

# Hydrinden-Derivate. II

## Einfache Substitutionsprodukte

Von

J. LINDNER, F. SCHMITT u. B. ZAUNBAUER

Aus dem pharmaz.-chem. Institut d. Universität Innsbruck

(Eingegangen am 7. 1. 1939. Vorgelegt in der Sitzung vom 12. 1. 1939)

### A. Vorbemerkungen zu den Mitteilungen über Hydrinden-Derivate

In einer Arbeit, die als Mitteilung I über Hydrindenderivate zählen soll, zeigte J. LINDNER und J. BRUHIN<sup>1</sup> schon im Jahre 1927, daß sich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitrohydrinden, die bei der Nitrierung des Kohlenwasserstoffes in Mischung auftreten, durch fraktionierte Destillation und Auskristallisieren unschwer trennen und in einheitlicher Form gewinnen lassen. Dadurch war im Wege der üblichen synthetischen Methoden eine große Reihe von Hydrinden-abkömmlingen zugänglich gemacht.

Der Ausgangspunkt der einschlägigen vorangegangenen und nachfolgenden Arbeiten war theoretischer Art. Erwägungen über die Konstitution des Benzols<sup>2</sup> und über ihre Auswirkung beim Auftreten polyzyklischer Verbindungen hatten zur Herstellung der Chinaldinderivate und einiger Chinolinderivate des 6-Aminotetrahydrochinolins, 6-Amino-kairolins<sup>3</sup>, sowie des 5- und 6-Aminotetralins<sup>4</sup> geführt. Diese Untersuchungen sollten auf die homologen Amino-hydrinden ausgedehnt werden. Der Besitz der beiden Amine führte dann auch zur Herstellung und Beschreibung einer Reihe leicht zugänglich gewordener, bisher unbekannter oder aber nur auf Umwegen erhältlicher Verbindungen des Hydrindens, für welche letztere zum Teil eine Bestätigung der

<sup>1</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 435.

<sup>2</sup> Vgl. J. LINDNER und M. STAUFER, Mh. Chem. **46** (1925) 231.

<sup>3</sup> J. LINDNER, Mh. Chem. **42** (1921) 421.

<sup>4</sup> J. LINDNER, M. DJULGEROWA und A. MAYR, Mh. Chem. **44** (1923) 337; J. LINDNER und M. STAUFER, Mh. Chem. **46** (1925) 231; J. LINDNER und A. SIEGEL, Mh. Chem. **46** (1925) 225; J. LINDNER und B. ZAUNBAUER, s. vorangehende Arbeit.

Konstitutionsformel erwünscht war. An den Untersuchungen war eine größere Anzahl Mitarbeiter beteiligt, die einfachere präparative Arbeiten zum Teil neben anderen Aufgaben durchführten. Die Veröffentlichung der Ergebnisse hat durch die eingehende Beschäftigung des erstgenannten Autors mit Fragen analytischer Art (s. u.) eine weitgehende Verzögerung erfahren.

In der Entwicklung des alten chemischen Problems, das die Konstitution des Benzols zum Gegenstande hat, ist seit dem Erscheinen der oben angeführten Abhandlungen durch das Eingreifen physikalischer Untersuchungsmethoden eine unerwartete Wendung eingetreten. Es ist für den zünftigen Chemiker herkömmlicher Einstellung nicht leicht möglich, auf die von ihm zutage geförderten Tatsachen chemischer Art jene Kriterien anzuwenden, die von Physikern nach röntgenographischen Methoden, nach Maßgabe der Ramanspektren oder auf Grund quantentheoretischer Überlegungen gewonnen wurden. In den folgenden Mitteilungen sollen zunächst die rein sachlichen chemischen Ergebnisse der Untersuchungen gebracht und anschließend der Versuch unternommen werden, eine theoretische Auslegung dafür zu geben.

Die Elementaranalysen sind, soweit sie den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt betreffen, nach dem von J. LINDNER selbst ausgearbeiteten maßanalytischen Verfahren ausgeführt worden in den älteren Arbeiten nach dem „Halbmikro“-Verfahren<sup>5</sup> von 1925 mit 15 bis 20 *mg* Substanz, später mit 3—4 *mg* Analysesubstanz, zum Teil aber auch mit 1 *mg*, nach dem weiter entwickelten Mikroverfahren, das in einer Monographie<sup>6</sup> vom Jahre 1935 ausführlich beschrieben ist.

## B. Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial stand uns, wie bei der ersten einschlägigen Arbeit, Inden von der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich zur Verfügung, das uns von den deutschen Hydrierwerken A. G. in Berlin-Charlottenburg in entgegenkommender Weise zu Hydrinden reduziert wurde. In gleicher Weise wie vormals wurde das Hydrinden auch stets wieder einer

<sup>5</sup> J. LINDNER, Z. analyt. Ch. **66** (1925) 305.

