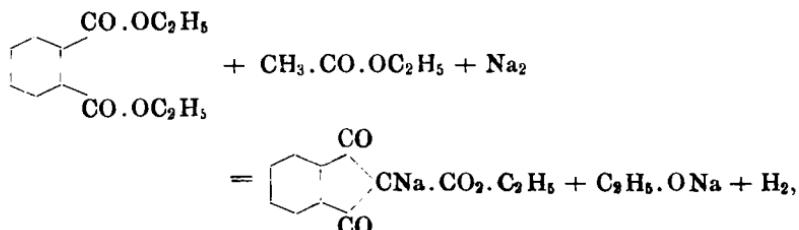


429. Fritz Ephraim: Synthese von Indacenderivaten.

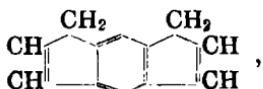
[Aus dem I. Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 6. August 1901.)

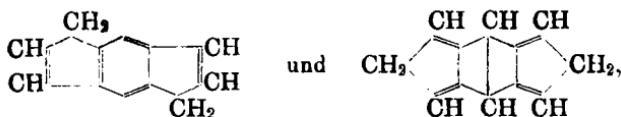
Mit Hülfe der Reaction von Wislicenus und Kötzle¹⁾,

gelingt es, aromatische Orthodicarbonsäuren in Derivate des Hydrindens überzuführen.

Verwendet man nun aromatische Säuren, welche zwei Mal je zwei Carboxylgruppen in Orthostellung haben, wie z. B. die Pyromellithsäure (1.2.4.5-Benzoltetracarbonsäure), so muss man zu einem Ringsystem gelangen, welches aus einem Sechsring mit zwei daran haftenden Fünfringen besteht. Der zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff,

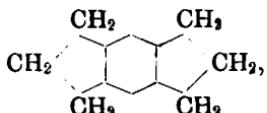


sei wegen seiner Aehnlichkeit mit Inden einerseits und Anthracen andererseits Indacen genannt; es sei jedoch darauf hingewiesen, dass noch zwei Isomere des Indacens,



denkbar sind, von denen jedoch bis jetzt keine Derivate erhalten wurden.

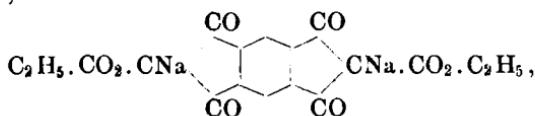
Das dem Hydrinden entsprechende Hydrindacen,



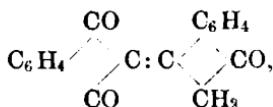
ist natürlich für alle drei Formen identisch.

¹⁾ Diese Berichte 20, 593 [1887]; Ann. d. Chem. 246, 347; 252, 72.

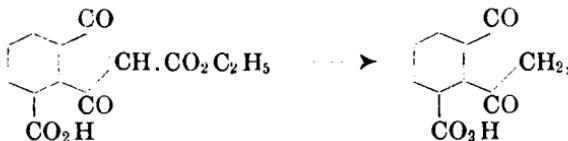
Das aus Pyromellithsäureester, Natrium und Essigester entstehende Natriumsalz,



ist demgemäß als Natriumsalz des Tetraketohydrindacenedicarboxylic acid ester zu bezeichnen. Aus diesem muss man durch Abspaltung der Seitenketten und Reduction das Hydrindacen selbst gewinnen können. Während aber der entsprechende, sich von der Phtalsäure ableitende Diketohydrindacenedicarboxylic acid ester mit grösster Leichtigkeit schon beim Stehen in ätherischer Lösung über schwefelsäurehaltigem Wasser verseift wird und darauf durch Kohlensäureabspaltung von selbst in Diketohydrinden, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{CH}_2$, übergeht¹⁾, gelingt diese Ueberführung beim Tetraketohydrindacenedicarboxylic acid ester nicht. Dieser Körper ist nämlich in Aether wie in Wasser, wenigstens in der Kälte, ganz unlöslich; beim Erwärmen mit schwefelsäurehaltigem Wasser dagegen tritt zwar Verseifung und Kohlensäureabspaltung ein, aber die Reaction verläuft sofort weiter. Es scheiden sich nämlich schwarze Flocken eines in Alkali mit intensiv tintenblauer Farbe löslichen Körpers ab, der seinem Verhalten nach jedenfalls dem aus Diketohydrinden auf ähnliche Weise entstehenden Bindon,



entspricht. — Als Analogie dazu sei angeführt, dass sich auch aus dem entsprechenden Derivat der Hemimellithsäure keine Diketohydrinden-*o*-carboxylic acid erhalten liess,



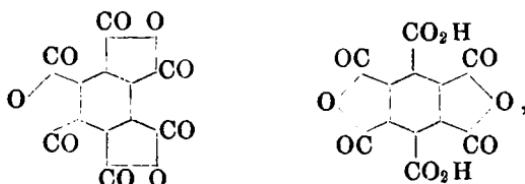
ohne dass dabei sofortige Weitercondensation stattfand²⁾. In jenem Falle war aber wenigstens die Isolirung des Dioxims möglich.

Leider ist die Pyromellithsäure ein so schwer zugängliches Material, dass viele Variationen des Verfahrens nicht vorgenommen werden konnten. Man gewinnt sie bekanntlich am Besten durch Destillationen mellithsaurer Salze mit Vitriolöl. Die Ausbeute lässt aber sehr viel zu wünschen übrig, und nur bei Anwendung von höchstens 1 g

¹⁾ Ann. d. Chem. 246, 352.

²⁾ Diese Berichte 31, 2087 [1898].

