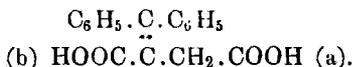


282. Hans Stobbe und Walther Vieweg:  
 Ueber Indonessigsäuren. I. Die  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -indonessigsäure und  
 das  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -hydrindonacetylacton.

(Mittheilung aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.)  
 (Eingeg. am 21. April 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

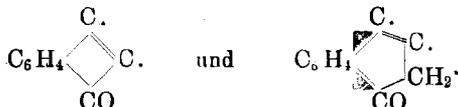
Aus Gründen, deren Erörterung einer späteren Abhandlung vorbehalten bleiben soll, haben wir begonnen, die von Stobbe<sup>1)</sup> entdeckten  $\gamma$ -phenylsubstituirten Itaconsäuren auf ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure zu untersuchen. Hierzu diente in erster Linie die  $\gamma$ -Diphenylitaconsäure<sup>2)</sup>, welche leicht aus Benzophenon und Bernsteinsäureester zu erhalten ist:



Die Säure besitzt einerseits das Kohlenstoffskelett der Zimmtsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{COOH}$  (b), andererseits das der Isophenylcrotonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  (a).

Wir wissen, dass viele Säuren dieser Constitution beim Erhitzen oder bei der Einwirkung von Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid u. s. w. intramolekular Wasser abspalten und hierbei bicyclische Verbindungen liefern.

Aus den Säuren der ersten Kategorie entstehen  $\alpha$ -Indonderivate<sup>3)</sup>, aus den Säuren der zweiten Kategorie  $\alpha$ -Naphtol- bzw.  $\alpha$ -Ketodihydronaphtalin-Derivate<sup>4)</sup>.



Wenn nun bei der Diphenylitaconsäure keine derartige Condensation zwischen Phenyl und Carboxyl einträte, so könnte dies in

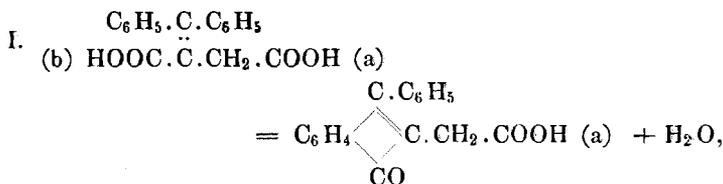
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 282, 280 [1894]; 308, 67 [1899]; 321, 83 [1902].

<sup>2)</sup> loc. cit. 308, 94.

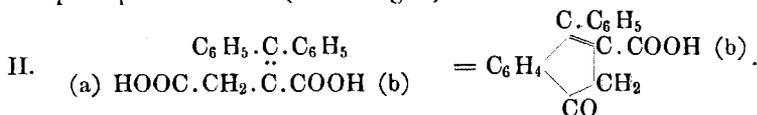
<sup>3)</sup> W. Roser, diese Berichte 20, 1273 [1887]; derselbe und Haselhoff, Ann. d. Chem. 247, 129 [1888]; C. Liebermann und O. Bergami, diese Berichte 22, 784 [1889]; ebenda 23, 317 [1890]; derselbe und A. Hartmann, ebenda 25, 2123 [1892]; C. Graebe und Aubin, diese Berichte 20, 845 [1887]; C. Liebermann, ebenda 31, 2095 [1898]; W. Manthey, ebenda 32, 2475 [1900]; Th. Lauser, ebenda 32, 2477 [1900]; Marussia Bakunin, Chem. Centralblatt 1900, II, 1276; Gaz. chim. ital. 30, II, 340.

<sup>4)</sup> R. Fittig, H. Erdmann und deren Schüler, diese Berichte 16, 43 [1883]; 20, 3182 [1887]; 21, 3444 [1888]; Ann. d. Chem. 227, 242 [1885]; 254, 182 [1889]; 255, 263 [1889]; 275, 284 [1893].

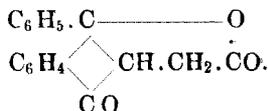
zweifacher Weise erfolgen, je nachdem sich Carboxyl b oder a an der Ringbildung beteiligt. Im ersten Falle würde die  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -indonessigsäure (Gleichung I)



im zweiten Falle eine Phenylketohydrinaphtoësäure bzw. Phenyl- $\alpha$ -naphthol- $\beta$ -carbonsäure (Gleichung II) entstehen.



