

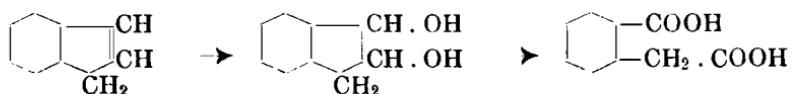
4. Fr. Heusler und Heinr. Schieffer:

Ueber die Darstellung von Homophthalsäure und von β -Hydrindon aus dem Inden des Steinkohlentheers.

(Eingeg. am 2. Januar; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Die folgenden Versuche sind das erste Glied einer Versuchsreihe, welche sich die Aufgabe gestellt hatte, die im Schwerbenzol in reichlicher Menge enthaltenen, von Krämer und Spilker¹⁾ aufgefundenen Substanzen, das Inden und das Cumaron, einem eingehenden Studium zu unterziehen. Da äussere Gründe die weitere Durchführung der Arbeit erschweren und die Studien Liebermann's und seiner Schüler neuerdings die Indengruppe in den Vordergrund des Interesses rücken, so theilen wir unsere Resultate an dieser Stelle mit, obschon dieselben noch nicht so abgerundet sind, wie wir es wünschen möchten.

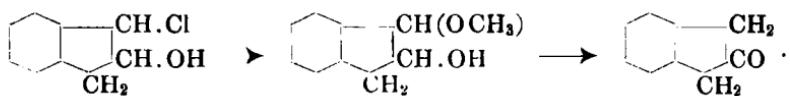
Das nach dem Pikrinsäureverfahren aus dem Steinkohlentheeröl abgeschiedene Cumaron lieferte dem Einen von uns u. A. ein Oxydationsproduct, welches sich bei der Analyse als Hydrindenglykol erwies und aus dem dem Cumaron stets beigemengten Inden entstanden war. Während dieser Körper aus indenhaltigen Theerfraktionen in grösserer Menge nicht mit Vortheil dargestellt werden konnte, bietet hingegen die Behandlung dieser Fractionen mit einem Ueberschuss an Permanganat eine bequeme Darstellungsmethode der Homophthalsäure:



Die ursprünglich beabsichtigte Untersuchung der Oxydationsprodukte des Cumarons ist noch nicht durchgeführt worden, weil ein Derivat des Indens unser Interesse zunächst in Anspruch nahm. Es ist dies das β -Hydrindon, welches entsteht,

1. wenn man Hydrindenglykol mit verdünnter Schwefelsäure kocht,

2. wenn man das nach Krämer und Spilker dargestellte Hydrinden-Oxybromid oder -Oxychlorid successive mit Natriummethylat und verdünnter Schwefelsäure behandelt:



Es ist bemerkenswerth, dass in beiden Fällen das symmetrische β - und nicht das unsymmetrische α -Hydrindon entsteht.

¹⁾ Diese Berichte 23, 78, 3276.

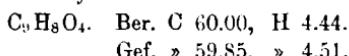
Das β -Hydrindon ist als Homologes des Acetons ein sehr condensationsfähiger Körper; die Wasserstoffatome beider Methylengruppen lassen sich durch die Isonitrosogruppe ersetzen.

Experimenteller Theil.

1. Darstellung von Homophtalsäure aus Inden.

Zu einer mit Hülfe des — für diesen Zweck sehr empfehlenswerthen — Schulze'schen Rührers hergestellten Emulsion einer indenreichen Steinkohlentheerfraction mit Wasser setzt man 6-procentige Kaliumpermanganatlösung so lange zu, als dieselbe noch entfärbt wird. Bei Anwendung von 60 ccm dieser Fraction dauerte die Operation, bei welcher die Flüssigkeit sich auf 40° erwärmt, 3 Stunden. Zu der über Nacht entfärbten Reactionsmasse wurde unter Umrühren noch etwas Permanganat zugesetzt, sodass im Ganzen 200 g dieses Reagens verbraucht wurden, der Ueberschuss durch Einröhren von Alkohol zersetzt und sodann von dem ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirt. Um den letzteren auswaschen zu können, wurden demselben zunächst durch Destillation mit Dampf die anhaftenden Kohlenwasserstoffe entzogen. Die vereinigten Filtrate werden eingedampft, zur Entfernung etwa noch vorhandenen Hydrindenglykols mit Chloroform ausgeschüttelt und sodann mit verdünnter Schwefelsäure schwach mineralsauer gemacht. Man schüttelt nunmehr zur Entfernung färbernder und riechender Substanzen mit Benzol aus, in welchem die Homophtalsäure fast unlöslich ist. Sodann entzieht man der wässrigen Lösung die in Wasser sehr leicht lösliche Homophtalsäure durch mehrstündige Extraction mit Aether in einem continuirlich arbeitenden Extractionsapparat.

