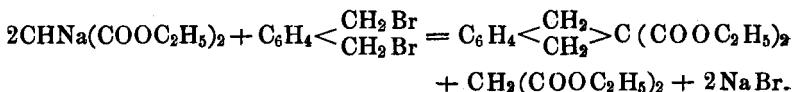


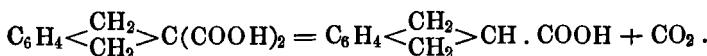
434. W. H. Perkin jun. und G. Révay: Synthese des Indens und des Hydrindens.

[Vorläufige Mittheilung a. d. chem. Laborat. d. Owens College, Manchester.]
(Eingeg. am 9. August.)

Vor einigen Jahren haben v. Baeyer und der Eine von uns¹⁾ gezeigt, dass Hydrindenderivate²⁾ durch die Einwirkung von *o*-Xylyen-dibromid auf Natriummalonsäureäther synthetisch dargestellt werden können.

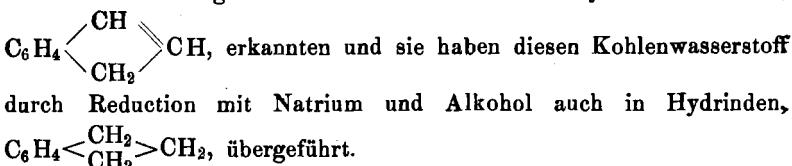


Bei der Verseifung des Rohproductes der Reaction erhält man die Hydrindendicarbonsäure, welche beim Erhitzen auf 200° oder bei der Destillation quantitativ in Kohlensäure und die bei 130° schmelzende Hydrindenmonocarbonsäure zerfällt.

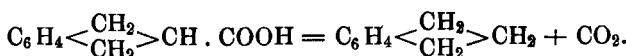


Seit dieser ersten Synthese von Hydrindenderivaten sind von verschiedenen Seiten eine grosse Anzahl sowohl von Hydrinden- wie auch Indenderivaten erhalten worden. Die entsprechenden Kohlenwasserstoffe sind aber bis jetzt nicht synthetisch dargestellt worden.

Vor einiger Zeit haben indessen Krämer und Spilker³⁾ bei ihren interessanten Versuchen über einige Bestandtheile des Steinkohlentheers einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, C₉H₈, aus der Fraction 176—182° isolirt, welchen sie zufolge seiner Eigenschaften, besonders aber wegen seines Verhaltens bei der Oxydation als Inden,



Im Laufe einer ausgedehnten Untersuchung der Hydrindencarbonsäure und ihrer Derivate schien es uns von besonderem Interesse, zu versuchen, Kohlensäure aus dieser Säure abzuspalten, um auf diesem Wege Hydrinden synthetisch darzustellen.



¹⁾ Diese Berichte 17, 125.

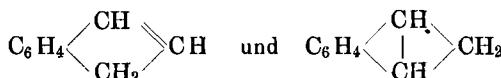
²⁾ Früher Hydrindonaphthenderivate genannt.

³⁾ Diese Berichte 23, 3276.

Wir destillirten daher das Baryumsalz dieser Säure sowohl allein, wie auch bei Gegenwart von Natriummethylat¹⁾ und erhielten in beiden Fällen ansehnliche Mengen eines Kohlenwasserstoffes, der sich aber als Inden und nicht als Hydrinden erwies: es erfolgte also bei der Zersetzung Verlust an Wasserstoff. Das von uns dargestellte Inden ist in den meisten Eigenschaften identisch mit dem Kohlenwasserstoff, welchen Krämer und Spilker aus Steinkohlentheeröl isolirten; beide Präparate sieden bei 180°; beide geben mit Schwefelsäure ein rothbraunes Harz, das sogenannte Parainden, und beide werden bei der Reduction in dasselbe Hydrinden übergeführt.