Wir werden zeigen, dass die Reaction lediglich nach der ersten Gleichung verläuft. Man erhält kein Naphtalinderivat, sondern nur die erwähnte Indonessigsäure (I) neben einem ihr isomeren Lacton der  $\alpha$ -Hydrindonreihe, dem  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -hydrindonacetolacton,



#### Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf $\gamma$ -Diphenylitaconsäure.

1. Man streut kleine Portionen sorgfältig getrockneter und pulverisirter Diphenylitaconsäure (1 Gew.-Th.) in chemisch reine, concentrirte Schwefelsäure, deren Temperatur nie mehr als  $10^0$  betragen darf. Die feste Säure löst sich langsam auf. Nachdem die entstandene dunkelgrüne, dicke Flüssigkeit 4--5 Stunden in geschlossenem Gefässe gestanden hat, wird sie in so viel Eiswasser gegossen, dass eine etwa zehnpcentige Schwefelsäurelösung gebildet wird. Gelbe Flocken scheiden sich ab. Sie werden in Aether gelöst und diese Lösung so lange mit überschüssiger Sodalösung geschüttelt, bis die Extracte farblos erscheinen. Im Aether bleibt das  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -hydrindonacetolacton, in der Sodalösung die gelbe  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -indonessigsäure.

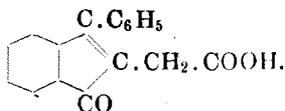
Bei genauer Befolgung dieser Vorschrift erhält man 60--70 pCt. Säure und 20--30 pCt. Lacton.

Bei niederer Temperatur, unter Eiskochsalzkühlung, steigt die Ausbeute an Lacton.

Bei Zimmertemperatur, ohne jede Kühlung, tritt eine so starke Erwärmung auf, dass wahrscheinlich eine theilweise Sulfurirung erfolgt.

2. Durch Einwirkung kalter, rauchender oder siedender, englischer Schwefelsäure auf Diphenylitaconsäure erhält man eine anfangs grüne, später braune, colloïdale Masse. Sie liefert beim Eingiessen in Wasser eine rothe Lösung, in der sich eine schwefelhaltige Säure in rothen Flocken absetzt. Die Säure löst sich in Soda, Natronlauge und Ammoniak mit blauer Farbe. Jedenfalls liegt eine Sulfonsäure vor, die bisher nicht weiter untersucht worden ist.

$\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -indon- $\beta$ -essigsäure<sup>1)</sup>.  
(3-Phenyl-1-Ketoiden-2-methylcarbonsäure.)



Die Säure krystallisirt aus Benzol in kleinen, gut ausgebildeten, glänzenden, orange gelben Prismen und schmilzt scharf bei 167.5°.

0.2001 g Sbst.: 0.5656 g CO<sub>2</sub>, 0.0806 g H<sub>2</sub>O. — 0.2179 g Sbst.: 0.6147 g CO<sub>2</sub>, 0.0886 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 77.27, H 4.55.  
Gef. » 77.10, 76.94, » 4.51, 4.55.

Sie löst sich leicht in Aether, Chloroform und Alkohol, schwerer in kaltem Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff, fast garnicht in reinem Wasser. Ihre Krystalle sind pyroelektrisch und anscheinend monoklin. Beobachtete Flächen:

$\infty P \infty . \infty P . - P . P$ ; dazu bisweilen schmal  $\infty P \infty$  und  $\pm P \infty$ . Auf  $\infty P \infty$  kein Axenbild.

Die Salze wurden durch Fällung einer neutralisirten Säurelösung mit den entsprechenden Metallsalzen gewonnen.

Das wasserhaltige Baryumsalz, (C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba + 3 H<sub>2</sub>O, krystallisirt in feinen, kräftig orangeroth gefärbten Nadelchen. Sie haben keine Endflächen, zeigen gerade Auslöschung und sind daher wahrscheinlich rhombisch.

0.2398 g Sbst. verloren bei 130° 0.0180 g H<sub>2</sub>O. — 0.2166 g Sbst.: 0.0714 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2398 g Sbst.: 0.0790 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba + 3 H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 7.52, Ba 19.08.  
Gef. » 7.51, » 19.48, 19.39.