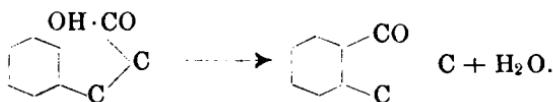
mellithsauren Salzes und bei 5—6-stündigem Destilliren gelang es mir, die von Baeyer als höchste angegebene Ausbeute von 40 pCt. zu erreichen. Auch die Destillation im Vacuum hatte keinen besseren Erfolg. — Vielleicht lässt sich die mangelhafte Ausbeute theilweise dadurch erklären, dass sich unter der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Mellithsäure anfänglich zwei Anhydride bilden,



von denen natürlich nur das zweite zwei Moleküle Kohlensäure abspalten kann, während das erste bei der Destillation völlig zerstört wird.

Da es demnach nicht möglich war, ohne einen grossen Aufwand von Zeit genügende Mengen Pyromellithsäure darzustellen, so versuchte ich, leider vergeblich, das Cyanid der Säure aus Tetrabrombenzol und Cyankalium synthetisch zu erhalten. Ein solcher Versuch schien nicht aussichtslos, da bekanntlich eine Anhäufung negativer Gruppen die an den Benzolkern gebundenen Halogenatome beweglicher macht. Längeres Erhitzen von 1.2.4.5-Tetrabrombenzol mit Cyankalium im Rohr auf 400° führte jedoch noch zu keiner bemerkenswerthen Umsetzung. Das Tetrabrombenzol wurde fast quantitativ zurückgewonnen. Bei 450° dagegen verkohlte die ganze Masse.

Aus diesen Gründen wurde der schwierige Weg mit Hilfe der Synthese von *Wislicenus* zu Indacenderivaten zu gelangen, mit einem anderen vertauscht, für den das Ausgangsmaterial leichter zugänglich war: Bekanntlich gehen zahlreiche Derivate der Zimmtsäure und Hydrozimmtsäure, wenn man sie in Schwefelsäure löst, unter Wasserabspaltung in Indonderivate über:

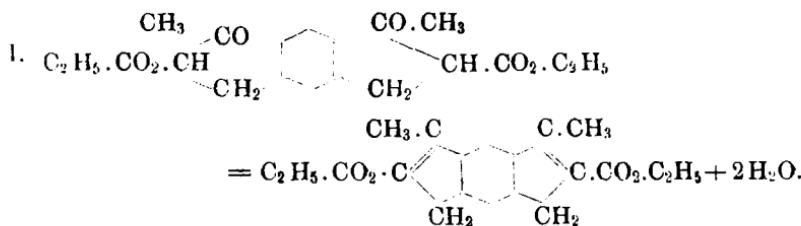


Eine grössere Reihe von derartigen Säuren geht jedoch diese Reaction nicht ein¹⁾. Nach den ausführlichen Untersuchungen v. Miller's und seiner Schüler ist das Eintreten der Indoncondensation in hohem Maasse von Charakter und Stellung des Substituenten im Benzolring abhängig. So begünstigt z. B. Halogen im Kern die In-

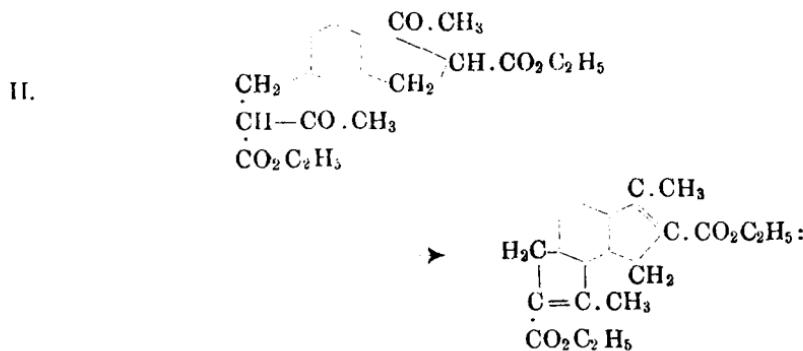
¹⁾ vergl. die Zusammenstellung diese Berichte 23, 1887 [1890].

donbildung, während Amid dieselbe vollkommen verhindert. Andererseits liefern mehrere *m*-Derivate Indone, während die entsprechenden *p*-Derivate kein Indon geben. Die sehr ähnliche Bildungsweise der Indone aus Zimmtaldehyden findet z. B. nur bei *m*-Aldehyden, niemals bei *p*-Aldehyden statt¹⁾. Auch sei darauf hingewiesen, dass die Cumarinsynthese von v. Pechmann und Duisberg, welche ziemliche Ähnlichkeit mit der v. Miller'schen Indonsynthese hat, ebenfalls nur bei *m*-Dioxybenzolen befriedigende Resultate liefert²⁾.

Es ist daher erklärlich, dass eine grössere Anzahl von Phenylen-Acrysäuren und -Propionsäuren, die ich vorläufig untersucht habe, nicht wie gewünscht reagirten. Glatt und in vorzüglicher Ausbeute verläuft jedoch die Condensation bei Anwendung von *m*-Xylylen-diacetessigester nach der Gleichung:



Es wäre allerdings auch theoretisch möglich, dass der Ringschluss zu einem phenanthrenähnlichen Körper führe:



es dürfte jedoch in der reichen Litteratur über ähnliche Synthesen kein Beispiel für einen Ringschluss nach Schema II bekannt sein, der Ring schliesst sich vielmehr stets so, dass das zum *m*-Substituenten in *p*-Stellung befindliche Wasserstoffatom in Reaction tritt.

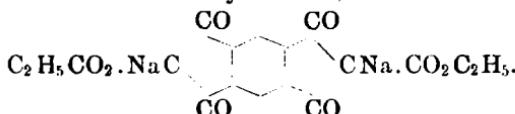
¹⁾ Diese Berichte 22, 1831 [1889]. ²⁾ Diese Berichte 17, 2136 [1884].

Experimenteller Theil.