<sup>6</sup> J. LINDNER, Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse. Berlin 1935.

Reinigung durch Schütteln mit Schwefelsäure, Waschen und Destillieren unterworfen.

Das Nitrieren wurde ebenfalls im allgemeinen wie von LINDNER und BRUHIN (a. a. O.) vorgenommen. Ausgiebige Kühlung erwies sich einerseits als notwendig, insbesondere muß auch stets zum Schluß der Nitrierung unter weiterer Kühlung und Rührung Wasser zugetropft und die Nitriermischung auf diese Weise verdünnt werden, bevor man Erwärmung auf Zimmertemperatur eintreten läßt. Andererseits bewirkt jedoch starke Kühlung beim Fortschreiten der Reaktion ein zunehmendes Ausscheiden von Nitroprodukten, wodurch die Wirkung des Rührens vermindert und das Auftreten harziger Nebenprodukte veranlaßt werden kann. Die Aufarbeitung war in solchen Fällen sehr erschwert, weil im Scheidetrichter die klare Trennung von Nitroverbindung und verdünnter Säure nicht eintritt, außerdem erfährt die Ausbeute eine bedeutende Verminderung. Um dem Übelstande vorzubeugen, bewährte sich zufolge einer später erscheinenden Arbeit mit W. MIGNON die Maßnahme ausgezeichnet, dem Hydrinden bei der Nitrierung ein gleiches Volumen Leichtbenzin zuzusetzen, wodurch die Mischung bis zum Schlusse entsprechend dünnflüssig erhalten und die Bildung von Harzen vollständig vermieden wird. Die Ausbeute an Nitroprodukt konnte damit auf 84% der Theorie gesteigert werden (70% bei LINDNER und BRUHIN).

Die langwierige Wasserdampfdestillation kann vermieden und der durch Waschen von Säure befreite Nikrokörper unmittelbar im Vakuum destilliert werden, umsomehr, wenn verharzte Produkte nicht zugegen sind. Andernfalls kann eine stürmische Zersetzung des letzten schwerflüchtigen Kolbeninhaltes eintreten.

Bei der Trennung der beiden Isomeren haben sich keine wesentlichen neuen Erfahrungen gegenüber den Feststellungen von J. LINDNER und J. BRUHIN ergeben, desgleichen auch nicht bei ihrer Reduktion zum  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aminohydrinden, die stets in wässerig-alkoholischer Lösung mit Eisenpulver (und Eisenchlorid) vorgenommen wurde.

In der Arbeit von LINDNER und BRUHIN wurden bereits behandelt:

- $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitrohydrinden
- $\alpha$ - und  $\beta$ -Aminohydrinden
- $\alpha$ - und  $\beta$ -Acetaminohydrinden.

$\alpha$ - und  $\beta$ -Oxyhydrinden,  $C_9H_9-OH$ 

Die beiden Phenole sind bereits bekannte Verbindungen und wurden zuerst von J. MOSCHNER<sup>7</sup> aus den Hydrindensulfosäuren, später auch schon aus den Amininen<sup>8</sup> gewonnen. Über die letzteren können sie heute auf dem üblichen Wege durch Diazotieren und Erwärmen der Lösung leicht und in guter Ausbeutung hergestellt werden. Sie zeigen phenolartigen Geruch und nehmen an der Luft allmählich eine rötliche Färbung an. Zum Zwecke der Reinigung destilliert, gingen sie im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei 115—120° über. Der Schmp. wurde für das  $\beta$ -Oxyderivat zu 55° (nach einer Beobachtung 57°) in Übereinstimmung mit den älteren Angaben gefunden. Das  $\alpha$ -Oxyderivat schmolz bei 49—51°, nach GOTH bei 47—51°, während es MOSCHNER als nicht erstarrendes Öl beschrieb.

Das  $\alpha$ -Oxyhydrinden wurde aus Petroläther in großen, ausgezeichnet entwickelten Kristallen erhalten. Eine kristallographische Untersuchung, die von Dr. A. KOFLER in freundlichem Entgegenkommen ausgeführt wurde, ergab: Flächenreiche, kurzprismatische Kristalle, im mikroskopischen Präparat zwei Arten der Auflagerung, beide mit schiefer Auslöschung. Optisch zweiachsig, positiv, triklines System.

Für  $\beta$ -Oxyhydrinden: Stengelige Kristalle mit gerader Auslöschung, geringe Doppelbrechung, optisch einachsig, positiv.