<sup>1)</sup> Anmerkung: Ich werde durchgängig diesen Namen gebrauchen, erstens der Kürze wegen und zweitens, weil er sich vollkommen mit der Formel deckt und meines Erachtens keine andere Deutung zulässt. Von der Einführung einer neuen Bezeichnung für das Radical C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> $\left\langle \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle$ C., etwa Indonyl (nachgebildet dem Acetonyl CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.), habe ich geglaubt absehen zu dürfen. — Der in Klammern angeführte Name entspricht der Nomenclatur in Richter's Lexikon der Kohlenstoffverbindungen. St.

Das entwässerte Baryumsalz ist braun.

0.1192 g Sbst.: 0.0414 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba. Ber. Ba 20.71. Gef. Ba 20.44.

Das Calciumsalz ist rothgelb, in Wasser unlöslich; krystallisirt aus Alkohol in Nadeln.

Das Silbersalz, C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Ag, ist gelb und lichtbeständig. Es löst sich in heissem Alkohol unter theilweiser Reduction.

0.1473 g Sbst., bei 80° getrocknet: 0.2945 g CO<sub>2</sub>, 0.0444 g H<sub>2</sub>O, 0.0425 g Ag. — 0.1790 g Sbst.: 0.0520 g Ag.

C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Ag. Ber. C 54.99, H 2.99, Ag 29.09.

Gef. » 54.53, » 3.37, » 28.85, 29.05.

Das grünblaue Kupfersalz ist wasserunlöslich und lässt sich aus 50-procentigem Alkohol krystallisiren.

Das Kobaltsalz ist orangegelb, in Alkohol unlöslich.

Das Bleisalz ist gelb und flockig.

Das Quecksilbersalz fällt milchig aus und wird nach einigen Tagen krystallinisch. Dicke, kurze, orangegelbe Prismen.

Die Alkalisalze liefern ebenfalls gelbe Lösungen; eine Titrirung der Säure mit Phenolphthalein liess sich nicht ausführen, da der Farbenumschlag nicht scharf erkannt werden konnte.

Das

#### Semicarbazon der Phenylindonessigsäure

wurde in üblicher Weise bereitet. Es bleibt bei 2-tägigem Stehen des alkoholisch-wässrigen Reaktionsgemisches gelöst und fällt erst beim Eingiessen in Wasser aus. Gelbe Nadeln, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 218–220° unter Zersetzung schmelzen.

0.1652 g Sbst.: 0.4054 g CO<sub>2</sub>, 0.0699 g H<sub>2</sub>O. — 0.0730 g Sbst.: 8.5 ccm N (15°, 752 mm). — 0.1734 g Sbst.: 19.2 ccm N (14°, 754.5 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 67.24, H 4.71, N 13.11.

Gef. » 66.93, » 4.73, » 13.6, 13.1.

Einwirkung der Schwefelsäure auf den Diäthylester der Diphenylitaconsäure. Die beiden Modificationen des Phenylindonessigsäureäthylesters.

Man schüttet eine Petroläther-Lösung des neutralen Diphenylitaconsäureesters <sup>1)</sup> auf concentrirte Schwefelsäure und giesst die entstandene grüne Flüssigkeit in viel Wasser. Nachdem dann der wässrig-saure Antheil im Scheidetrichter von der Petrolätherschicht getrennt und mehrmals ausgeäthert worden ist, entzieht man den vereinigten Extracten die zu 10 pCt. entstandene Indonessigsäure durch Soda-lösung. Im ätherischen Theil befindet sich der orangefarbene Ester. Ausbeute ca. 90 pCt.

<sup>1)</sup> Stobbe, Anu. d. Chem. 308, 97 [1899].

0.2147 g Sbst.: 0.6135 g CO<sub>2</sub>, 0.1085 g H<sub>2</sub>O. — 0.1858 g Sbst.: 0.5304 g CO<sub>2</sub>, 0.0950 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 78.05, H 5.52.  
Gef. » 77.93, 77.85, » 5.65, 5.72.

Dieser Ester löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Er krystallisiert aus Petroläther in spröden, makroskopischen Pyramiden, die bei 81.5° schmelzen. Sie gehören dem triklinen System an (Fig. 1). Aus Alkohol und Benzol entstehen seidenglänzende, rhombische Täfelchen, Schmp. 77° (Fig. 2).