Bei einem sorgfältigen Vergleich der beiden Substanzen²⁾ haben sich jedoch nicht unerhebliche Differenzen im specifischen Gewicht, Brechungsvermögen und in der magnetischen Drehung gezeigt, welche vielleicht von der Gegenwart kleiner Verunreinigungen herrühren; vorläufig bleibt also die Frage, ob diese Substanzen wirklich identisch sind, noch unentschieden.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass zwei isomere Indene von den Formeln:



für die Substanzen verschiedenen Ursprungs gültig sein können, welche beide bei der Reduction dasselbe Hydrinden liefern würden.

Jedenfalls ist es interessant, dass das Hydrinden, welches aus dem synthetischen Inden durch Reduction mit Natrium und Alkohol entsteht, mit dem Hydrinden aus Kohlentheeröl-Inden in jeder Beziehung identisch ist.

Bei der weiteren Untersuchung der Hydrindenmono- und -dicarbonsäuren ist eine Anzahl neuer Derivate dieser Säuren dargestellt worden, welche hier nur kurz erwähnt werden sollen.

Der Methyläther der Hydrindencarbonsäure, $\text{C}_9\text{H}_9\text{COOCH}_3$, aus der Säure mittels Methylalkohol und Salzsäure dargestellt, ist ein farbloses Oel, welches unter 60 mm Druck bei 170° siedet und beim längeren Stehen zu tafelförmigen Krystallen erstarrt.

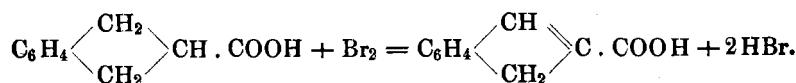
Das Chlorid der Hydrindencarbonsäure, $\text{C}_9\text{H}_9\text{COCl}$, ist durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure in grösseren Quantitäten dargestellt worden; es siedet unter 100 mm Druck bei 180° und erstarrt beim Abkühlen vollständig zu grossen farblosen Krystallen, die bei etwa 38° schmelzen. Beim Zusammen-

¹⁾ Mai, diese Berichte 22, 2133.

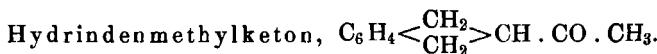
²⁾ Hr. Spilker hatte die Freundlichkeit, uns Präparate von Inden und Hydrinden zu übersenden, wofür wir ihm zu grossem Danke verpflichtet sind.

reiben mit Ammoncarbonat entsteht aus diesem Chlorid Hydrinden-carbonsäureamid, $C_9H_9CONH_2$, welches aus Methylalkohol in glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 178^0 krystallisiert; das entsprechende Anilid, $C_9H_9CO.NH.C_6H_5$, schmilzt bei 182^0 .

Tetrabromhydrindenkarbonsäure, $C_9H_9Br_4COOH$, entsteht bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf Hydrindenkarbonsäure; sie krystallisiert aus Essigsäure in Nadeln, die bei $248-250^0$ schmelzen. Lässt man Brom auf die Lösung der Säure in Chloroform bei 100^0 einwirken, so verläuft die Reaction in ganz anderer Weise, indem unter Abspaltung vom Bromwasserstoffsäure die Indencarbonsäure entsteht:



Diese interessante Säure krystallisiert aus Essigsäure in Nadeln, die bei 220^0 erweichen und bei etwa 230^0 schmelzen. Das Silbersalz, $C_{10}H_7O_2Ag$, aus dem Ammonsalz dargestellt, ist ein reiner flockiger Niederschlag.



Lässt man Zinkmethyl auf die Lösung des Hydrindenkarbonsäurechlorids in Aether einwirken, so tritt langsam Umsetzung ein; die Einwirkung ist aber erst nach mehrtägigem Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende. Beim Behandeln des Productes mit Wasser erhält man das Hydrindenmethylketon als ein farbloses Oel, welches bei $180-185^0$ (70 mm) siedet. Das Oxim, $C_9H_9C(NOH) \cdot CH_3$, krystallisiert aus Methylalkohol in grossen glänzenden Prismen, die bei 127^0 schmelzen.