I. Darstellung von Hydrindacenderivaten aus Pyromellithsäureester.

Die zur Darstellung der Pyromellithsäure nöthige Mellithsäure wurde nicht aus Honigstein gewonnen, sondern nach dem neuen Verfahren von Dickson und Easterfield¹⁾ aus Holzkohle durch Oxydation mit Salpetersäure und Kaliumchlorat dargestellt. Theilweise wurde direct das aus der Oxydationslösung mit Baryumchlorid gefällte Baryumsalz zur Destillation mit Schwefelsäure benutzt.

Natriumsalz des Tetraketohydrindacen-dicarbonsäure-diäthylesters,



2 g Pyromellithsäureäthylester werden mit 0.5 g drahtförmigem Natrium auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt und im Laufe von 1½—2 Stdn. 2 g Essigester zugetropft. Sobald alles Natrium in Lösung gegangen ist, wird das dunkelgrüne, schmierige Reactionsproduct noch lauwarm mit Aether durchgeführt, und dieser mehrmals decantirt und erneuert, bis das Reactionsproduct völlig in ein orangefarbenes Pulver übergegangen ist. Dieses Rohproduct entsteht in fast quantitativer Ausbeute. Zur weiteren Reinigung wird es erst mit Alkohol, dann mit kaltem Wasser gewaschen und schliesslich mit wenig Wasser etwa fünf Minuten gekocht. Abfiltrirt und getrocknet, stellt es ein ziegelrothes Pulver dar, das sich in Wasser schwer löst.

0.1492 g Sbst. (getr. bei 110°): 0.0514 g Na₂SO₄.

C₁₈H₁₂O₈Na₂. Ber. Na 11.44. Gef. Na 11.19.

Tetraketohydrindacen-dicarbonsäurediäthylester.

Zur Darstellung des freien Esters wurden 0.3 g seines analysenreinen Natriumsalzes in etwa 25 ccm heißen Wassers gelöst und zu der erhaltenen Lösung etwas Schwefelsäure gesetzt. Die Säure fällt sofort in rothen Flocken aus, die in Wasser wie in Aether unlöslich sind. In Anbetracht der geringen Materialmenge musste von einer weiteren Reinigung zur Analyse abgesehen werden. Die Substanz stellt, im Exsiccator getrocknet, ein rothes Pulver dar. Sie verkohlt beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen.

0.1575 g Sbst.: 0.3465 g CO₂, 0.0600 g H₂O.

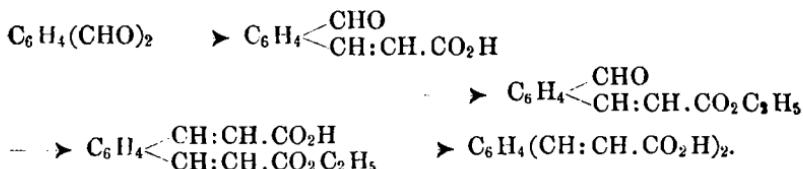
C₁₈H₁₄O₈. Ber. C 60.33, H 3.91.

Gef. » 60.00, » 4.25.

¹⁾ Proc. chem. soc. 1898, 163.

II. Versuche zur Darstellung von Indacenderivaten aus *p*-Phenyl-Diacrylsäuren und Dipropionsäuren. *p*-Phenylendiacyralsäure.

Diese Säure wurde zuerst von Löw¹⁾ aus dem Terephthalaldehyd mittels der Perkin'schen Reaction bereitet. Derselbe gibt an, dass es ihm auf keine Weise gelungen sei, gleichzeitig beide Aldehydgruppen in Reaction zu bringen, da sich das Natriumsalz der Aldehydzimmtsäure stets unlöslich ausschied. Er musste daher folgenden Umweg einschlagen:



Die Darstellung der Phenylendiacrylsäure gelingt aber in einer Operation, wenn man 10 g Terephthalaldehyd mit 20 g grob zerkleinertem Natriumacetat und 15 g Essigsäureanhydrid mischt, 7 Stunden auf 150° erhitzt, sodann weitere 15 g Essigsäureanhydrid zufügt, und nochmals 12 Stunden auf die gleiche Temperatur erhitzt. Das Reactionsproduct, eine feste Masse, wurde pulverisiert, mit Sodalösung extrahirt und mit Schwefelsäure ausgefällt. Die Ausbeute betrug 12 g. Davon waren etwa $\frac{2}{3}$ bereits in Phenylendiacrylsäure verwandelt, denn beim Extrahiren mit siedendem Eisessig hinterblieben etwa 7 g unlöslicher Substanz, welche alle Eigenschaften dieser Säure zeigten, während aus der heißen Eisessiglösung noch 3–4 g Aldehydzimmtsäure auskristallisierten. Diese wurden nach Löw²⁾ gleichfalls in *p*-Phenylendiacrylsäure übergeführt, jedoch wurde statt des Aldehydzimmtsäureäthylester der Methylester gewählt, der nicht erst als Öl, sondern gleich in fester Form gewonnen werden kann.

$$p\text{-Aldehydzimtsäuremethylester,} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{---}\begin{matrix} \text{CHO} \\ \text{CH:CH.CO}_2\text{CH}_3 \end{matrix}$$

p-Aldehydzimmtsäure wird in der zehnfachen Menge Methylalkohol gelöst, Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet und ca. 20 Stunden stehen gelassen. Die von einem geringen Niederschlag abfiltrirte Lösung wird in Wasser gegossen, wobei der Ester in guter Ausbeute flockig ausfällt. Er wird abfiltrirt, zur Reinigung nochmals in Methylalkohol gelöst und mit Sodalösung gefällt. Feine, weisse Nadeln, aus Aether viereckige Kryställchen vom Schmp. 82—83°.

¹⁾ Ann. d. Chem. 231, 374.

2) loc. cit.

0.1614 g Sbst.: 0.4125 g CO₂, 0.0805 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₃. Ber. C 69.47, H 5.26.