Der Ester ist also polymorph. Die triklinen Modification ist die weniger beständige; sie verwandelt sich beim Schmelzen in die rhombische. Die Figuren und die genaueren krystallographischen Untersuchungen dieser Abhandlung verdanken wir Hrn. Privatdozenten Dr. Reinisch, dem wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

#### Krystallformen:

trikliner Ester. 81°.  
∞ P vollständig; o P. ∞  $\bar{P}$  ∞

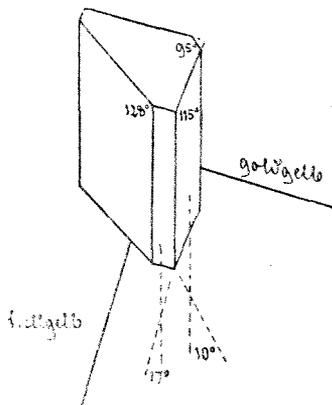


Fig. 1.

anscheinend rhombischer Ester. 77°.  
Täfelchen mit o P.  $\bar{P}$  ∞ .  $\bar{P}$  ∞.

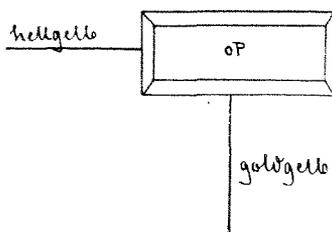


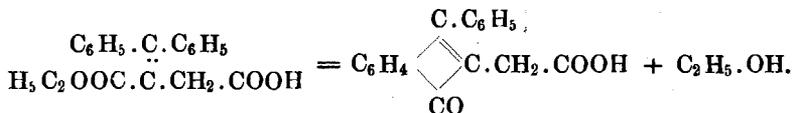
Fig. 2.

#### Einwirkung der Schwefelsäure auf den Monoäthylester der Diphenylitaconsäure.

Der Versuch wurde ebenso ausgeführt wie mit der Dicarbonsäure und dem Diäthylester. Man erhält etwa 70 pCt. Phenylindonessigester, 20 pCt. Phenylindonessigsäure und als Nebenproduct eine schwefelhaltige, rothe Säure, die sich in Alkalien mit blauer Farbe löst.

Dieses Resultat entsprach nicht unserer Voraussetzung. Wir hatten vielmehr erwartet, dass dieser einzige bisher bekannte Monoäthylester (Schmp. 124.5—125.5°), dessen Constitution durch Stobbe's Untersuchungen genau ermittelt ist, lediglich die Indonessigsäure und keinen Ester liefern würde.

Man wird daher die Reaction in folgender Weise zu deuten haben: Zunächst spaltet sich aus Phenyl und Carboxäthyl Alkohol ab. Hierbei entsteht primär die Phenylindonessigsäure, welche nun durch den vorhandenen Alkohol grösstentheils verestert wird.



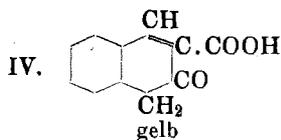
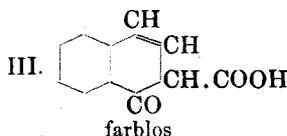
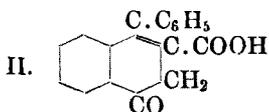
Constitutionsbeweise der Phenylindonessigsäure.

Nachdem die bisher mitgetheilten Untersuchungen dargethan haben, dass die Säure  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3$  eine einbasische Ketonsäure ist, war es nothwendig, zu ermitteln, ob sie wirklich ein  $\alpha$ -Indonderivat oder ob sie ein  $\alpha$ -Ketonaphtalinderivat (Formel II, S. 1728) wäre.

A. Die Farbe. Als einen Beweis für die Indonformel darf man zunächst die gelbe Farbe der Säure, ihrer Salze und Ester anführen; denn alle bekannten  $\alpha$ -Indonderivate, welche noch die benachbarten Doppelbindungen, d. h. die Atomgruppe  $\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{O}$  mit den beiden Chromophoren Aethylen und Carbonyl enthalten, sind gefärbt.

