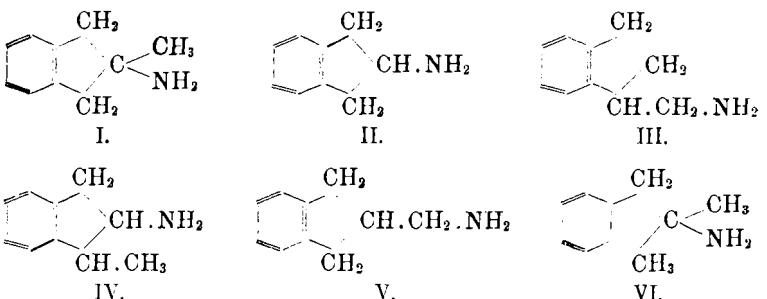


11. J. v. Braun, E. Danziger und Z. Koehler: Untersuchungen in der Inden-Reihe. IV.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau und dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Warschau.]

(Eingegangen am 16. November 1916.)

Das kürzlich¹⁾ von uns beschriebene β,β -Amino-methyl-hydrinden (I.) erwies sich bei einer Prüfung seiner physiologischen Eigenschaften wirksamer als das schon längere Zeit bekannte 2-Amino-hydrinden (II.).



Der Grund für diese Steigerung der Wirksamkeit konnte entweder in einer Verzweigung des Indenringes durch Auftreten einer Kohlenstoff-Seitenkette oder — unabhängig von der Gegenwart des Indenringes — in der tertiären Bindung der zum Benzolring β -ständigen Aminogruppe bestehen. Zur Klärung dieser Frage waren wir bestrebt, auf der einen Seite die mit I isomeren Amine von der Zusammensetzung $C_{10}H_{11}.NH_2$ darzustellen, die einen hydrierten Indenring enthalten, wobei aber natürlich die Glieder mit einem zum Benzolkern α -ständigen Aminorest von vornherein ausschieden, und wir versuchten, auf der anderen Seite die offene Base VI zu gewinnen. Das letztere Ziel konnten wir leider aus den im experimentellen Teil angegebenen Gründen nicht erreichen. Von den Indenderivaten dagegen gelang uns die Synthese der drei in Betracht kommenden Verbindungen III, IV und V, von denen V, unabhängig von uns, von James Kenner²⁾ erhalten und beschrieben worden ist^{2).} Die im Breslauer pharmakologischen Institut von Hrn. Geh. Rat Pohl ausgeführte Untersuchung dieser Basen zeigte nun auf Grund einiger orientierender Versuche merkwürdigerweise, daß sie qualitativ gleichartig wie I wirken, daß aber III quantitativ sich als viel schwächer erweist:

¹⁾ B. 49, 2642 [1916].

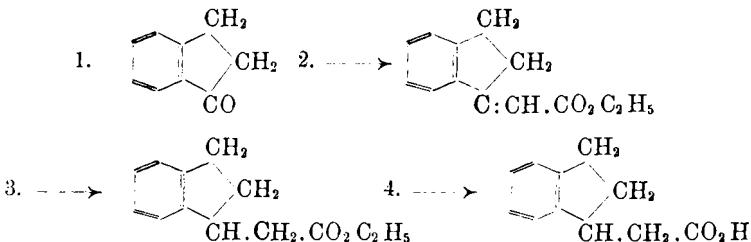
²⁾ Soc. 105, 2685 [1914]; C. 1915, I, 257. Unsere die Verbindung V betreffenden Versuche liegen auch schon 2 Jahre zurück.

möglicherweise beruht das darauf, daß alle übrigen Amine in doppeltem Sinne als β - resp. γ -Aminoderivate des Benzols aufgefaßt werden können, je nachdem man über das untere oder obere C-Atom des Indenringes zählt, während III teils als β -, teils als δ -Aminoderivat aufgefaßt werden muß, also gewissermaßen unsymmetrisch gebaut erscheint. Mehr läßt sich zunächst über die Zusammenhänge noch nicht sagen.

Interessante Verhältnisse stellten wir bei den den neuen Indenbasen entsprechenden Alkoholen fest, die wir bei Gelegenheit der Untersuchung der Amine zum Vergleich mit den in großer Zahl von dem einen von uns isolierten offenen fettaromatischen Alkoholen¹⁾ synthetisierten: sie stellen sehr zähe, glycerinähnliche Flüssigkeiten dar und zeigen bemerkenswerterweise kaum noch eine Andeutung von dem Geruch, der bei Abwesenheit der Indenringbindung allen Homologen des Benzylalkohols — ob verzweigt oder unverzweigt — in so charakteristischer Weise zukommt.