 $\alpha$ - und  $\beta$ -Acetoxyhydrinden,  $C_9H_9-OCOCH_3$ 

Die beiden Essigsäureester konnten aus den Phenolen in einfacher Weise durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid unter Mitwirkung von Natriumacetat oder eines Tropfens Schwefelsäure oder auch durch Behandeln mit Acetylchlorid in benzolischer Lösung erhalten werden. Sie stellen nach der Vakuumdestillation farblose, schwer bewegliche Flüssigkeiten von eigenartigem, angenehmen Geruch dar und können durch starkes Abkühlen, oft nach hartnäckiger Unterkühlungserscheinung, zum Erstarren gebracht werden.

$\alpha$ -Acetoxyprodukt konnte aus Alkohol und Petroläther gut umkristallisiert werden und trat in nadelförmigen Kristallen auf; Schmp. 30—32°.

<sup>7</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 34 (1901) 1258 und 33 (1900) 739, vgl. auch J. DÜNKELSBÜHLER, Ber. deutsch. chem. Ges. 33 (1900) 2895.

<sup>8</sup> Vgl. W. BORSCHKE und G. JOHN, Ber. deutsch. chem. Ges. 57 (1924) 656 und ERICH GOTH, Ber. deutsch. chem. Ges. 61 (1928) 1459.

$\beta$ -Acetoxyhydrinden erstarrte bei starker Abkühlung zu einer strahligen Kristallmasse, Schmp. 17—18°.

a) 4'047 mg  $\alpha$ -Acetoxyhydrinden: CO<sub>2</sub> 5'061 n/10, H<sub>2</sub>O 2'754 n/10.

b) 3'911 mg  $\beta$ -Acetoxyhydrinden: „ 4'897 n/10, „ 2'666 n/10.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, Ber. C 74'96, H 6'87.

Gef. a) „ 75'03, „ 6'86.

b) „ 75'05, „ 6'87.

#### $\alpha$ - und $\beta$ -Methoxyhydrinden, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>-OCH<sub>3</sub>

Die beiden Methyläther wurden bereits von J. MOSCHNER<sup>9</sup> aus den Phenolen gewonnen. Die neuerliche Herstellung durch Methylieren mit Dimethylsulfat lieferte aromatisch riechende, schwer bewegliche Flüssigkeiten, deren Siedepunkte den Angaben MOSCHNERS entsprachen. Durch starkes Abkühlen konnte das  $\alpha$ -Methoxyhydrinden schließlich in eine bei —12° schmelzende Kristallmasse übergeführt werden, dagegen gelang es trotz langer Bemühungen nicht, das  $\beta$ -Methoxyderivat zum kristallinen Erstarren zu bringen.

#### $\alpha$ - und $\beta$ -Hydrindencarbonsäure, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>-COOH

Von den zwei isomeren Carbonsäuren konnte die letztere mit  $\beta$ -Stellung schon von L. GATTERMANN<sup>10</sup>, von J. v. BRAUN, G. KIRSCHBAUM und H. SCHUHMAN<sup>11</sup>, sowie von W. BORSCHKE und M. POMMER<sup>12</sup>, ferner von W. BORSCHKE und A. BODENSTEIN<sup>13</sup> auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Die  $\alpha$ -Carbonsäure wurde anscheinend noch nicht einheitlich gefaßt<sup>14</sup>. Von den Aminen ausgehend sind beide Verbindungen im Wege der SANDMEYERschen Reaktion leicht zugänglich. Neben dem Nitril als Zwischenprodukt treten, wenn beim Diazotieren nicht sorgfältig gekühlt wurde, merkliche Mengen von Oxyhydrinden auf. Das Reaktionsprodukt der Einwirkung von Kupfercyanürlösung auf das Diazoniumchlorid wurde mit Wasserdampf übergetrieben, mit Äther aufgenommen und durch Schütteln mit Lauge vom Phenol befreit. Die Nitrile wurden nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und Verdampfen des Lösungsmittels in fester Form erhalten und zur Verseifung mit halbverdünnter Schwefelsäure am Rück-

<sup>9</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 34 (1901) 1259 und 33 (1900) 740.

<sup>10</sup> LIEBIGS Ann. Chem. 347 (1906) 386.

<sup>11</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 53 (1920) 1159.

<sup>12</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 54 (1921) 107.

<sup>13</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 59 (1926) 1914.

<sup>14</sup> Vgl. J. v. BRAUN, G. KIRSCHBAUM und H. SCHUHMAN, Ber. dtsh. chem. Ges. 53 (1920) 1160.

flußkühler gekocht. Behufs Reinigung der gewonnenen, in fester Form von der wässrigen Flüssigkeit sich abscheidenden Säure wurden verschiedene Wege eingeschlagen, wie Lösen mit Lauge, Filtrieren, Entfärben mit Tierkohle und Ausscheiden mit Salzsäure, oder wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol, Chloroform, Benzol. Förderlicher als diese Methoden, die nur langsam zu einer analysenreinen Substanz führten, erscheint der Vorgang der Sublimation, der rasch ein rückstandfreies und rein weißes Produkt liefert.