Auch in der gelben Farbe des Semicarbazons finden wir eine vollkommene Parallele mit den gefärbten Oximen der Indone. Diese stickstoffhaltigen Abkömmlinge stehen eben zu den Indonen selbst in dem nämlichen Verhältniss wie die Chinonimide, Chinonoxime u. s. w. zu den Chinonen<sup>1)</sup>.

Umgekehrt kann die gelbe Farbe der Säure als ein Argument gegen die Naphtalinformel dienen. Eine Phenylketodihydronaphtoësäure (Phenyl- $\alpha$ -naphtol- $\beta_1$ -carbonsäure) (II) müsste farblos sein. Man braucht nur die beiden folgenden Säuren, die  $\alpha$ -Keto-dihydro- $\beta$ -naphtoësäure<sup>2)</sup> (III) und die  $\beta$ -Keto-dihydronaphtoësäure<sup>3)</sup> (IV) mit Rücksicht auf ihre Farbe zu vergleichen.



<sup>1)</sup> Vergl. Zincke, diese Berichte 20, 1268 [1887]; Liebermann, diese Berichte 31, 2907 [1898].

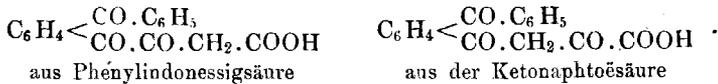
<sup>2)</sup> R. Fittig und Stumpf, Ann. d. Chem. 188, 4 [1877].

<sup>3)</sup> R. Schmidt, diese Berichte 20, 2702 [1887]; J. Schmid 26, 1114 [1893].

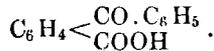
Nur diejenigen Säuren, in welchen Aethylen und Carbonyl benachbart sind, sind gefärbt.

B. Die Oxydation. In sehr vielen Fällen kann man die Constitution cyclischer Verbindungen durch Untersuchung ihrer Oxydationsproducte erkennen. Dieser Weg hatte aber in diesem Falle wenig Aussicht auf Erfolg.

Sowohl eine Phenylindonessigsäure, als auch eine Phenylketonaphtoësäure würden bei stärkerer Oxydation unter Sprengung des sauerstoffhaltigen Ringes Phtalsäure liefern. Bei Anwendung schwächerer Oxydationsmittel, z. B. alkalischer Chamäleonlösung, würde zwar zunächst nur eine Sprengung der Aethylenbindung erfolgen; zwei verschiedene Triketomonocarbonsäuren wären zu erwarten:



Beide Säuren würden aber jedenfalls in alkalischer Lösung zersetzt werden und zwar beide zu *o*-Benzoylbenzoësäure,



Der Versuch hat diese Voraussetzungen vollkommen bestätigt.

Die *o*-Benzoylbenzoësäure ist das einzig fassbare Oxydationsproduct der gelben Säure; ihre Entstehung ist also kein stricter Beweis für die Indonformel, sondern lediglich für das Vorliegen einer bicyclischen Verbindung.

Ausführung des Versuches. Die Säure wird in 5-procentiger Lösung mit einer zur Neutralisation genügenden Menge Soda auf dem Wasserbade erwärmt und im Verlauf von 4 Stunden eine vierprocentige Chamäleonlösung bis zur Entfärbung der gelben Flüssigkeit hinzugegeben. Hierzu war die auf 10 Atome Sauerstoff berechnete Menge Permanganat erforderlich. Der Braunstein wird abfiltrirt. Das Filtrat enthält das farblose Natriumsalz der Benzoylbenzoësäure. Beim Ansäuern der eingeeengten Flüssigkeit fällt die Säure aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 93,5° schmilzt. Sie verliert ihr Krystallwasser bei 110°, schmilzt dann erst bei 127°, ebenso wie eine direct aus Xylollösung gewonnene Probe.

0,2293 g Sbst.: 0,6240 g CO<sub>2</sub>, 0,0900 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 74,32, H 4,43.

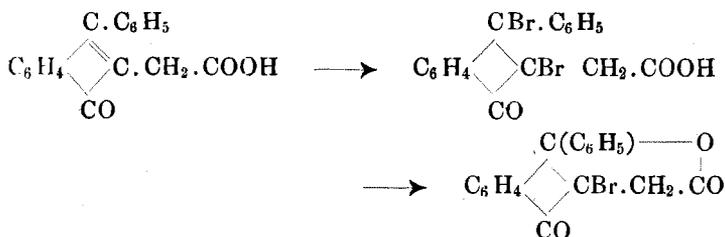
Gef. » 74,22, » 4,39.