α -Hydrindyl-methylamin (III.).

Die Synthese des α -Hydrindylmethylamins läßt sich mit α -Hydrindon als Ausgangsmaterial durchführen, wenn man nach dem Schema:



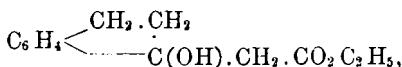
die α -Hydrindyl-essigsäure (4) aufbaut und sie über das Amid oder Hydrazid zum Amin abwandelt.

α -Hydrindyliden-essigester (2).

Bringt man α -Hydrindon (1 Mol.) in der etwa 5-fünffachen Menge Benzol mit Bromessigsäure-äthylester (1 Mol.) und Zink (1 At.) zusammen und wärmt auf dem Wasserbade an, so setzt bald eine Reaktion ein, die von selber weiter verläuft und erst gegen Ende durch noch 1 stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zum Abschluß gebracht wird. Beim Verarbeiten in der gewöhnlichen Weise durch Zusatz von eiskalter, verdünnter Säure, Ausäthern, Trocknen und Fraktionieren bekommt man im Vakuum (18 mm) bis 180° einen kleinen

¹⁾ B. 44, 2868 [1911]; 46, 1266 [1913]; 47, 262 [1914].

Vorlauf, wobei gleichzeitig Wasserabspaltung sich bemerkbar macht; von 180—182° geht die Hauptfraktion (gleich dem Gewicht des angewandten Hydrindons) über, von 182—200° folgt noch ein ganz kleiner Nachlauf unter Zersetzungerscheinungen. Die Hauptfraktion, die beim nochmaligen Destillieren unter 10 mm zwischen 166—168° übergeht, ist nicht unerheblich gelb gefärbt und verdankt diese Färbung einem ganz kleinen, analytisch nicht bestimmmbaren Gehalt an Brom. Schüttelt man mit verdünntem Alkali durch, so verschwindet die Farbe fast vollständig, die Substanz wird halogenfrei, der Siedepunkt ändert sich aber nicht im geringsten. Die Verbindung, die ein ziemlich zähes Öl von schwachem Geruch darstellt, erweist sich nicht als der primär zu erwartende Oxyester:



sondern als der daraus durch Wasserabspaltung hervorgegangene ungesättigte Ester.

0.1853 g Sbst.: 0.5263 g CO₂, 0.1151 g H₂O.

C₁₃H₁₄O₂. Ber. C 77.23, H 6.93.

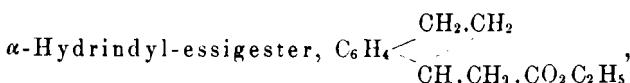
Gef. » 77.46, » 6.95.

Die Doppelbindung nimmt wie bei den Kondensationsprodukten monocyclischer Ringketone mit Bromessigester und Zink die semicyclische Lage ein: denn wenn man den Ester (2 Tl.) mit eiskalter 1-prozentiger Lösung von Kaliumpermanganat (1 Tl.) bis zur Entfärbung schüttelt und durch die mit Kohlendioxyd gesättigte Lösung Wasserdampf durchleitet, so verflüchtigt sich reines α-Hydrindon, das wir zum Überfluß noch durch sein bei 230° schmelzendes Semicarbazon identifizierten.

Wie Permanganat, so wird auch Bromlösung von dem Ester momentan entfärbt; das entstehende Dibromid stellt ein dickes, nicht krystallisierendes Öl dar.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten des ungesättigten Esters beim Verseifen: erwärmt man ihn mit Alkali, so erfolgt erst Gelb-, dann Braunfärbung, schließlich Umwandlung in ein säure- und alkaliunlösliches Harz; verseift man mit verdünnter Schwefelsäure, so wird zwar spurenweise (zu 0.1% etwa) eine alkalilösliche feste Substanz gebildet, die bei 85—86° schmilzt und möglicherweise die Hydrindylidenessigsäure darstellt, fast die Gesamtmenge des Esters geht aber unter Verseifung, Kohlendioxyd-Verlust und Verschiebung der Doppelbindung in α-Methylinden über.