Beide Verbindungen sind in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol leicht, in Wasser schwer löslich und scheiden sich aus den Lösungen in Form von Täfelchen aus, die beim  $\alpha$ -Derivat häufig zu Aggregaten verwachsen auftreten.

Schmp. der  $\alpha$ -Carbonsäure 155°, der  $\beta$ -Carbonsäure 183—184°, letzterer in Übereinstimmung mit BORSCHKE und Mitarbeitern.

a) 13'592 mg  $\alpha$ -Carbonsäure: CO<sub>2</sub> 16'78 n/10, H<sub>2</sub>O 8'44 n/10.

b) 3'760 mg  $\alpha$ - " " 4'635 n/10, " 2'290 n/10.

c) 3'944 mg  $\beta$ - " " 4'859 n/10, " 2'430 n/10.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74'03, H 6'21.

Gef. a) " 74'07, " 6'24.

b) " 73'96, " 6'14.

c) " 73'92, " 6'21.

$\alpha$ - und  $\beta$ -Hydrinden-carbonsäurenitril, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>-CN

Beide Nitrile wurden nach obiger Angabe als Zwischenprodukte erhalten. Der Schmp. des  $\alpha$ -Nitrils (nicht vollständig gereinigt) lag bei 43—47°, jener des  $\beta$ -Nitrils bei 31°.

$\alpha$ - und  $\beta$ -Hydrindencarbonsäureamid, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>-CONH<sub>2</sub>

Das  $\alpha$ -Carbonsäureamid wurde ganz nach den Angaben von H. MEYER<sup>15</sup> hergestellt, indem ungefähr 0'5 g  $\alpha$ -Carbonsäure verrieben und im Röhrchen mit einer mehrfachen Menge von Thionylchlorid bis zum Auflösen erwärmt, darauf das überschüssige Reagens verflüchtigt wurde. Das syrupöse Säurechlorid wurde mit Benzol in ein Schälchen gespült und in einen Exsiccator mit festem Ätzkali und Paraffin gestellt. Das Chlorid wurde ohne Reinigung nach GATTERMANN mit Ammoniumcarbonat verrieben und auf dem Wasserbad erwärmt, das erhaltene Amid aus Wasser und Benzol umkristallisiert.

$\alpha$ -Hydrindencarbonsäureamid kristallisiert in Nadeln, die unter dem Mikroskop aus Plättchen zusammengesetzt erscheinen,

<sup>15</sup> Mh. Chem. 22 (1901) 111.

ist in Benzol leicht, in Wasser schwer löslich, der Schmp. liegt bei 171'5°.

3'897 mg Sbst.: CO<sub>2</sub> 4'834 n/10, H<sub>2</sub>O 2'672 n/10. — 5'134 mg Sbst.: 0'409 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (710 mm, 20°).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ON. Ber. C 74'49, H 6'88, N 8'69.

Gef. „ 74'43, „ 6'91, „ 8'67.

Das Amid der β-Hydrindencarbonsäure haben schon J. v. BRAUN, G. KIRSCHBAUM und H. SCHUMANN<sup>16</sup> und später W. BORSCHE und G. JOHN<sup>17</sup> in der Hand gehabt. Zur neuerlichen Herstellung wurde von β-Hydrindencarbonsäurenitril ausgegangen, das nach dem Verfahren von BR. RADZISCEWSKI<sup>18</sup> in das Amid übergeführt wurde. 0'6 g Nitril wurden mit 40 cm<sup>3</sup> 3<sup>o</sup>/<sub>10</sub>iger Wasserstoffsperoxydlösung und 10 cm<sup>3</sup> n/1 Kalilauge 2 Stunden im Wasserbad auf 40—70° erwärmt. Das nach dem Abkühlen auskristallisierende Amid zeigte beim Umkristallisieren aus Wasser noch einen Gehalt an Nitril, der durch neuerliche Anwendung von Wasserstoffsperoxyd vollständig in das Amid verwandelt wurde. Zur Reinigung wurde dann aus Wasser und Benzol umkristallisiert.

Das β-Carbonsäureamid wurde schließlich in Form seiden-glänzender Nadelchen erhalten, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer löslich in Wasser, Schmp. 143'5° (um einige Grade höher als nach den bisherigen Angaben).

4'222 mg Sbst.: CO<sub>2</sub> 5'242 n/10, H<sub>2</sub>O 2'866 n. 10. — 4'873 mg Sbst.: 0'389 cm<sup>3</sup> N (711 mm, 21°).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ON. Ber. C 74'49, H 6'88, N 8'69.

Gef. „ 74'49, „ 6'84, „ 8'66.

<sup>16</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 53 (1920) 1160.

<sup>17</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 57 (1924) 658.

<sup>18</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 18 (1885) 355.