Die Säure lieferte beim Schmelzen mit Phosphorsäureanhydrid Anthrachinon, das die bekannten Eigenschaften dieses Ketones hatte und sehr deutlich die Oxyanthranolreaction<sup>1)</sup> zeigte.

C. Verhalten gegen Brom. 1. Angenommen, die Säure C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> wäre die *γ*-Phenylindonessigsäure, so würde sie als *Δ*-*β*-*γ*-Säure

<sup>1)</sup> Arno Behr und W. A. van Dorp, diese Berichte 7, 578 [1874].

zunächst zwei Atome Brom addiren, um unter spontaner Bromwasserstoffabspaltung ein  $\gamma$ -Phenyl- $\beta$ -brom-hydrindonacetolacton zu liefern.

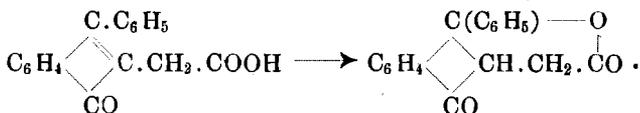


2. Dagegen würde man aus einer  $\alpha$ -Ketodihydrinaphtoösäure, also einer  $\Delta$ - $\alpha$ - $\beta$ -Säure, ein beständiges Dibromid erhalten.



Der Versuch hat im Sinne der ersten Formulierung entschieden. Das Reactionsproduct ist aber nicht einheitlicher Natur; vielmehr wurden bisher zwei isomere, farblose Monobromlactone,  $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Br}$ , isolirt. Prächtig krystallisierende Verbindungen, deren Trennung und Reingewinnung grosse Schwierigkeiten verursacht. Wir haben sie bereits eingehend studirt, möchten aber mit der Beschreibung der experimentellen Daten warten, bis eine nochmalige Prüfung, mit der augenblicklich Hr. Ferdinand Gollücke beschäftigt ist, abgeschlossen sein wird.

D. Verhalten gegen Mineralsäuren. Auch diese Versuche liefern den schärfsten Beweis für die Indonformel, insofern als die Säure  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , wie alle anderen  $\Delta$ - $\beta$ - $\gamma$ -Säuren, durch Einwirkung mässig concentrirter Schwefelsäure oder gesättigter Bromwasserstoffsäure in ein ihr isomeres gesättigtes Lacton verwandelt wird.



Obwohl auch dieses farblose Lacton in chemischer und in physikalischer Beziehung sehr genau untersucht worden ist, halten wir vorläufig mit detaillirten Mittheilungen über seine Bereitung, seine Eigenschaften und sein Verhalten zurück. Wir sind uns nämlich nicht ganz sicher, ob diese Verbindung mit dem unten beschriebenen  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -hydrindonacetolacton identisch oder isomer ist.

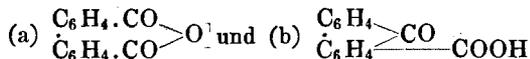
Wir haben diese unter C. und D. skizzirten Lactonisierungen auch nur erwähnt, um heute bereits den Beweis für die Indonformel der gelben Säure zu beenden.

Die Synthese der gelben Säure giebt Veranlassung zu einigen allgemeinen Betrachtungen.

1. In stereochemischer Beziehung. Die Thatsache, dass die Diphenylitaconsäure lediglich ein Indon- und kein Naphtalin-Derivat liefert, zeigt deutlich, dass die Tendenz zur Bildung eines Fünfringes grösser ist als zu der eines Sechsringes, auch wenn beide gleichzeitig entstehen könnten.

2. Wenn aus einer Verbindung in verschiedener Weise intramolekular Wasser abgespalten werden kann, so ist die Wahl des Anhydrisierungsmittels nicht gleichgültig. Kalte, concentrirte Schwefelsäure verwandelt die Diphenylitaconsäure in die  $\gamma$ -Phenylindonessigsäure, kaltes Acetylchlorid dagegen in das Diphenylitaconsäureanhydrid<sup>1)</sup>,  $(C_6H_5)_2C:C - CO \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown CH_2.CO \end{array}$ .