Die beim Verdampfen des Aethers hinterbleibende rohe Homophtalsäure (exsiccatortrocken 16.5 g) wird aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkristallisiert (10.5 g) und schmilzt unter Wasserabspaltung bei 175°. Ein aus Benzol umkristallisiertes Präparat diente zur Analyse:

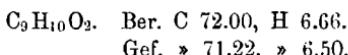


Das Verfabren von Graebe und Trümpy¹⁾, welche die durch Oxydation von Naphtalin mit Permanganat entstehende Phtalonsäure mit Jodwasserstoffsäure zu Homophtalsäure reduciren, wurde publizirt, während wir mit der Ausarbeitung unseres Verfahrens beschäftigt waren. Wir haben beide Verfahren nicht verglichen, glauben aber, dass die Darstellung der Homophtalsäure aus Inden nicht nur einfacher, sondern auch billiger ist. Die oben gegebenen Daten

¹⁾ Diese Berichte 31, 375.

lassen erkennen, dass die Ausbeute an Homophthalsäure eine recht gute ist. Denn die angewandte Theerfraction enthielt rund 40 pCt. ungesättigte Substanzen¹⁾, welche sich aus Inden, Cumaron und den Homologen des Thiophens zusammensetzen. Wir bemerken noch, dass wir diese indeureichen Theerfractionen von der Actiengesellschaft für Theer- und Erdöl-Industrie in Berlin bezogen haben, welche dieselben als Ausgangsmaterial bei der Darstellung von Inden benutzt.

Wenn man indenreiche Theerfractionen unter Kühlung mit Eis mit verdünnter Permanganatlösung oxydirt und das abfiltrirte und eingedampfte Reactionsproduct mit Chloroform extrahirt, so erhält man nach dem Verdampfen des Chloroforms einen anfangs dickflüssigen, allmählich erstarrenden Rückstand. Die Substanz krystallisiert aus Benzol in bei 98 — 99° schmelzenden Nadeln und ist identisch mit dem von Spilker²⁾ aus dem Hydrindenoxyamin dargestellten Hydrindenglykol. Die Ausbeute war indess auch bei Anwendung des Schulze'schen Rührers recht unbefriedigend.



Darstellung von β -Hydrindon.

Wenn man Hydrindenglykol mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so trübt sich nach kurzer Zeit die anfangs klare Lösung unter Abscheidung von β -Hydrindon. Da das Hydrindenglykol ein in grösserer Menge auch nach dem Spilker'schen Verfahren nur ziemlich umständlich darstellbarer Körper ist, so haben wir versucht, das β -Hydrindon direct aus Hydrinden-Oxybromid bzw. -Oxychlorid zu erhalten. Diese Körper tauschen bei der Behandlung mit Natrium-methylat das Halogen gegen den Methoxylrest aus. Wir fanden es bequemer, das indenhaltige Theeröl zu chloriren und durch Kochen des Reactionsprodukts mit Wasser³⁾ das Hydrindenoxychlorid darzustellen. Wenn man das aus Benzol umkristallisirte, bei 128 — 129° schmelzende Chloroxyhydrinden (60 g) mit einer Auflösung von Natrium (8.5 g) in Methylalkohol (150 ccm) eine viertel Stunde kocht und den Methylalkohol im Dampfstrom abtreibt, so hinterbleibt im Kolben eine braun gefärbte Flüssigkeit, welche, mit Wasser gewaschen,

¹⁾ Durch Behandlung mit Aluminiumchlorid nach dem Verfahren von Heusler (Zeitschr. für angew. Chem. 1896, 319) bestimmt.