Gef. » 69.70, » 5.51.

Die *p*-Phenylendiacylsäure wurde auf ihre Fähigkeit zur Indonbildung untersucht, da bekanntlich auch einige Zimmtsäuren, die nicht in der Seitenkette, sondern nur im Kern substituirt sind, diese Reaction geben. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit prächtig kirschrother Farbe auf, giesst man aber die Lösung in Wasser, so fällt sie unverändert wieder in Flocken aus.

Tetrabrom-*p*-phenylendipropionsäure,

C₆H₄(CHBr.CHBr.CO₂H)₂.

Löw hat bereits constatirt, dass sich *p*-Phenylendiacylsäure mit Brom verbindet. Die Darstellung des Bromadditionsproductes geschieht am besten in der Weise, dass man in einem Stöpselgläschchen Phenylendiacylsäure mit soviel Brom übergiesst, als zu ihrer Durchfeuchtung nothwendig ist. Es tritt alsbald gelinde Erwärmung ein. Nach einigen Stunden wird das überschüssige Brom verdunstet. Der schwach gelbliche Rückstand ist alsdann fast völlig in Methylalkohol löslich, aus dem er beim Verdunsten in feinen Nadelchen auskristallisiert. Als farbloses, weisses Pulver erhält man die Tetrabromsäure durch Fällen der alkoholischen Lösung mit möglichst wenig Wasser. Schmelzpunkt nicht ganz scharf 251°. Die Ausbeute ist sehr gut. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich die Tetrabromsäure nicht, bei geringem Erwärmen geht sie unter Zersetzung und Entwicklung von schwefliger Säure in Lösung. Indonbildung konnte nicht constatirt werden.

Zum Vergleich untersuchte ich die meines Wissens noch nicht auf Indonbildung geprüfte Dibromhydrozimmtsäure in gleicher Richtung. Auch sie bleibt selbst bei wochenlangem Stehen mit concentrirter Schwefelsäure ungelöst. Erwärmt man, so beginnt sie, sich bei etwa 70° langsam zu lösen, rascher bei höherer Temperatur, jedoch unter lebhaftester Brom- und Bromwasserstoff-Entwickelung, sodass eine Reaction in gewünschtem Sinne sicherlich nicht, oder nur in äusserst geringem Maasse stattfindet.

p-Phenylendibromdiäthylen, C₆H₄^{CH:CHBr}₂.

Bekanntlich giebt Dibromhydrozimmtsäure beim Kochen mit Soda Bromstyrol und einige andere Zersetzungspoducte. Eine solche Reaction tritt bei der Tetrabrom-*p*-phenylendipropionsäure sehr leicht ein. 2 g dieser Säure sollten durch Ueberführen in ihr Natriumsalz gereinigt werden. Nachdem sie sich fast klar in verdünnter Sodalösung gelöst hatten, begann bereits in der Kälte eine allmähliche

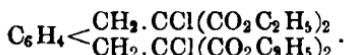
Kohlensäureentwickelung, die auf dem Wasserbade in kurzer Zeit beendigt war. Dabei schied sich ein gelblicher Körper aus, der aus beissem Alkohol in flimmernden, weissen, oft zu Schüppchen zusammengesetzten Nadelchen krystallisierte und nach mehrmaligem Umkristallisiren bei 135° schmolz. Der Analyse nach ist der Körper *p*-Phenylendibromdiäthylen.

0.1511 g Sbst.: 0.1965 g Ag Br.

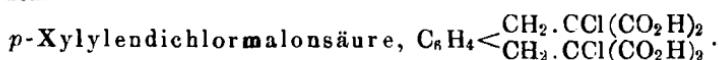
$C_{10}H_8Br_2$. Ber. Br 55.24. Gef. Br 54.93.

Die Ausbeute betrug nur etwa 40 pCt. der Theorie, wahrscheinlich bilden sich, wie bei der Dibromhydrozimmtsäure, noch zahlreiche Nebenproducte. Die Substanz verflüchtigt sich bereits langsam unter ihrem Schmelzpunkt. 0.3 g verloren bei 50° stündlich etwa 1 mg.

Ein geeignetes Ausgangsmaterial für die Darstellung von *p*-Phenylendipropionsäuren bietet sich in Kipping's *p*-Xylylendichlormalonsäureester¹⁾,



Zuerst wurde der Ester selbst auf sein Indonbildungsvermögen untersucht. Er löst sich schon in schwach erwärmer Schwefelsäure, fällt aber selbst aus auf 150° erhitzter Säure beim Eingießen in Eiswasser unverändert wieder aus. Ebenso tritt bei 48-stündigem Stehen der Schwefelsäurelösung keine Veränderung ein, doch ist es bemerkenswerth, dass der so behandelte Ester alsdann in charakteristischen, vorher nicht beobachteten, lanzettförmigen Nadelchen aus Alkohol krystallisiert; der Schmelzpunkt sowie das Product der Verseifung sind jedoch unverändert. Auch in Phosphoroxychlorid löst er sich in der Kälte, wird jedoch selbst beim Aufkochen nicht verändert; ebenso bleibt Kochen mit Essigsäureanhydrid wirkungslos. Stundenlang auf 150° erhitzt, bleibt er unverändert, bei etwa 225° zersetzt er sich langsam unter Abspaltung von Salzsäure. Aus dem Syrup, welcher dabei hinterblieb, konnte ein definirbares Product nicht erhalten werden.



5 g Aetzkali werden in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und in einer Kältemischung gekühlt. Dazu wurde allmählich eine lauwarme alkoholische Lösung von 4.7 g *p*-Xylylendichlormalonsäureester gefügt, worauf in kurzer Zeit das schneeweisse Kaliumsalz der Xylylendichlormalonsäure in quantitativer Ausbeute ausfiel. Man erhält daselbe in schönen durchsichtigen Nadeln, frei von Kaliumcarbonat, wenn man die wässrige Lösung mit Essigsäure neutralisiert und das

¹⁾ Diese Berichte 21, 33 [1888].