Nicht minder merkwürdige Erscheinungen konnten wir bei der Behandlung des Esters mit Wasserstoff und Palladium beobachten, die wir zur Darstellung von



anwandten.

Verfährt man zur Reindarstellung des ungesättigten Esters so, daß man das Umsetzungsprodukt mit Zink und Bromessigester fraktioniert, dann mit Alkali durchschüttelt und wieder fraktioniert, so nimmt die Verbindung in Methylalkohol bei Gegenwart einer Spur Palladiumchlorür und etwas Gummilösung mit größter Begierde 2 Atome Wasserstoff auf und liefert quantitativ den gesättigten Ester. Verfährt man aber bei der Reindarstellung so, daß man das Umsetzungsprodukt mit Bromessigester und Zink nur mit Natronlauge durchschüttelt und dann erst fraktioniert, so nimmt der Ester, der genau denselben Siedepunkt besitzt und in dem analytisch keine Verunreinigung nachweisbar ist, erstens den Wasserstoff sehr langsam auf und zweitens erleidet er dabei eine Spaltung, denn als Hauptprodukt resultiert (neben sehr geringen Mengen Hydrindylessigester) ein unter 12 mm bei 60—70°, unter Atmosphärendruck bei 182—183° siedender Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{12}$,

0.1809 g Sbst.: 0.6013 g CO_2 , 0.1505 g H_2O .

Ber. C 90.84, H 9.16.

Gef. » 90.65, » 9.31,

der unschwer als α -Methyl-hydriden zu identifizieren war.

$\alpha_4^{16} = 0.9661$, $n_D = 1.53938$, Mol.-Ref. = 42.58 [$C_{10}H_{12}$ | 8 ber. 42.86].

Wir haben es hier mit einer eigenartigen Beeinflussung durch Spuren einer Verunreinigung zu tun, die sich insofern von bisher bekannten Beeinflussungen bei der Paal-Skitaschen Reduktion unterscheidet, als deren Wirkung, soweit uns bekannt, sich bisher immer nur in einer Verzögerung resp. Verhinderung der Reduktion geäußert hat.

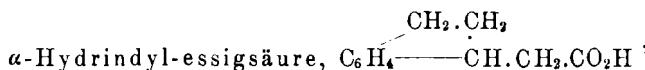
Der Hydrindylessigsäure-äthylester stellt ein unter 12 mm bei 149—150° ohne Vor- und Nachlauf siedendes wasserhelles, angenehm riechendes Öl dar, das völlig permanganatbeständig ist.

0.1456 g Sbst.: 0.4081 g CO_2 , 0.1057 g H_2O .

$C_{13}H_{16}O_2$. Ber. C 76.44, H 7.90.

Gef. » 76.54, » 8.12.

Im Gegensatz zum ungesättigten Ester läßt er sich in alkoholisch-wässriger Lösung mit Alkali glatt verseifen. Die



die in fast theoretischer Ausbeute gewonnen werden kann, ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich; aus Petroläther krystallisiert sie in farblosen glänzenden Blättchen vom Schmp. 60—61°.

0.1073 g Sbst.: 0.2942 g CO₂, 0.0689 g H₂O.

$C_{11}H_{12}O_2$. Ber. C 74.96, H 6.87.

Gef. » 74.78, » 7.18.

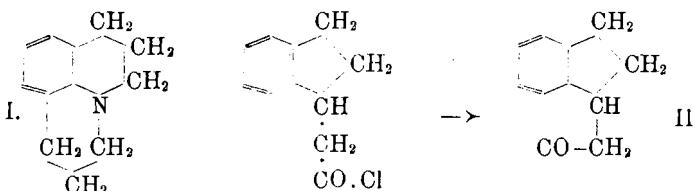
Das zugehörige, in der üblichen Weise darstellbare, unter 11 mm bei 146° als farblose Flüssigkeit siedende Säurechlorid,

0.1289 g Sbst.: 0.3204 g CO₂, 0.0685 g H₂O, 0.0234 g Cl.

$C_{11}H_{11}OCl$. Ber. C 67.87, H 5.70, Cl 18.23.

