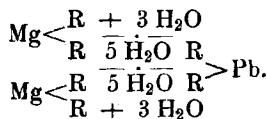


Die Structur dieser Salze muss die folgende sein

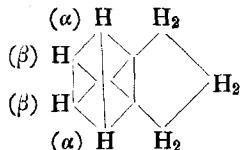


Somit wird die Theorie der chemischen Formen schon in ihren Voraussagungen gerechtfertigt, sowohl in der Reihe der Hydrate einfacher Halogenverbindungen als auch solcher der Doppelverbindungen.

Kasan, 5. Juni 1893.

**294. A. Spilker: Zur Kenntniss des Indens und Hydrindens.**  
(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In der Mittheilung von G. Kraemer und A. Spilker (diese Beiträge 23, 3280) ist schon das durch Behandlung mit Natrium in alkoholischer Lösung aus dem Inden erhaltene Reductionsproduct, das Hydrinden, beschrieben worden und zugleich erwähnt, dass dieses letztere sich gegen Schwefelsäure wie ein methylirtes Benzol verhält, d. h. durch dieselbe leicht und ohne Verharzung in eine Sulfosäure übergeführt wird. Bei der weiteren Untersuchung, die ich übernommen hatte, ergab sich, dass hierbei zwei isomere Säuren entstehen, deren Salze und Sulfamide sich durch Löslichkeit und Schmelzpunkt unterscheiden. Ein Blick auf das nebenstehende Formelbild zeigt, dass zwei, aber



auch nur zwei Monosulfosäuren entstehen können, die ich einstweilen als  $\alpha$  und  $\beta$  bezeichnen will.

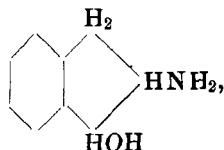
Einen bestimmten Beweis für die Stellung der Sulfosäuregruppe in den beiden Sulfosäuren gelang es mir bis jetzt nicht, mit Sicherheit zu erbringen, doch glaube ich Grund zu der Annahme zu haben, dass die Sulfogruppe in der Säure, deren Sulfamid bei  $134^{\circ}$  schmilzt, die in dem Formelbild mit  $\beta$  bezeichnete Stelle einnimmt.

In der oben angeführten Mittheilung war auch ein Körper beschrieben, der aus dem als Hydrindendibromid zu bezeichnenden Additionsproduct von Inden und Brom durch Kochen mit Wasser er-

halten war, damals Indenoxybromid genannt, das wohl richtiger als Hydrindenoxybromid bezeichnete würde<sup>1)</sup>.

Die seiner Zeit für denselben erhaltenen Analysenzahlen waren nicht eben befriedigend, es wurden daher grössere Mengen des Präparates hergestellt, völlig gereinigt und analysirt. Die jetzt erhaltenen Zahlen stimmen scharf auf die angegebene Formel C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>BrO, so dass kein Zweifel an der Richtigkeit derselben mehr vorliegt.

Auch die entsprechenden beiden Chlorkörper wurden in analoger Weise dargestellt. In dem Oxybromid und Chlorid ist das Halogenatom sehr reaktionstüchtig. Aetznatron, ja schon Soda bewirken seinen Austritt selbst in der Kälte, doch entstehen hierbei wesentlich harzige Producte. Durch Natriumalkoholat wird Halogen ziemlich glatt gegen OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ausgetauscht, mit Ammoniak entstehen leicht und glatt zwei Basen und zwar eine Aminbase der Formel



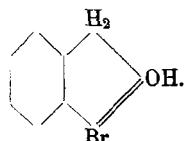
das Hydrindenoxyamin, die stärker basische Eigenschaften besitzt als Ammoniak, und eine Imidbase, Dihydrindenoxyamin, (C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>NH, die schwächer als Ammoniak ist und sich dadurch leicht abtrennen lässt. Die Imidbase giebt ein prächtig krystallisirendes Acetyl- und ein amorphes Nitrosoderivat.

### Experimenteller Theil.

#### $\beta$ -Hydrindensulfosäure.

50 g Hydrinden, dargestellt aus Inden durch Reduction mit Natrium<sup>2)</sup>, werden mit 100 g reiner concentrirter Schwefelsäure nach und nach gemischt und unter Vermeidung jeglicher Erwärmung geschüttelt, bis völlige Lösung eingetreten ist. Durch vorsichtiges Eintragen der

<sup>1)</sup> Es erscheint zweckmässig, alle die Abkömmlinge des Indens, bei denen die doppelte Bindung im Fünferring gelöst ist, als Hydrindenderivate zu bezeichnen. Danach würde das Additionsproduct von Inden und Brom »Hydrindendibromid«, der daraus entstehende oben bezeichnete Oxykörper »Hydrindenoxybromid«, zu nennen sein, während einem »Indenoxybromid« etwa folgende Formel zukäme:



<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 3281 u. f.