15-fache Volumen Alkohol zusetzt. Das dabei als Oel ausfallende Kaliumsalz erstarrt in einigen Stunden.

0.1530 g Sbst. (getr. bei 120°): 0.0998 g K₂SO₄.

C₁₄H₈O₈K₄Cl₂. Ber. K 29.38. Gef. K 29.22.

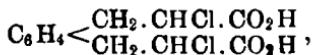
Zur Darstellung der freien Säure wird das Kaliumsalz in Wasser gelöst, Salzsäure zugesetzt, zweimal mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunstet. Die Säure hinterbleibt als dicker Syrup, der bald zu Krystallen erstarrt. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und schmilzt bei 179° unter heftiger Kohlensäureentwickelung.

0.1485 g Sbst. (getr. bei 110°): 0.1141 g AgCl.

C₁₄H₈O₈Cl₂. Ber. Cl 18.73. Gef. Cl 19.00.

In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich die Säure nicht, in schwach erwärmer ohne Veränderung. Beim Eintragen in stärker erwärmt Schwefelsäure spaltet sie Kohlensäure ab, sodass diese Versuche mit den, mit

p - Phenylendichlorpropionsäure,



angestellten identisch sind.

Diese Säure entsteht mit grosser Leichtigkeit und in fast quantitativer Ausbeute, wenn man *p*-Xylylendichlormalonsäure wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Die lebhafte Kohlensäureabspaltung ist rasch beendet, und *p*-Phenylendichlorpropionsäure hinterbleibt als schwach gelb gefärbtes, beim Erkalten erstarrendes Oel.

Zur Reinigung löst man sie in verdünntem Alkali, wobei eine geringe Menge eines Harzes hinterbleibt, kocht kurze Zeit mit Thierkohle und übersättigt mit Säure. Sie fällt dabei anfangs meist ölig aus, ebenso wie beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder heissem Wasser, erstarrt aber bald zu kleinen Krystalleu vom Schmp. 165°. Sie ist leicht löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, löslich in heissem Wasser, sehr schwer löslich in Benzol, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff.

0.1677 g Sbst.: 0.3054 g CO₂, 0.0661 g H₂O. — 0.2700 g Sbst.: 0.4897 g CO₂, 0.1043 g H₂O. — 0.1443 g Sbst.: 0.1419 g AgCl.

C₁₄H₈O₈Cl₂. Ber. C 49.48, H 4.12, Cl 24.40.

Gef. » 49.67, 49.48, » 4.35, 4.26, » 24.33.

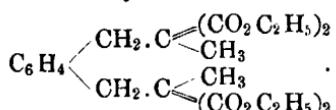
Beim Verreiben mit kalter concentrirter Schwefelsäure löst sie sich allmählich, beim Eintragen in auf 150° erwärme sofort, fällt aber selbst nach 16-ständigem Stehen unverändert wieder aus; von 175° heisser Schwefelsäure wird die Säure, obgleich nur geringe Gasentwicklung stattfindet, lebhaft angegriffen. Das bei sofortigem Eingessen in Eiswasser ausfallende, sehr schmierige Product erwies sich jedoch nach dem Aufnehmen mit Aether, mehrfachem Umfällen aus

der alkalischen Lösung mit Säure und schliesslichem mehrmaligem Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol noch als unveränderte Phenylendichlordipropionsäure; bei einem zweiten Versuch, bei dem die Lösung nicht sofort, sondern erst nach etwa einer Minute in Wasser gegossen wurde, fiel mit Ausnahme ganz geringer Harzmengen überhaupt nichts aus.

Schliesslich wurde versucht, nach der Methode von Langer¹⁾, welcher Dibromindon aus α-Dibromzimtsäure durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid im Vacuum darstellte, einen Ringschluss herbeizuführen. Die Säure zersetzte sich jedoch beim Erhitzen im Vacuum, ohne überzudestilliren. —

Dieselben Versuche wurden auch mit den entsprechenden, statt des Chlors Methyl enthaltenden Säuren ausgeführt:

p-Xylylendimethylmalonsäureäthylester,



2.8 g Xylylendimalonsäureester, erhalten durch Reduction von Xylylendichlordimalonsäureester nach Kipping²⁾, wurden in Alkohol gelöst, 0.3 g in Alkohol gelöstes Natrium dazugegeben und mit 2 g Jodmethyl versetzt. Die alkalische Reaction verschwindet bereits beim Stehen in der Kälte, rascher bei gelindem Erwärmen. Sobald Neutralisation eingetreten ist, giesst man in Wasser und extrahirt mit Aether; der Aether hinterlässt nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat und dem Verdampfen ein farbloses Oel, das leicht zu büschelförmig gruppierten Nadeln vom Schmp. 75° erstarrt.

0.1843 g Sbst.: 0.4310 g CO₂, 0.1279 g H₂O.

C₂₄H₃₄O₈. Ber. C 64.00, H 7.56.

Gef. » 64.03, » 7.70.

p-Xylylendimethylmalonsäure.

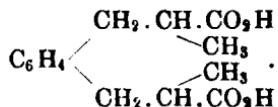
Zur Gewinnung dieser Säure ist es nicht nöthig, den Ester zu isoliren, sondern man versetzt direct die alkoholische Lösung desselben mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali und kocht kurze Zeit auf dem Wasserbade. Das Kaliumsalz scheidet sich in krystallinischen Krusten aus und kann nach einer halben Stunde abfiltrirt werden. Ausbeute quantitativ. Es wird wie das oben beschriebene Kaliumsalz der Xylylendichlormalonsäure durch Lösen in Wasser, Neutralisation mit Essigsäure und Ausfällen mit Alkohol gereinigt, fällt dabei zuerst ölig, erstarrt aber mit der Zeit zu langen,

¹⁾ Diese Berichte 32, 2477 [1899].