Gef. » 67.79. » 5.95. » 18.15

bot — außer als Ausgangsmaterial für das Säureamid — noch Interesse wegen der Frage, wie sich wohl bei ihm die Einwirkung von Aluminiumchlorid gestalten würde. Bei der Leichtigkeit nämlich, mit welcher der Hydridonring zustande kommt, bei der Leichtigkeit ferner, mit welcher bei der Julolidin-Synthese zwei Ringe benachbart aneinander an den Benzolkern angegliedert werden (I.), hielten wir die Synthese eines ähnlichen Gebildes (II.) als durchaus wahrscheinlich.



Der Versuch zeigte indessen, daß ein solcher Ringschluß sich nicht realisieren läßt: das Hydrindylessigsäurechlorid, das unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid mit größter Leichtigkeit mit Benzol, Toluol, Anisol usw. reagiert — auf die hierbei entstehenden hochmolekularen Derivate der Indenreihe werden wir bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen —, verhält sich völlig passiv, wenn es in Petroläther oder Ligroin mit Aluminiumchlorid erwärmt wird: es kann selbst nach mehrstündiger Einwirkung quantitativ zurückgewonnen werden.

Das



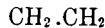
α -Hydrindyl-essigsäureamid, C_6H_4 —CH.CH₂.CO.NH₂

das aus dem Chlorid und eiskaltem wäßrigem Ammoniak leicht gewonnen werden kann, ist farblos, in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und schmilzt bei 90°.

0.1408 g Sbst.: 10.0 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{11}H_{13}ON$. Ber. N 8.00. Gef. N 8.30.

Das

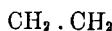


α -Hydrindyl-essigsäurehydrazid, $C_6H_4 - \overset{\cdot}{CH} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, kann mit fast 80% Ausbeute aus dem Ester durch 6-stündiges Kochen am Rückflußkühler mit Hydrazinhydrat (1.5 Mol.), Absaugen der beim Erkalten erstarrenden Masse und Umkristallisieren aus heißem Wasser gewonnen werden. Feine verfilzte Nadelchen vom Schmp. 113°, die sich leicht in heißem Wasser, Alkohol und Äther, kaum in Ligroin und Petroläther lösen.

0.1004 g Sbst.: 13.0 ccm N (18°, 763 mm).

$C_{11}H_{14}ON_2$. Ber. N 14.74. Gef. N 15.05.

Das in ätherischer Lösung dargestellte Chlorhydrat ist fest und schmilzt bei 208°.



α -Hydrindyl-methylamin, $C_6H_4 - \overset{\cdot}{CH} \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

Das Amid der Hydrindylessigsäure lässt sich mit Brom und Alkali nach Hofmann abbauen, aber die Ausbeute an der Base ist eine sehr schlechte (15% der Theorie). Sie wächst auf das Doppelte, wenn man die Methode von Curtius wählt, das Chlorhydrat des Hydrazids mit 1 Mol. Natriumnitrit zu dem ölig ausfallenden Azid umsetzt, dieses 4 Stunden mit absolutem Alkohol kocht, eindunstet und das ölige Urethan im Rohr bei 120° mit Salzsäure versetzt. In beiden Fällen ist das basische Produkt das gleiche:

0.1005 g Sbst.: 0.2993 g CO_2 , 0.0817 g H_2O .

$C_{10}H_{13}N$. Ber. C 81.58, H 8.91.

Gef. » 81.22, » 9.10,

es siedet unter 13 mm völlig konstant bei 125—126° als farblose, nicht allzu intensiv riechende, in Wasser etwas lösliche Flüssigkeit, liefert ein gut kristallisiertes, bei 212—214° schmelzendes Chlorhydrat,

0.1617 g Sbst.: 0.3871 g CO_2 , 0.1163 g H_2O , 0.0308 g Cl.

$C_{10}H_{14}NCl$. Ber. C 65.36, H 7.89, Cl 19.32.

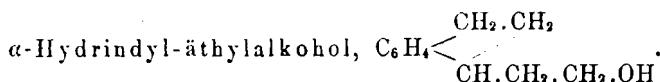
Gef. » 65.29, » 8.15, » 19.05,

ein sich bei 235° versetzendes Platinsalz, ein Pikrat vom Schmp. 176—177°,

0.1169 g Sbst.: 15.2 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{16}H_{16}N_4O_7$. Ber. N 14.90. Gef. N 14.92,

und vereinigt sich im Gegensatz zum β,β -Amino-methyl-hydrinden mit Salicylaldehyd zu einer gelben ölichen Salicalverbindung.