²⁾ Diese Berichte 26, 1538. Die Angabe Spilker's, dass das Hydrinden-glykol \gg bei etwa 120° schmilzt, dürfte auf einem Versehen beruhen.

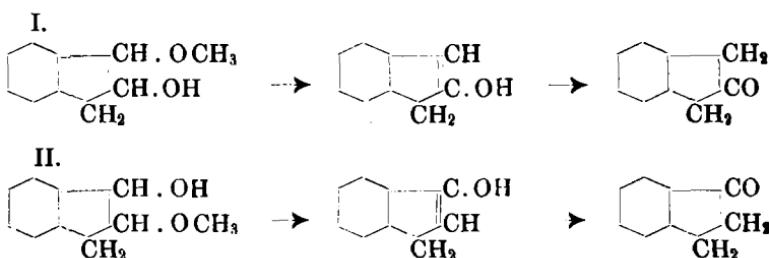
³⁾ Spilker, diese Berichte 26, 1541. Näheres über die bei diesem Anlass gesammelten Erfahrungen siehe bei Schieffer, Beiträge zur Kenntniss des Indens und des β -Hydrindons. Bonn 1898.

sich langsam unter dem Wasser absetzt. Das mit Kaliumcarbonat getrocknete Öl wurde im Vacuum rectificirt und hat die Zusammensetzung eines Monomethyläthers des Hydrindenglykols, $C_9H_8(OH)(OCH_3)$:

$C_{10}H_{12}O_4$. Ber. C 73.17, H 7.31.
Gef. » 73.22, 73.21, » 7.37, 7.33.

Die zähflüssige Substanz hat das spec. Gewicht 1.12 bei 20° und siedet unter einem Druck von 13.5 mm bei 150—151°.

Da diese Verbindung mit Säuren β -Hydrindon liefert, so sind wir der Ansicht, dass ihr die Constitutionsformel I



zukommt. Denn eine nach II zusammengesetzte Verbindung müsste α -Hydrindon liefern, falls nicht eine Umlagerung des α -Oxyindens in β -Hydrindon angenommen werden soll.

Die der Methoxylverbindung entsprechende Aethoxylverbindung, welche im Vacuum nicht ganz unzersetzt überging, haben wir in reinem Zustand nicht in der Hand gehabt.

Kocht man den Monomethyläther des Hydrindenglykols (10 g) eine halbe Stunde mit einem Gemisch von Schwefelsäure (25 g) und Wasser (75 g) und destilliert dann mit Wasserdampf, so geht β -Hydrindon (6.5 g) über, während ein Condensationsproduct dieses Ketons (s. u.) zurückbleibt.

Die Isolirung des Monomethyläthers in reinem Zustand ist natürlich nicht nötig, man kann direct das nach obigem Verfahren erhaltene Reactionsproduct nach dem Abblasen des Methylalkohols mit verdünnter Schwefelsäure ansäuern, eine halbe Stunde kochen und mit Wasserdampf destilliren, um in gleich guter Ausbeute (81 pCt. der Theorie) β -Hydrindon zu gewinnen. Dabei ist es zweckmässig, in kleinen Partheien zu arbeiten, um die Bildung des Condensationsproducts nach Möglichkeit zu vermeiden.

Das als weisse Krystallmasse übergehende β -Hydrindon schmolz, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 58° und lieferte ein bei 152° schmelzendes Oxim. Diese Zahlen stimmen mit den von Schad¹⁾ beobachteten überein, während Benedict und Wislicenus²⁾ um 3°

¹⁾ Diese Berichte 26, 222.

²⁾ Ann. d. Chem. 275, 352.

höhere Schmelzpunkte, offenbar in Folge einer Thermometerdifferenz, angeben. Die Analysen des β -Hydrindons ergaben:

C_9H_8O . Ber. C 81.82, H 6.06.
Gef. » 81.75, 81.80, 81.76, 81.81, » 6.14, 6.04, 6.08, 6.03.