²⁾ Diese Berichte 21, 34 [1888].

dünnen, weissen Nadeln. Diese wurden in Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure angesäuert. Die freie Säure fällt dabei nicht aus, sondern muss durch zehnmaliges Extrahiren mit Aether isolirt werden. Ein einziges Mal wurden allerdings, bei Anwendung einer höchst concentrirten Lösung, einige Krystalle erhalten, die bei 214—215° unter Gasentwicklung schmolzen und vielleicht die freie Säure darstellten, jedoch zur Analyse nicht ausreichten. Der ätherische Auszug hinterlässt beim Verdunsten ein fast farbloses Oel das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, sodass von einer Analyse abgesehen werden musste.

p-Phenylendiisobuttersäure,



Die ölige *p*-Xylylendimethylmalonsäure wurde mit etwa der 4-fachen Menge Wasser in ein Rohr eingeschlossen und unter mehrmaligem Ablassen des Druckes zuerst auf 120°, dann auf 150°, schliesslich auf 175° erhitzt, bis sich beim Oeffnen der Capillare kein Druck mehr zeigte. Das Rohr enthielt alsdann eine gelbliche, von etwas Oel durchtränkte Krystallmasse, während sich in dem überstehenden Wasser schön weisse Krystallchen abgesetzt hatten. Aus heissem Wasser lässt sich die Säure bequem umkristallisiren, wobei eine geringe Menge eines braunen Harzes zurückbleibt. Sie bildet kleine unregelmässige Krystalle vom Schmp. 169°, ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

0.1950 g Sbst.: 0.4782 g CO₂, 0.1264 g H₂O.

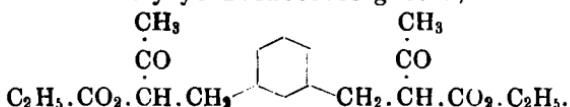
C₁₄H₁₈O₄. Ber. C 67.20, H 7.20.

Gef. » 66.87, » 7.18.

Die Säure löst sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur farblos in concentrirter Schwefelsäure auf, fällt aber mit Wasser unverändert wieder aus. Beim Eintragen in auf 150° erhitzte Schwefelsäure löst sie sich sofort mit brauner Farbe. Beim Eintragen in Wasser fällt ein braunes, schmieriges Oel aus, das mit Wasserdämpfen nicht übergeht; es wurde mit Aether extrahirt und über Calciumchlorid stehen gelassen, das ihm auch die färbende Verunreinigung grösstentheils entzog. Beim Verdunsten hinterblieb ein schwach gefärbtes, sehr dickes Oel, das bei wochenlangem Stehen noch nicht erstarrte. Ueber die Natur dieses wahrscheinlich noch unreinen Productes können heute noch keine bestimmten Angaben gemacht werden; unveränderte *p*-Phenylendiisobuttersäure ist es jedenfalls nicht, da es sich in verdünntem Alkali nicht löst. In Aether, Alkohol und Benzol löst es sich leicht.

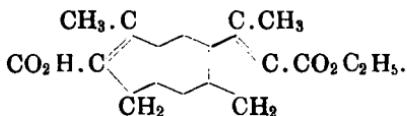
III. Darstellung von Indacenderivaten aus *m*-Xylylen-diacetessigester.

m-Xylylendiacetessigester,



3.5 g Natrium werden in absolutem Alkohol gelöst und 17.1 g Acetessigester hinzugefügt. Hierzu setzt man in mehreren Portionen eine alkoholische Lösung von 20 g *m*-Xylylenbromid; die Umsetzung beginnt alsbald unter Ausscheidung von Natriumbromid und kann sich bis zum Sieden steigern; zum Schluss erwärmt man noch auf dem Wasserbade bis zum Eintritt neutraler Reaction. Alsdann giesst man die Masse in Wasser, wäscht den sich als Oel abscheidenden Xylylendiacetessigester mehrfach mit Wasser aus, nimmt ihn mit Aether auf und trocknet die ätherische Lösung über Chlorcalcium. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibt der Ester als schwach aromatisch riechendes, fast farbloses, dickflüssiges Oel, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Bei dem Versuche, ihn unter 18 mm Druck zu destilliren, zersetzt er sich zu einem dicken Syrup, von dem später (S. 2793) ausführlicher die Rede sein soll. Dieselbe Zersetzung erleidet der Xylylendiacetessigester übrigens auch bei monate-langem Aufbewahren in nicht ganz reinem Zustande; auf die Analyse dieses Körpers musste daher verzichtet werden.

Dimethyl-Indacendicarbonsäuremonoäthylester,



Aehnliche Condensationen wurden bisher immer mit concentrirter Schwefelsäure vorgenommen. *m*-Xylylendiacetessigester liefert jedoch mit concentrirter Säure stark gefärbte Producte, die sich nur schwer reinigen lassen. Mit Hülfe verdünnter Schwefelsäure kommt man dagegen zu krystallisirbaren Producten. Am besten verdünnt man 85 Volumtheile der gewöhnlichen, etwa 95-prozentigen Schwefelsäure mit 15 Volumen Wasser und lässt zwölf Gewichtstheile dieser Mischung mit einem Gewichtstheil *m*-Xylylendiacetessigester so lange bei Zimmertemperatur stehen, bis der auf Wasserzusatz ausfallende Niederschlag nicht mehr klebrig ist (24—48 Stunden). Der Ester geht dabei allmählich, zuerst unter gelinder Erwärmung, mit brauner Farbe in Lösung. Giesst man schliesslich in Eiswasser, so fallen weisse oder hellgraue Flocken aus, die sich, wenn man zum Kochen erhitzt, in ein bräunliches, deutlich krystallinisches Pulver verwandeln.