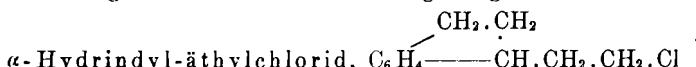


Im Anschluß an die Untersuchungen des einen von uns über die Geruchseigenschaften der fettaromatischen Alkohole in ihrer Abhängigkeit von der Länge und Verzweigung der Seitenkette haben wir aus dem Hydrindylessigester auch den in der Überschrift genannten Alkohol gewonnen. Er läßt sich durch Reduktion mit Natrium und Alkohol in einer Ausbeute von fast 40 % fassen, siedet unter 11 mm bei 150—152°:

0.1381 g Sbst.: 0.3957 g CO₂, 0.1055 g H₂O.

C₁₁H₁₄O. Ber. C 81.43, H 8.79,
Gef. » 81.49, » 8.87,

und überraschte uns ganz außerordentlich durch seine Eigenschaften: er stellt nämlich im Gegensatz zu den geradlinig und verzweigt gebauten, offenen, fettaromatischen Alkoholen eine dickölige Flüssigkeit dar, die fast geruchlos ist. Auch das zugehörige



das mit konzentrierter Salzsäure im Rohr bei 120° gewonnen wird und unter 14 mm bei 132—134° siedet,

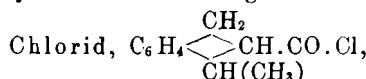
0.1085 g Sbst.: 0.2905 g CO₂, 0.0713 g H₂O, 0.0212 g Cl.

C₁₁H₁₃Cl. Ber. C 73.11, H 7.25, Cl 19.64.
Gef. » 73.02, » 7.35, » 19.54,

hat einen ganz bedeutend viel schwächeren Geruch als alle offenen Homologen des Benzylchlorids.

α-Methyl-β-amino-hydriden (IV.).

Die zur Darstellung dieses Amins nötige *α*-Methyl-hydriden-β-carbonsäure kann bequem nach Roser¹⁾ aus dem Benzyl-acetessigester über die Methylinden-carbonsäure gewonnen werden. Ihr

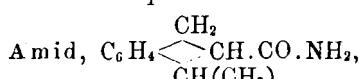


stellt ein unter 20 mm bei 150° siedendes farbloses Öl dar,

0.2145 g Sbst.: 0.5324 g CO₂, 0.1144 g H₂O, 0.0387 g Cl.

C₁₁H₁₁OCl. Ber. C 67.87, H 5.70, Cl 18.23.
Gef. » 67.69, » 5.97, » 18.04,

das mit wäßrigem Ammoniak quantitativ in das



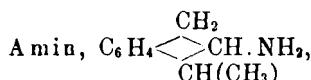
übergeht. Dieses ist in Alkohol und Äther leicht löslich und schmilzt bei 130°.

¹⁾ A. 247, 157 [1888].

0.1066 g Sbst.: 7.7 ccm N (16°, 750 mm).

$C_{11}H_{13}ON$. Ber. N 8.00. Gef. N 8.42.

Der Hofmannsche Abbau des Amids führt zum



in ebenso schlechter Ausbeute wie bei der Base III. Das neue Isomere siedet unter 11 mm bei 108—110° als farblose, schwach basisch riechende Flüssigkeit,

0.1619 g Sbst.: 0.4809 g CO_2 , 0.1307 g H_2O .

$C_{10}H_{13}N$. Ber. C 81.58, H 8.91.

Gef. » 81.59, • 9.09,

liefert ein bei 202° schmelzendes Chlorhydrat,

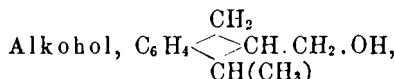
0.1481 g Sbst.: 0.3548 g CO_2 , 0.1034 g H_2O , 0.0291 g Cl.

$C_{10}H_{14}NCl$. Ber. C 65.36, H 7.69, Cl 19.32.

Gef. • 65.34, » 7.81, » 19.65.

ein Pikrat vom Schmp. 239° und eine gut aus Alkohol krystallisierende Benzoylverbindung vom Schmp. 137°: die Derivate sind also deutlich vom β,β -Amino-methyl-hydrinden und vom α -Hydrindyl-methylamin verschieden.