Den Angaben der genannten Autoren über die Eigenschaften der Verbindung möchten wir hinzufügen, dass dieselbe, auch in grösseren Mengen rein dargestellt, sich beim Aufbewahren an der Luft zersetzt. Ein in der Wasserstoffatmosphäre eingeschmolzenes Präparat hat sich bisher gehalten. Auch unter Wasser bleibt die Substanz weiss und anscheinend unzersetzt. Wir haben daher das Keton immer nur in kleineren Mengen dargestellt und diese bis zur Verwendung unter Wasser aufgehoben.

Anhydro-bis- β -Hydrindon.

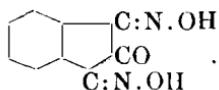
Kocht man β -Hydrindon mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt allmählich Condensation ein. Zur Darstellung dieses Condensationsproductes benutzt man aber zweckmässiger verdünnte Natronlauge als condensirendes Agens. Man löst z. B. 3.5 g β -Hydrindon in 20 ccm Methylalkohol, verdünnt mit 300 ccm Wasser und setzt 10 ccm 10-proc. Natronlauge unter Umrühren zu. Nach 2 Tagen säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an, filtrirt und krystallisiert aus siedendem Alkohol um. Der Schmelzpunkt liegt am 170°. Zur Analyse diente ein mittels Schwefelsäure und ein mittels Natronlauge dargestelltes Präparat:

$C_{18}H_{14}O$. Ber. C 87.80, H 5.69.
Gef. » 87.53, 87.51, » 5.78, 5.88.

Das Anhydro-bis- β -Hydrindon ist in Aether anscheinend unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Chloroform, aus welchem Lösungsmittel es in grossen Krystallen erhalten werden kann.

Diisonitroso- β -Hydrindon.

Während das α -Hydrindon mit salpetriger Säure¹⁾ ein Monoxim des Diketohydrindens liefert, entsteht unter den gleichen Bedingungen aus dem β -Hydrindon ein Dioxim des Triketohydrindens:



Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 4.5 g β -Hydrindon (1 Mol.) in 15 ccm Alkohol gelöst und kalt mit 10 g Amylnitrit (2 Mol.) versetzt. Nach Zusatz von 1 ccm 30-proc. Salzsäure stieg

¹⁾ Kipping, Journ. of the Chem. Soc. 1894, 1, 480; Gabriel und Stelzner, diese Berichte 29, 2603.

die Temperatur langsam auf 40°. Es wurde dann noch vorsichtig erwärmt, sodass die Temperatur nicht über 65° stieg. Das ausgeschiedene, gelblich-weiße, krümelige Pulver wurde nach 2 Tagen abgesaugt und mit Methylalkohol gewaschen. Ausbeute 4.5 g. Das bei 233° unter Zersetzung schmelzende Dioxim lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

$C_9H_6N_2O_3$. Ber. C 56.81, H 3.16, N 14.74.
Gef. » 56.97, » 3.24, » 14.80.

Die Verbindung ist in Wasser und Benzol unlöslich, in Aethyl- und Methyl-Alkohol schwer löslich. Von Natronlauge wird sie mit gelbrother Farbe gelöst und aus der Lösung durch Säuren, selbst Kohlensäure, wieder gefällt.

Bz-4-Nitro- β -Hydrindon.

Das β -Hydrindon bildet ein Nitroderivat, welches wir etwas eingehender untersucht haben, weil wir fanden, dass dasselbe sich mit intensiv purpurrother Farbe in Natronlauge löst. Da bei der Einwirkung von Salpetersäure leicht eine Oxydation zu Nitroptalsäure erfolgt, theilen wir die Bedingungen mit, unter welchen wir das Nitro- β -Hydrindon in quantitativer Ausbeute erhielten:

1 g β -Hydrindon wird in kleinen Portionen in 15 ccm zuvor im Kältegemisch gut gekühlter, rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1.5) innerhalb 2 Minuten langsam eingetragen. Der durch Ausgiessen in 200 ccm Eiswasser abgeschiedene Nitrokörper wird sofort abgesaugt und auf Thon abgepresst. Das Nitro- β -Hydrindon krystallisiert aus Alkohol in braunen, goldglänzenden, bei 141—141.5° schmelzenden Nadeln, ist in Alkohol, Aether, Eisessig leicht und in Wasser nur wenig löslich.