Da die nur etwa 80-procentige Schwefelsäure den Xylylendiacetessigester zwar vollkommen condensirt, aber nur zum Theil verseift, so besteht dieses Pulver grösstentheils aus Dimethylindacendicarbonsäuremonoäthylester. Zur Reinigung wird dieser Körper nach dem Abfiltriren in verdünntem Ammoniak gelöst und mit Säure in Fractionen gefällt. Die letzten Fractionen sind fast weiss und werden durch Umkristallisiren aus sehr viel Wasser in mikroskopischen Nadelchen vom Schmp. 165—166° erhalten. Löslich in Eisessig, Aceton, Alkohol und Aether, sehr schwer in Wasser, nicht löslich in Benzol. Die Ausbeute überschreitet meist 80 pCt. der Theorie.

0.1586 g Sbst.: 0.4202 g CO₂, 0.0930 g H₂O. — 0.1790 g Sbst.: 0.4732 g CO₂, 0.1030 g H₂O.

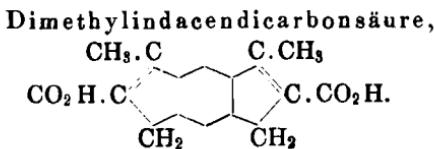
C₁₈H₁₈O₄. Ber. C 72.48, H 6.04.

Gef. » 72.19, 72.12, » 6.49, 6.37.

Das in Wasser leicht lösliche Kalium- und Natrium-Salz erhält man als flockige Niederschläge, wenn man zu der alkoholischen Lösung des Säureesters alkoholische Kali- oder Natron-Lauge zufügt. Das Ammoniumsalz ist auch in Alkohol löslich. In wässriger Lösung zersetzt es sich beim Kochen unter Abgabe von Ammoniak. Erdalkali- und Schwermetall-Salze fallen aus der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes flockige Niederschläge. Das Silbersalz z. B. besteht aus rein weissen Flocken, ist etwas in Wasser löslich und färbt sich am Licht, sowie beim Erwärmen violet. Zur Analyse wurde es im Vacuum getrocknet.

0.1275 g Sbst.: 0.0342 g Ag.

C₁₈H₁₇O₄Ag. Ber. Ag 26.73. Gef. Ag 26.82.



In verdünnten Alkalilaugen ist Dimethylindacendicarbonsäuremonoäthylester leicht löslich, in concentrirten dagegen nicht. Setzt man daher zu einer schwach alkalischen Lösung dieses Körpers concentrirte Alkalilauge, so fällt das entsprechende Alkalosalz der Estersäure wieder aus. Jedoch findet dabei schon eine theilweise Verseifung statt, und man kann durch mehrfache Wiederholung dieser Operation fast reine Dicarbonsäure erhalten. Bequemer verfährt man jedoch in der Weise, dass man zu einer Lösung der Estersäure in verdünntem Alkali soviel concentrirtes Alkali zusetzt, dass gerade ein beim Schütteln nicht mehr verschwindender Niederschlag erscheint. Man kocht dann einige Stunden am Rückflusskühler, verdünnt mit Wasser und säuert an. Der ausfallende Niederschlag wird abfiltrirt

und nach dem Trocknen mit Aether extrahirt, welcher unveränderten Ester sowie einige andere Verunreinigungen aufnimmt.

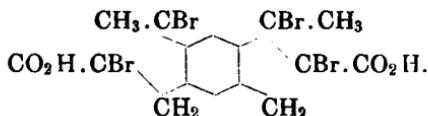
Zur völligen Reinigung verwandelt man die Säure in ihr Calciumsalz, löst dieses in sehr viel Wasser, wobei noch einige Verunreinigungen ungelöst bleiben, und fällt mit Säure. Die so gereinigte Dimethylindacendicarbonsäure bildet weisse Flocken. Filtrirt man aber ab und trocknet, so erhält man stets ein gelbbraunes Pulver. Diese Färbung liess sich auf keine Weise beseitigen. Da aber auch die von Elbs¹⁾ dargestellten Anthracendicarbonsäuren braune Pulver sind, so ist wohl anzunehmen, dass diese Farbe dem Körper von Natur aus eigen ist.

Die Säure ist löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether und Wasser. Ihr Schmelzpunkt liegt über 300°.

0.1760 g Sbst.: 0.4582 g CO₂, 0.0862 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₄. Ber. C 71.11, H 5.18.
Gef. » 71.03, » 5.23.

Dimethylindacendicarbonsäure-tetrabromid,



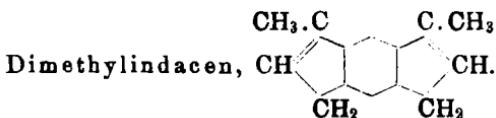
Dimethylindacendicarbonsäuretetrabromid erhält man, wenn man Dimethylindacendicarbonsäuremonoäthylester einige Stunden über Brom stehen lässt. Die Masse schwillt dabei um ihr mehrfaches Volumen auf und verflüssigt sich zum Theil nach einiger Zeit. Verdunstet man dann das in dem Reactionsproduct eingeschlossene Brom, so stellt die wieder fest gewordene Substanz ein graugelbes Pulver dar; dieses Pulver löst man in Aether, filtrirt von einem geringen unlöslichen Rückstand ab und verdampft den Aether. Schliesslich löst man in kaltem verdünntem Alkali und kryallisiert die aus dieser Lösung mit Säure wieder ausfallenden Flocken aus Eisessig um, dem etwas Toluol zugesetzt war. Die Substanz schmilzt bei 300° noch nicht. Ausbeute fast quantitativ.

0.1097 g Sbst.: 0.1403 g AgBr.