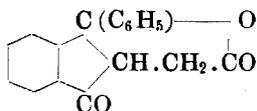
Diese Beobachtungen sind vollkommen analog denjenigen von Graebe und Aubin<sup>2)</sup>, welche zeigen, dass die Diphenylsäure durch Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid anhydrisirt wird (a), dass sie dagegen mit Schwefelsäure die Diphenylketoncarbonsäure (b) liefert.



Gleichzeitige Anhydrisirung und Indonbildung wurde neuerdings von Bakunin<sup>3)</sup> bei der Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Phenylzimmtsäuren, Phenylnitrozimmtsäuren und deren Allosäuren constatirt.

#### $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -hydrindonaacetolacton

(Lacton der 3-Phenyl-3-oxy-1-keto-2,3-dihydroinden-2-methylcarbonsäure.)



Wie bereits erwähnt, bildet sich dieses Lacton als Nebenproduct bei der Einwirkung kalter, concentrirter Schwefelsäure auf  $\gamma$ -Diphenylitaconsäure. Es wird von der gleichzeitig gebildeten Phenylindonessigsäure auf Grund seiner Unlöslichkeit in Sodalösung getrennt. Weisse, trikline Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). Schmp. 119—120°.

<sup>1)</sup> Stobbe und Paul Kohlmann, Ann. d. Chem. 308, 98 [1899].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 845 [1887].

<sup>3)</sup> Chem. Centralblatt 1900, II, 1276; Gaz. chim. ital. 30, II, 340.

0.2665 g Sbst., bei 110° getrocknet: 0.7537 g CO<sub>2</sub>, 0.1063 g H<sub>2</sub>O. —  
 0.2605 g Sbst., bei 120° geschmolzen: 0.7359 g CO<sub>2</sub>, 0.1066 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 77.27, H 4.55.

Gef. » 77.13, 77.04, » 4.16, 4.58.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmann'schen Siedemethode.

0.2143 g in 24 g Benzol: Beobachtete Erhöhung 0.092°.

0.3813 g » 24 g » » » 0.160°.

0.9633 g » 24 g » » » 0.403°.

Ber. Mol.-Gew. 264. Gef. Mol.-Gew. 259, 265, 266.

Das Lacton ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform, schwerer in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. Es färbt sich beim Liegen im Exsiccator über Schwefelsäure und Paraffin oberflächlich rosa.

Sehr bemerkenswerth ist sein Verhalten gegen Basen. Es löst sich in kalter Natronlauge unter Orangerothfärbung auf. Beim Ansäuern einer solchen Lösung erhält man nicht etwa die entsprechende  $\gamma$ -Oxysäure, sondern die gelbe, bei 167.5° schmelzende  $\gamma$ -Phenylindonessigsäure.

Auch beim Uebergiessen mit Barytwasser wird das Lacton sofort gefärbt. Röthlich-gelbe Krystalle scheiden sich ab. Sie sind identisch mit dem Baryumsalz der Indonessigsäure.

0.2248 g Sbst.: 0.0737 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba + 3 H<sub>2</sub>O. Ber. Ba 19.08. Gef. Ba 19.40.

Ebenso lösen die organischen Basen, Dimethylamin, Piperidin, ja selbst Pyridin und Anilin das Lacton mit gelber Farbe.

Durch Basen wird das Hydrindonacetolacton direct zur isomeren Indonessigsäure aufgespalten, während Mineralsäuren die umgekehrte Reaction, d. h. Isomerisirung zum Lacton, herbeiführen.

Das Semicarbazon des Phenylhydrindonacetolactons scheidet sich aus dem Reactionsgemisch im Verlauf von zwei Tagen ab und krystallisirt aus viel absolutem Alkohol in wolligen Nadeln, die sich je nach der Art des Erhitzens bei 256° bzw. 261° zersetzen.

0.2029 g Sbst.: 23 ccm N (20°, 756 mm). — 0.2168 g Sbst.: 25.5 ccm N (27°, 752 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 13.11. Gef. N 13.08, 13.24.

Dieses Semicarbazon ist ebenso wie das Lacton selbst und wie alle anderen, bisher bekannten  $\alpha$ -Hydrindonderivate farblos.

Ich hoffe, in einiger Zeit Weiteres über die in dieser Abhandlung erwähnten Verbindungen und über andere Indonessigsäuren berichten zu können.