Lösung in 25 ccm gekühltes Wasser entstehen zwei Schichten, eine untere Schwefelsäureschicht, die nach einiger Ruhe entfernt wird, und eine obere Schicht, bestehend aus Sulfosäure, die nach dem Verdünnen mit 15 pCt. ihres Gewichtes Wasser zu einem Krystallbrei erstarrt. Durch scharfes Absaugen, Umkrystallisiren aus 20 prozentiger Schwefelsäure und Abpressen auf Thonplatten lässt sich die Sulfosäure reinigen. Sie enthält Krystallwasser und schmilzt bei etwa 92°. Ihr Natronsalz, das auch aus der rohen Sulfosäure durch Entfernen der anhaftenden Schwefelsäure mit Barytwasser und Sättigen mit Soda rein erhalten werden kann, krystallisiert aus der eingedampften Lösung in festen, prächtig ausgebildeten Säulen. Es erfordert 7 Th. Wasser von 15° zur Lösung und enthält 4 Mol. Krystallwasser, von denen schon 3 beim Liegen an trockener Luft, das vierte bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 100° schnell entweicht. 0.2340 g gaben 0.1780 g bei 100° trocknes Salz, entsprechend 24.0 pCt. Wasser. Die Formel  $C_9H_9SO_3Ca + 4 H_2O$  erfordert 24.65 pCt. Wasser.

Eine Natriumbestimmung in dem wasserfreien Salz ergab 10.10 pCt. Natrium während der Formel  $C_9H_9SO_3Na$  10.45 pCt. Natrium entsprechen.

Die Baryt- und Kalksalze lösen sich leicht in Wasser und krystallisieren ziemlich gut. Das Barytsalz erfordert 20 Th. Wasser von — 15° zur Lösung.

Aus dem Natriumsalz entsteht durch Behandlung mit Phosphor-pentachlorid ein Sulfochlorid, das aus Aether in derben, farblosen, glasglänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 45° erhalten werden kann. Mit wässrigem Ammoniak setzt sich dasselbe leicht und glatt in ein Sulfamid um. Letzteres ist in absolutem Alkohol leicht löslich, schwerer in verdünntem Alkohol je nach dem Wassergehalt desselben und ziemlich schwer in heissem Wasser, aus dem es sich am besten umkrystallisiren lässt. Nach zweimaliger Krystallisation, wobei geringe harzige und ölige Verunreinigungen durch Filtration zu entfernen sind, ist es in der Regel analysenrein und schmilzt dann bei 134 — 134.5° uncorr. (= 135.5 — 136° corr.) Es bildet lange, schmale, atlasglänzende Blättchen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_9SO_2NH_2$ .

Procente: C 54.82, H 5.59, N 7.11.

Gef. » » 55.00, 55.00, » 5.56, 5.72, » 7.46.

Versuche, durch Oxydation dieses Sulfamides zu einem Sulfamid der Phtalsäure zu gelangen, um so die Stellung der Sulfosäuregruppe zu bestimmen, führten bis jetzt nicht zum Ziele.

#### $\alpha$ -Hydrindensulfosäure.

Ausser der soeben beschriebenen  $\beta$ -Sulfosäure bildet sich beim Lösen des Hydrindens in Schwefelsäure noch eine zweite Sulfosäure, die wir mit  $\alpha$  bezeichnen wollen und deren Menge mit der Tempe-