C₁₆H₁₄O₄Br₄. Ber. Br 53.93. Gef. Br 54.05.

Man kann dieses Bromproduct auch durch Lösen von Dimethylindacendicarbonsäure in Eisessig und Zufügen der berechneten Menge Brom gewinnen. Es fällt dabei im Laufe einiger Stunden als kryallinisches Pulver aus. Die Ausbeute ist jedoch auf diesem Wege weniger befriedigend.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 41, 11 u. ff.



Unterwirft man Dimethylindacencarbonäure für sich oder mit Natronkalk gemischt der trocknen Destillation, so erhält man, nebst Wasser, ein bei sehr hoher Temperatur fast ohne Zersetzung siedendes gelbliches Öl, dessen charakteristischer Geruch dem des Indens nicht unähnlich ist, aber auch etwas an Kresol erinnert. Dies Öl bräunt sich beim Stehen an der Luft und nimmt allmählich Sauerstoff auf [Analogie mit Methylinden¹)]. Mit der Zeit verharzt es an der Luft.

0.1652 g Sbst.: 0.5601 g CO_2 , 0.1189 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}$. Ber. C 92.31, H 7.69.

Gef. » 92.25, » 7.31.

Die Ausbeute beträgt bei Anwendung geringer Mengen 50 pCt., vermindert sich aber erheblich, wenn man mehrere Gramm auf einmal destilliert. So erhielt ich aus 4 g Dimethylindacencarbonäure nur 0.6 g Kohlenwasserstoff. Mit concentrirter Schwefelsäure verharzt das Dimethylindacen wie Methylinden, in Aether ist es leicht löslich, desgleichen in Benzol, ein wenig schwerer in Alkohol.

Es ist oben²) erwähnt worden, dass *m*-Xylylendiacetessigester sich bei dem Versuche, ihn im Vacuum zu destilliren, zersetzt. Der zurückbleibende Syrup wird in einer Kältemischung steinhart, ohne jedoch zu krystallisiren; er ist leicht löslich in Benzol und Aether, unlöslich in Alkohol (also vom Xylylendiacetessigester durchaus verschieden) und unlöslich in Alkalien. Bei der Behandlung mit 80-procentiger Schwefelsäure geht er zunächst wie Xylylendiacetessigester in Lösung, bald aber beginnt sich ein fester Körper abzuscheiden. Giesst man nach 48 Stunden in Wasser, so erhält man Krümel oder Flocken, welche in ihren Eigenschaften vom Dimethylindacencarbonäureester gänzlich verschieden sind. Der Körper ist keine Säure, ist unlöslich in Alkohol wie in Wasser und schmilzt bei 300° noch nicht. In einer Bromatmosphäre addirt er nicht vier, sondern nur zwei Atome Brom, beim Kochen mit Kali bleibt er unverändert. Dennoch besitzt er dieselbe Bruttozusammensetzung wie Dimethylindacencarbonäuremonoäthylester. Er wurde zur Analyse aus Amylalkohol umkrystallisiert.

0.1827 g Sbst.: 0.4842 g CO_2 , 0.1062 g H_2O . — 0.1800 g Sbst.: 0.4802 g CO_2 , 0.0938 g H_2O .

Dimethylindacencarbonäuremonoäthylester erfordert: C 72.48, H 6.04.

Dieser Körper ergab ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$): C 72.25, 72.78, H 6.40, 6.06.

¹) Ann. d. Chem. 247, 160.

²) S. 2790.

Der gleiche Körper wurde auch aus *m*-Xylylendiacetessigester erhalten, welcher mehrere Monate bei Sommertemperatur gestanden hatte. Derselbe hatte dabei sein Aussehen nicht verändert. Ueber die Constitution dieses Körpers kann noch nichts Näheres ausgesagt werden.

430. Th. Curtius und C. Müller:

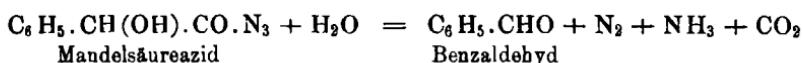
Bildung von Allophansäureestern aus Oxysäureaziden.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 8. August 1901.)

Wir haben das Hydrazid der Mandelsäure, $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$, näher untersucht. Die Verbindung entsteht in der normalen Weise durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Mandelsäureester.

Diazotirt man dieses Hydrazid in schwach salzsaurer Lösung, so scheidet sich das ölige Mandelsäureazid, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot N_3$, aus. Dasselbe ist höchst unbeständiger Natur. Schon während des Diazotirens in gut gekühlter Lösung lagert es sich partiell unter Wasser- aufnahme im Sinne der Gleichung



in Benzaldehyd, Kohlensäure, Ammoniak und Stickstoff um.

Die Leichtigkeit, mit welcher sich diese Hydrolyse vollzieht, ist überraschend, indem gewöhnlich die isolirten Säureazide, mit Wasser oder Alkohol gekocht, in Harnstoffe resp. Urethane übergeführt und dann mit Säuren mehr oder weniger energisch behandelt werden müssen, um die gewünschten Umsetzungen zu erleiden.

Diazotirt man allmählich, sodass noch ein Theil unverändertes Hydrazid sich in der Lösung befindet, so condensirt sich der aus dem gebildeten Azid entstehende Benzaldehyd spontan mit Ersterem, sodass sich Benzalphenylglykolsäurehydrazid, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$, aus der Lösung ausscheidet.

Dampft man die mit Alkohol versetzte, frisch bereitete, ätherische Azidlösung, welche also immer schon Benzaldehyd enthält, ein, so hinterbleibt ein farbloser, krystallinischer Rückstand, welchem man den beigemengten Benzaldehyd mit Aether leicht entziehen kann. Dieser Körper ist Allophansäureäthylester, $\text{NH}_2\text{CO.NH.CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, wie unzweifelhaft nachgewiesen werden konnte.