$C_9H_7O_3N$. Ber. C 61.02, H 4.00, N 8.00.
Gef. » 60.90, » 4.04, » 8.30.

Charakteristisch ist die schöne, dunkelrote Färbung einer alkalischen Lösung des Nitro- β -Hydrindons, aus welcher Säuren die Nitroverbindung wieder ausfallen. Beim längeren Stehen der alkalischen Lösung geht die Farbe in schmutzigrot über, wahrscheinlich in Folge von Condensation zu einem Nitroderivat des oben beschriebenen Anhydro-bis- β -Hydrindons.

Lässt man das Nitro- β -Hydrindon einen Tag mit verdünnter Salpetersäure stehen, so erfolgt unter Kohlensäureentwicklung Oxydation, deren Product, durch Abdampfen der Reactionsmasse isolirt, die 1.2.4-Nitroptalsäure ist, welche durch die Darstellung des bei 34—35° schmelzenden Diäthylesters nach der Methode von Miller¹⁾ charakterisiert wurde. Da dieser Versuch die Frage, ob die

¹⁾ Ann. d. Chem. 208, 224.

Nitrogruppe im Penten- oder im Benzol-Ring steht, nicht mit Sicherheit entscheidet, so wurde das Nitro- β -Hydrindon mit Chromsäure in Eisessiglösung oxydiert. Die in üblicher Weise isolirte Säure wurde in den Diäthylester verwandelt, welcher bei 57° schmolz. Die daraus regenerierte Säure, welche, aus Wasser mehrfach umkristallisiert, bei 184.5° schmolz, hat die Zusammensetzung einer 1.2.4-Nitrohomophtalsäure, $C_6H_3(NO_2)\{COOH$
 $\{CH_2.COOH$.

$C_9H_7O_6N$. Ber. C 48.00, H 3.11.

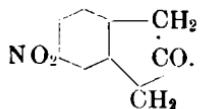
Gef. » 47.87, » 3.14.

Oxydiert man diese Säure mit 40-procentiger Salpetersäure, so entsteht 1.2.4-Nitrophthalsäure, deren Diäthylester bei 32—34° schmolz und bei der Analyse die folgenden Werthe ergab:

$C_{12}H_{13}NO_6$. Ber. C 53.93, H 4.87.

Gef. » 54.0, » 4.95.

Wenn im Nitro- β -Hydrindon die Nitrogruppe im Pentenring stünde, so hätte die Oxydation mit Chromsäure an demjenigen Kohlenstoffatom einsetzen müssen, welches die Nitrogruppe trägt, und zu Homophthalsäure führen müssen. Der Umstand, dass Nitrohomophtalsäure und aus dieser 1.2.4-Nitrophthalsäure entsteht, beweist somit, dass Bz-4-Nitro- β -Hydrindon vorliegt:



Die Methylengruppen des β -Hydrindons haben durch den Eintritt der Nitrogruppen saure Funktion angenommen.

Zum Schluss wollen wir noch bemerken, dass wir uns vergeblich bemüht haben, eine von Kipping¹⁾ beim α -Hydrindon ausgeführte Reaction auf das β -Hydrindon zu übertragen. Die Beckmann'sche Umlagerung gestattet nach Kipping, das α -Hydrindonoxim im Hydrocarbostyrol überzuführen. Ein analoger Uebergang vom Inden über das β -Hydrindonoxim zu einem Ketotetrahydroisochinolin scheiterte daran, dass bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β -Hydrindonoxim Verharzung und Rückbildung von Hydroxylamin erfolgte. Ob andere Agentien die Umlagerung durchzuführen erlauben, lassen wir dahingestellt. Ein Uebergang vom Inden zum Isochinolin ist indess durch die Darstellung von Homophthalsäure aus Inden ermöglicht, aus welcher Säure Gabriel und seine Schüler Isochinolin dargestellt haben.

Abgeschlossen Bonn, Juni 1898.

¹⁾ a. a. O.