ratur, bei der die Sulfonirung ausgeführt wird, schwankt. Sie selbst, wie auch ihre Salze und ihr Sulfamid sind in Wasser bedeutend leichter löslich als die entsprechenden Verbindungen der  $\beta$ -Säure und lassen sich deshalb von ihr kaum trennen. Am leichtesten gelingt dieses noch mit dem Sulfamid auf folgendem Wege: Die Mutterlauge, welche bei der vorstehend beschriebenen Darstellung der  $\beta$ -Sulfosäure erhalten ist, wird in Wasser gelöst, durch Baryt von Schwefelsäure befreit, dann mit Soda genau gesättigt und bis zur Salzhaut eingedampft. Nach dem Erkalten scheiden sich noch erhebliche Mengen  $\beta$ -hydrindensulfosaures Natron aus, die entfernt werden. Die verbleibende Mutterlauge wird zur staubigen Trockne gebracht, mit überschüssigem Phosphorpentachlorid behandelt, durch Auswaschen mit Wasser das entstandene Sulfochlorid von den Phosphorverbindungen befreit und dieses vorsichtig in überschüssiges concentrirtes wässriges Ammoniak eingetragen. Ist Umsetzung erfolgt, so wird soviel Wasser hinzugefügt, dass beim Aufkochen nur noch wenig ungelöst bleibt. Aus der erkalteten und dann filtrirten Flüssigkeit lässt sich durch mehrfaches Ausschütteln mit Aether das  $\alpha$ -Hydrindensulfamid aussieben. Es hinterbleibt beim Abdestilliren des Aethers als weisse Masse und bildet nach dem Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser weisse, warzenförmige Krystallaggregate, die bei 91—92° uncorr. (= 91.5—92.5° corr.) schmelzen.

Analyse: Ber. Proc.: C 54.82, H 5.59, S 16.24, N 7.11.  
Gef. » » 54.67, 55.06, » 5.78, 5.63, » 16.71, » 7.27.

#### Hydrindenoxybromid.

Nach der schon früher gegebenen Vorschrift wurden einige hundert Gramm Hydrindenoxybromid dargestellt, nach einmaliger Krystallisation aus Wasser noch einmal aus Benzol umkrystallisiert und endlich in Benzol gelöst und mit Ligroin ausgefällt. Sein Schmelzpunkt hatte sich durch die letzte Operation nicht mehr verändert.

Analyse: Ber. Procente: C 50.70, H 4.22.  
Gef. » » 50.45, » 4.51.

#### Hydrindendichlorid und Hydrindenoxychlorid.

Ebenso leicht wie Brom nimmt das Inden 2 Atome Chlor auf. Das entstehende Dichlorid ist flüssig und konnte selbst bei Anwendung starker Kältemischungen nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Es wird erhalten durch Einleiten der berechneten Menge trockenen Chlors in eine unter 0° abgekühlte Mischung von Inden mit seinem doppelten Gewicht trocknen Aethers. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt ein farbloses Oel, das beim Erhitzen sowohl als auch beim Zusammentreffen mit Wasser Chlorwasserstoff abspaltet. In letzterem Falle entsteht die dem Hydrindenoxybromid

entsprechende Chlorverbindung, die wie die erstere in bester Ausbeute erhalten wird, wenn man das Dichlorid mit seiner 100-fachen Menge 20 prozentigen Alkohols anhaltend kocht. Beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit krystallisiert das Oxychlorid in weissen, seideglänzenden Nadeln. Durch Umkrystallisiren aus Benzol, in dem es sich leicht löst, wird es analysenrein erhalten. Es schmilzt alsdann bei 128—129° (corr.).

Analyse: Ber. für  $C_9H_9ClO$ .

|                      |               |           |
|----------------------|---------------|-----------|
| Procente: C 64.10,   | H 5.34,       | Cl 21.07. |
| Gef. » 64.00, 63.45, | » 5.68, 5.38, | » 21.06.  |

#### Hydrindenoxyamin und Dihydrindedioxyamin.

Der Austausch des Bromatoms im Oxybromid gegen den Ammoniakrest erfolgt leicht und quantitativ schon in der Kälte.

Zur Darstellung der Basen werden 50 g Hydrindenoxybromid der Einwirkung eines Gemisches von 100 g Ammoniakwasser mit 15 pCt. Ammoniak und 100 g Alkohol unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur überlassen. Nach etwa zwei Tagen ist die Reaction beendet. Der Alkohol und das überschüssige Ammoniak werden alsdann durch vorsichtiges Abdunsten bis fast zur Trockne entfernt und der Rückstand mit kaltem Wasser sorgfältig verrieben und ausgezogen. In Lösung geht das Bromhydrat der entstandenen Aminbase, das nach dem Eindampfen der Lösung in gelblich-weissen, zu grossen Warzen vereinigten Krystallen schon sogleich fast rein erhalten wird, ungelöst bleibt die freie Imidbase mit etwas Harz und unverändertes Ausgangsmaterial, von dem sie durch Ausziehen mit verdünnter Säure und Fällen mit Soda getrennt wird. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol werden breite, büschelig vereinte weisse Nadeln oder lange, schmale Blättchen erhalten, die bei 186° uncorr. (188.5 corr.) schmelzen. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Benzol, Aether, sehr schwer in Wasser. Durch Ammoniak wird die Base aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt, mit Kohlensäure gibt sie unter gewöhnlichen Verhältnissen kein Salz. Ihr Chlorhydrat, Bromhydrat, Nitrat und Sulfat sind leicht löslich in Wasser.

