmethyläther.

$C_9H_{12}O$. Ber. C 79.41, H 8.82.
Gef. » 78.98, » 8.84.

Der Aethyläther des *a-o*-Xylenols ist eine dem 5-(6)-Oxyhydrindenäthyläther sehr ähnlich riechende Flüssigkeit vom Sdp. 218° (i. D.).

Durch Oxydation des *a-o*-Xylenolmethyläthers mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat wurde die 4-Methoxyphthalsäure erhalten. Dieselbe schmolz bei $140-146^{\circ}$ unter Uebergang in das Anhydrid. Die geschmolzene, überhitzte und wieder erstarrte Säure schmolz genau bei 93° (vergl. Schall, diese Berichte 12, 829). Die wässrige Lösung des Hydrats gab mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung.

Verwandte man nur die zur Oxydation von einem CH_2 berechnete Menge Kaliumpermanganat, so wurde eine in kaltem Wasser schwer lösliche, aus heissem Wasser in schönen Nadeln krystallisierende Säure vom Schmp. 176° erhalten. Dieselbe wird wohl mit 5-Methoxyorthotoluylsäure (vergl. Schall, diese Berichte 12, 825) identisch sein.

Aus der 4-Methoxyphthalsäure wurde durch Schmelzen mit Kali die 4-Oxyphthalsäure gewonnen, deren wässrige Lösung mit Eisenchlorid genau dieselbe röthlich-gelbe Färbung gab wie die aus dem 5-(6)-Oxyhydrindenmethyläther gewonnene Säure. Durch Schmelzen der aus dem *a-o*-Xylenol dargestellten 4-Oxyphthalsäure mit Resorcin wurde die charakteristische Oxyfluoresceinreaction erhalten.

Auch durch längeres Schmelzen des 5-(6)-hydrindensulfonsauren Natriums mit Kali, bis die sich zuerst bildende Oxyhydrindenkaliumschicht wieder verschwindet, kann man die Entstehung der 4-Oxyphthalsäure nachweisen. Dabei bildet sich aber leicht unter Kohlensäureverlust aus 4-Oxyphthalsäure eine bei ca. 200° schmelzende Säure (wohl Oxybenzoësäure). Eine Analyse dieser Säure gab folgende Zahlen:

Oxybenzoësäure. Ber. C 60.86, H 4.35.
Gef. » 60.68, » 4.85.

Am leichtesten gelingt der Constitutionsbeweis aber, wie ich später noch gefunden habe, direct durch Oxydation des hydrinden-

sulfonsauren Natriums mit Kaliumpermanganat. Auf 20 g Sulfosalz wurden 54 g Kaliumpermanganat verbraucht. Es bildet sich dabei 4-Sulfophtalsäure, welche beim Schmelzen mit Kali 4-Oxyphthalsäure giebt. Durch Uebersättigung der Kalischmelze mit verdünnter Schwefelsäure, Extraction mit Aether und Abdunsten des Letzteren erhält man einen Rückstand, welcher beim Erhitzen leicht ein aus weissen Nadeln bestehendes Sublimat giebt, das bei ca. 163° schmilzt. Daneben sind immer Spuren einer höher schmelzenden Säure — Oxybenzoësäure — vorhanden (vergl. Gräbe, diese Berichte 18, 1130). Die Säure giebt beim Krystallisiren aus Wasser ein bei ca. 180° schmelzendes Hydrat. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid die röthlich-gelbe Färbung, und durch Schmelzen der Säure mit Resorcin erhält man dann die Oxyfluoresceïnreaction in ausgezeichneter Weise.

Sollte es mir gelingen, aus den Laugen von der Pseudocumolsulfonsäure auch das 4-(7-)hydrindensulfonsaure Natrium abzuscheiden, will ich versuchen, daraus das 4-(7-)Oxyhydrinden zu gewinnen.

Bramow b. Rostock, im März 1900.

119. P. Petrenko-Kritschenko: Die Hydroxylaminderivate der Tetrahydropyronverbindungen.

[II. Mittheilung.]

(Eingeg. am 5. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Unlängst¹⁾ berichtete ich über eine Reihe von Doppelverbindungen des *o*-Diäthoxydiphenyltetrahydropyronoxims mit verschiedenen organischen Substanzen — Verbindungen, in welchen auf ein Molekül des Oxims ein Molekül der anderen Substanzen kam. Durch diesen Typus wird die Form der von mir studirten Doppelverbindungen nicht erschöpft. Es giebt Fälle, in denen auf ein Molekül Oxim mehr als ein Molekül der zum Umkrystallisiren benutzten Substanzen kommt.

Bei der Krystallisation aus Glycerin, in welchem das Oxim ziemlich schwer löslich ist, scheiden sich Krystalle von unbestimmtem Schmelzpunkt (ungefähr 126°) aus.

$C_{21}H_{25}O_4N + C_3H_8O_3$. Ber. $C_3H_8O_3$ 20.5. Gef. $C_3H_8O_3$ 20.8.

Aethylenglykol löst das Oxim leicht auf; bei der Abkühlung der Lösung scheiden sich glänzende, bei rascher Erwärmung ungefähr bei 106° schmelzende Krystalle aus.

$C_{21}H_{25}O_4N + 2\frac{1}{2}C_2H_6O_2$. Ber. $C_2H_6O_2$ 30.3. Gef. $C_2H_6O_2$ 29.8.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1744.