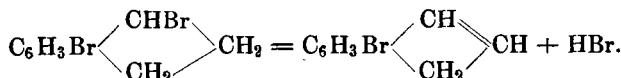
Hydrindenmethylcarbinol, $C_9H_9CH(OH) \cdot CH_3$, aus dem Keton durch Reduction mit Natrium und Alkohol erhalten, schmilzt bei 45^0 und siedet bei $185-190^0$ (80 mm); beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das bei $188-190^0$ (70 mm) siedende Acetat, $C_9H_9 \cdot CH(O_2C_2H_3O) \cdot CH_3$.

Das Hydrindenäthylketon, $C_6H_4\left\langle\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array}\right\rangle CH \cdot CO \cdot C_2H_5$, wird leicht aus dem Hydrindenkarbonsäurechlorid durch Einwirkung von Zinkäthyl erhalten. Es schmilzt bei 28^0 und siedet bei $188-190^0$ (80 mm). Das Oxim, $C_9H_9 \cdot C(NOH) \cdot C_2H_5$, schmilzt bei 105^0 .

Hydrindenäthylcarbinol, $C_9H_9 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$, aus dem Keton durch Behandlung mit Natrium und Alkohol dargestellt, siedet bei 192^0 (80 mm) und krystallisiert aus Alkohol in prachtvollen farblosen Nadeln, die bei 63^0 schmelzen; beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das bei 210^0 (80 mm) siedende Acetat, $C_9H_9 \cdot CH(O_2C_2H_3O) \cdot C_2H_5$.

Hydrindenphenylketon, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Bei Gegenwart von Aluminiumchlorid reagiert das Chlorid der Hydrinden-carbonsäure leicht mit Benzol unter Bildung von Hydrindenphenylketon, welches aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 107° krystallisiert.

Einwirkung von Brom auf Hydrinden. Brom wirkt sehr leicht auf die Lösung des Hydrindens in Chloroform unter Bildung von Dibromhydrinden, $C_9H_8Br_2 = C_6H_3Br < \begin{smallmatrix} CHBr \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH_2$ (?), welches unter 50 mm Druck bei 180—185° siedet. Destillirt man das Rohproduct dagegen bei gewöhnlichem Druck, so entweicht Bromwasserstoffsäure und es entsteht Monobrominden, C_9H_7Br , welches bei 242—244° siedet.



Bei der Oxydation des Monobromindens mit Salpetersäure wird eine bei 162—164° schmelzende Monobromphthalsäure, $C_6H_3Br(COOH)_2$, gebildet, deren Anhydrid bei 106° schmilzt. Diese Säure ist jedenfalls identisch mit (α)-Bromphthalsäure ($COOH : COOH : Br = 1 : 2 : 4$), welche Nourrison¹⁾ durch Oxydation von β -Brom-*o*-toluylsäure mit alkalischer Chamäleonlösung erhielt.

435. F. W. Semmler: Ueber Citronellal (Citronellon).

(Eingegangen am 31. Juli.)

In einer früheren Abhandlung²⁾ wies ich zuerst nach, dass das Citronellal (Citronellon) kein Keton, sondern ein Aldehyd ist, indem es gelang, die Citronellasäure, $C_{10}H_{18}O_2$, durch Einwirkung von Silberoxyd auf $C_{10}H_{18}O$ zu erhalten. Ferner ergaben mir die physikalischen Constanten, dass der Citronellaaldehyd zu den olefinischen Campherarten gehört, also ein Derivat der Fettreihe ist. Das Vorkommen des Citronellals ist ein in den ätherischen Oelen sehr verbreitet; so isolirten dasselbe z. B. die HH. Schimmel & Co. aus dem Oel von *Eucalyptus maculata* var. *citriodora*³⁾; Cremers⁴⁾ untersuchte dieses Citronellal und bestätigte meine Resultate.

¹⁾ Diese Berichte 20, 1017. ²⁾ Diese Berichte 24, 209.

³⁾ Vergl. Berichte von Schimmel & Co., Leipzig.

⁴⁾ Diese Berichte 25, Ref. 644 u. Chem. Centralblatt 1892, Bd. II. S. 50.