Analyse: Ber. für  $(C_9H_9O)_2NH$ .

|                                    |
|------------------------------------|
| Procente: C 76.87, H 6.76, N 4.89. |
| Gef. » 76.51, » 7.09, » 5.21.      |

Mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt giebt das Dihydrindedioxyamin ein Acetyl-derivat, das beim Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure in wasserhellen, harten, kubischen Krystallen erhalten wird und bei 220° schmilzt. In Wasser ist es fast unlöslich, in Alkohol schwer löslich.

In wässriger salzsaurer Lösung vereinigt sich das Diamin mit der berechneten Menge salpetriger Säure zu einem Nitrosoderivat,

das sich als gelbliche, feste, indifferenten Masse ausscheidet und auf keine Weise in krystallinischen Zustand überzuführen war. Zur Reinigung wurde es in Aether aufgenommen, die Lösung mit Wasser ausgeschüttelt, der Aether verdunstet und der Rückstand bei 100° getrocknet. Eine Stickstoffbestimmung ergab alsdann 9.34 pCt., während die Formel  $(C_9H_8O)_2N \cdot NO$  9.03 pCt. Stickstoff erfordert. Das Nitrosoderivat ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, aus der letzteren Lösung fällt es auf Zusatz von Petrolbenzin amorph aus.

Aus dem Bromhydrat des Hydrindenoxymamins, das wie oben beschrieben erhalten wird, fallen ätzende Alkalien in concentrirter Lösung und grossem Ueberschuss die freie Base in Form eines krystallinischen Niederschlages. Zu ihrer Gewinnung im reinen Zustande wird sie dieser Flüssigkeit durch mehrfaches Ausschütteln mit Aether entzogen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit festem Kali krystallisiert sie beim Verdunsten des Aethers unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Kohlensäure in Form weisser Blättchen, die bei 132—133° uncorr. schmelzen. Ihre Verbrennung ergab:

Analyse: Ber. für  $C_9H_8(OH)NH_2$ .

Procente: C 72.48, H 7.88.

Gef.     »     » 72.04,     » 7.81.

Die Base wird aus ihren Salzen durch Ammoniak nicht in Freiheit gesetzt und zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an. Sie ist in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich, schwerer in Benzol und Aether. Aus ihrer wässrigen Lösung wird sie durch Zusatz von concentrirter Natron- oder Kalilauge gefällt. Ihre Salze sind ziemlich leicht löslich und krystallisiren gut. Das Chlorhydrat fällt aus der ätherischen Lösung der Base durch gasförmige Salzsäure in Form atlasglänzender Blättchen. In gleicher Weise fällt es aus der concentrirten wässrigen Lösung der Base auf Zusatz von concentrirter Salzsäure. Nach dem Trocknen über Aetzkali ergab die Analyse:

Ber. Procente: C 58.22, H 6.47, N 7.54, Cl 19.14.

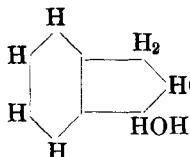
Gef.     »     » 57.91,     » 6.53,     » 7.95,     » 18.64, 19.03.

Aus der Aminbase wird durch salpetrige Säure der Ammoniakrest leicht und in glatter Reaction entfernt und durch Hydroxyl ersetzt.

8 g des rohen Bromhydrates der Base wurden in abgekühlter dünner wässriger Lösung mit einer Lösung von 2.5 g Natriumnitrit gemischt und Salzsäure im Ueberschuss hinzugefügt. Schon in der Kälte begann die Stickstoffentwicklung; durch gelindes Erwärmen