Wie im vorhergehenden Abschnitt, so haben wir auch hier die Gelegenheit benutzt, um den mit Hydrindyläthylalkohol isomeren



darzustellen. Der aus der α -Methylhydrinden- β -carbonsäure leicht zu gewinnende Äthylester, der eine farblose und nahezu geruchlose, unter 11 mm bei 150—151° siedende Flüssigkeit darstellt,

0.1343 g Sbst.: 0.3778 g CO_2 , 0.0939 g H_2O .

$C_{13}H_{16}O_2$. Ber. C 76.44, H 7.90.

Gef. » 76.12, » 7.82,

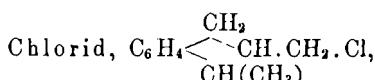
liefert ihn bei der Ladenburgschen Reduktion mit 35 % Ausbeute als ein gleich dem Hydrindyläthylalkohol sehr zähes, unter 11 mm bei 148—150° siedendes Öl.

0.1299 g Sbst.: 0.3859 g CO_2 , 0.1041 g H_2O .

$C_{11}H_{14}O$. Ber. C 81.43, H 8.71.

Gef. » 81.43, • 8.37.

Auch dieser Alkohol ist geruchlos, und ebenso wenig Geruch besitzt das ihm entsprechende



das aus dem Alkohol im Rohr mit konzentrierter Salzsäure bei 120° gewonnen wird. Sdp. 135—138° unter 11 mm.

0.1334 g Sbst.: 0.3583 g CO₂, 0.0892 g H₂O, 0.0262 g Cl.

C₁₁H₁₃Cl. Ber. C 73.11, H 7.25, Cl 19.64.

Gef. » 73.25, » 7.48, » 19.64.

Die Gegenwart des hydrierten Indenringes beeinflußt also zweifellos in hohem Grade die Geruchseigenschaften.

β -Hydrindyl-methylamin (V.).

Das β -Hydrindyl-methylamin stellten wir ganz so wie Kenner¹⁾ aus β -Hydrinden-carbonsäure, C₆H₄— $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}=\text{C} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ —CH.CO₂H, über den Ester,

Alkohol, das Bromid und die Phthalimidoverbindung dar, nachdem wir zunächst festgestellt hatten, daß die Umsetzung von β -Hydrindon mit Zink und Bromessigester im Gegensatz zum α -Hydrindon ganz unerquicklich verläuft und zu einem zähen, offenbar hochmolekularen Produkt führt. Die Angaben von Kenner²⁾ möchten wir noch dahin ergänzen, daß das Pikrat der Base bei 180—182° schmilzt, die Benzoylverbindung bei 120—121° und die Salicalverbindung bei 66° (Mischprobe bei der Salicalverbindung des β,β -Hydrindyl-methylamins bei 55—63°), so daß eine sehr deutliche Verschiedenheit von dem bei der Reduktion des *o*-Xylylencyanids resultierenden Amin vorhanden ist.

β -Chlorisoamyl-benzol, C₆H₅.CH₂.C(CH₃)₂Cl und Amine.

Wird das dem Benzylidimethylcarbinol, C₆H₅.CH₂.C(CH₃)₂.OH, entsprechende, bereits von Klages³⁾ beschriebene Chlorid mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen behandelt, so gelingt es nicht, in nachweisbarem Umfang darin das Chlor durch einen basischen Rest zu ersetzen: bei kurzer Einwirkung und tieferer Temperatur findet kaum eine Umsetzung statt, bei energischerer Behandlung erhält man als Reaktionsprodukt eine stickstoffreie Verbindung C₁₀H₁₂,

0.1948 g Sbst.: 0.6466 g CO₂, 0.1642 g H₂O.

C₁₀H₁₂. Ber. C 90.84, H 9.16.

Gef. » 90.51, » 9.42,

die genau den Siedepunkt des bereits von Grignard⁴⁾ aus dem Carbinol und von Klages (l. c.) aus dem Chlorid dargestellten β,β -Dimethylstyrols, C₆H₅.CH:C(CH₃)₂ (181—183°), besitzt. Die Synthese des β -Aminoisoamylbenzols scheint fürs erste leider nicht im Bereich der Möglichkeit zu liegen.

¹⁾ l. c.

²⁾ Die uns nicht im Original, sondern nur als Zentralblatt-Referat zugänglich waren.

³⁾ B. 37, 1721 [1904]. ⁴⁾ C. r. 130, 1324.