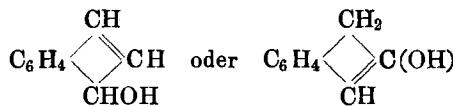
wurde sie zu Ende geführt, wobei sich nur geringe Mengen ölig-harziger Nebenproducte ausschieden. Der erkalteten und filtrirten Flüssigkeit wurde der entstandene Körper — das Hydrindenglycoll,

dem die Formel



zukommen wird, durch mehr-

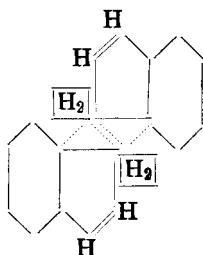
faches Ausschütteln mit Aether entzogen, nach dessen Abdestilliren ein farbloser Syrup erhalten wurde, der über Schwefelsäure zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrte. In Wasser, Alkohol und Aether ist dieselbe sehr leicht löslich, aus Benzol, in dem sie schwer löslich ist, lässt sie sich leicht umkristallisiren und schmilzt dann bei etwa 120°. In Natronlauge ist das Glycoll schwerer löslich als in Wasser, wird sogar aus wässriger Lösung durch concentrirte Natronlauge ausgeschieden, einer alkalischen Lösung wird es durch Aether entzogen, zeigt demnach keine Phenoleigenschaften. Der Ring ohne doppelte Bindungen verhält sich also auch hier, wie in allen ähnlichen Fällen, wie eine offene Seitenkette. Interessant würde es sein, in dieser Hinsicht dieses Glycoll mit einem Körper zu vergleichen, der daraus durch Wasserabspaltung entstehen würde und dem die Formel



zukäme. Derselbe wird voraussichtlich aus dem Glycoll oder aus dem Hydrindenoxybromid nicht schwer zu erhalten sein. Zu einer eingehenden Untersuchung ist es bis jetzt noch nicht gekommen.

Zum Schluss sei noch eine Umwandlung erwähnt, die das Inden beim Erhitzen auf Rothgluth erleidet. Zwei Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass Indendämpfe in langsamem Strome durch ein zum Glühen erhitztes Eisenrohr von etwa 2 m Länge geleitet wurden. In den vorgelegten Condensationsapparaten schied sich ausser unverändertem Inden ein Körper ab, der nach dem Abdestilliren des ersten aus siedendem XyloL umkristallisiert und dann sublimirt wurde.

Durch seinen Schmelzpunkt, durch seine Schwerlöslichkeit und die Ueberführung in das charakteristische Chinon wurde er als Chrysen erkannt, während das bei der Ueberhitzung gebildete Gas, wie eine Verbrennung desselben zeigte, fast nur aus Wasserstoff bestand. Durch das nebenstehende Formelbild ist die Bildung aus zwei Molekülen Inden leicht zu übersehen.



Da aus 100 g Inden 75 g unverändert zurückgewonnen und 15 g Chrysen erhalten wurden, ist die Reaction, unter Berücksichtigung der unvermeidlichen Verluste in dem verhältnissmässig grossen Apparat, als eine ziemlich glatte zu bezeichnen. Jedenfalls gibt sie noch bessere Ausbeuten als die Synthese des Chrysens aus Cumaron und Naphtalin, von der in einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> die Rede war.

Erkner, Theerproductenfabrik, Juni 1893.

**295. W. v. Miller und J. Plöchl: Ueber Amidoxylsäuren.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 16. Juni.)

Die Synthese von Amidosäuren bietet bekanntlich keine besonderen Schwierigkeiten, da man oft gleichzeitig mehrere zum Ziele führende Wege einschlagen kann. In erster Linie hat sich die Strecker'sche Alaninreaction zur Darstellung von  $\alpha$ -Amidosäuren einer ausgedehnten Anwendung fähig gezeigt, sofern alle Aldehyd-ammoniakderivate der aliphatischen wie aromatischen Reihe durch Einwirkung von Blausäure sich in die entsprechenden Amido- bzw. Imidonitrile verwandeln lassen, deren Cyangruppen durch Hydrolyse nach bekannten Methoden in Carboxyl übergeführt werden. Eine glückliche Modification der Strecker'schen Reaction durch Tiemann<sup>2)</sup> hat diese Methode nicht blos, was Ausbeute anlangt, sondern auch hinsichtlich der ungeahnten Verallgemeinerung zu einer der fruchtbarsten auf synthetischem Gebiete gestaltet, denn mit Hülfe derselben lassen sich sowohl die gewöhnlichen Glycine aus den Cyanhydrinen von Aldehyden und Ketonen als auch alkylsubstituirte Amidosäuren gewinnen.

In letzterer Beziehung verdient aber auch wohl das jüngst von uns angegebene Verfahren Beachtung<sup>3)</sup>, sofern hierbei unter Umgehung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 84.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 13, 381.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 2023.