

**9. W. Borsche und M. Pommer: Über Hydrinden. I.**

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1920.)

Bei organisch-präparativen Studien über die katalytische Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe haben wir bereits im Herbst 1913 gefunden, daß sich Inden durch Schütteln mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium vollkommen glatt zu dem vorher nur schwer in größeren Mengen zu beschaffenden Hydrinden reduzieren läßt. Wir haben das so gewonnene Präparat benutzt, um sein bis dahin nur lückenhaft bekanntes Verhalten bei Substitutionsreaktionen planmäßig zu untersuchen, sind aber an der vollen Durchführung unserer Absicht leider durch den Ausbruch des Krieges verhindert worden. Jetzt wird die Bearbeitung dieses Gebietes auch von verschiedenen anderen Seiten in Angriff genommen. Und da wir infolge dringenderer Aufgaben noch nicht wieder darauf haben zurückkommen können, möchten wir die Veröffentlichung unserer bisherigen Beobachtungen nicht länger aufschieben, so gern wir sie auch erst noch weiter abgerundet und vervollständigt hätten.

Unser Ausgangsmaterial bereiteten wir uns, indem wir durch Wasserdampf-Destillation gereinigtes käufliches Inden in Portionen von 100 ccm mit 0.05 g Pd-Kolloid, die in einigen ccm Wasser suspendiert waren, mit Wasserstoff von Atmosphärendruck schüttelten. Er wurde lebhaftest absorbiert, im Anfang unter merklicher freiwilliger Erwärmung. Nach zwei Tagen war die Reaktion beendet. Der gesättigte Kohlenwasserstoff wurde durch Überblasen mit Dampf vom Pd befreit, getrocknet und destilliert. Er zeigte den Sdp. 176°,  $d_{20}$  0.9645,  $n_D$  1.5381, M 38.30 (ber. M 38.25) und erwies sich gegenüber Permanganatlösung und konz. Schwefelsäure als Inden-frei. Unsere Versuche damit betrafen vor allem sein Verhalten bei der Bromierung, bei der Nitrierung, bei der Sulfurierung und bei der Reaktion von Friedel-Crafts.

### I. Hydrinden und Brom.

Über die Bromierung des Hydrindens liegen bereits Angaben von Perkin jun. und Révay vor<sup>1)</sup>. Sie haben bei der Einwirkung von Brom auf eine Chloroform-Lösung des Kohlenwasserstoffs ein nicht näher beschriebenes Dibrom-hydrinden erhalten, das bei der Destillation in Bromwasserstoff und ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Brominden zerfiel. Unsere bisherigen Versuche wurden mit je 24 g Hy-

<sup>1)</sup> B. 27, Ref. 465 [1894].

drinden ohne Verdünnungsmittel und bei Gegenwart von etwas rotem Phosphor ausgeführt und zwar mit 1, 2 und 4 Mol. Brom. In jedem Fall wurde das Brom in zerstreutem Tageslicht allmählich zugetropft, dann bis zum Verschwinden der Bromdämpfe am Rückflußkühler erwärmt und schließlich mit Wasserdampf destilliert.

Im ersten Falle verflüchtigte sich damit fast die gesamte Menge des Reaktionsproduktes. Der geringe, nicht flüchtige Rückstand erstarnte beim Erkalten zu langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 125°, in denen ihrem Bromgehalt nach ein Monobrom-inden oder Mono-brom-hydrienen vorlag:

0.1124 g Sbst. (Rohprodukt): 0.0448 g Br.

$C_9H_7Br$ . Ber. Br 40.99.

$C_9H_9Br$ . Ber. » 40.57. Gef. Br 39.86.

Der flüchtige Anteil enthielt neben unverändertem Ausgangsmaterial und einer kleinen Menge bromhaltiger Substanz vor allem Inden.

Bei Anwendung von 2 Mol. Brom hatte sich die Menge des mit Wasserdampf nicht flüchtigen Auteils, der diesmal nur teilweise erstarnte, erheblich vermehrt. Sein Verhalten entsprach etwa den Angaben von Perkin jun. und Révay. Bei 14 mm destilliert, ergab er einen bis 120° übergehenden Vorlauf von ungefähr der gleichen Zusammensetzung wie das Destillat beim ersten Versuch, eine von 120—160° übergehende Hauptfraktion, aus der beim Stehen reichlich die schon erwähnten, bei 125° schmelzenden Nadeln auskristallisierten, und einen bis gegen 200° übergehenden Nachlauf, aus dem sich vorläufig kein gut charakterisierter Stoff weiter isolieren ließ.

Im dritten Fall (4 Mol. Brom endlich war in dem Rohprodukt von der Bromierung überhaupt nichts mit Wasserdampf Flüchtiges mehr vorhanden. Es gab bei der Destillation unter verminderter Druck bis 120° einen unbedeutenden Vorlauf, bei 120–123° ein klares, gelbliches Öl, anscheinend einfach bromiertes Hydrinden.

0.1362 Sbst.: g  $CO_2$  <sup>1)</sup>, 0.0562 g  $H_2O$ , 0.0554 g  $Br_2$ .

$C_9H_7Br$ . Ber. C 55.40, H 3.61, Br 40.99.

$C_9H_9Br$ . » » 54.82, » 4.61, » 40.57.

Gef. » , » 4.62, » 40.68.

Die Fraktion 125–160° bestand in der Hauptsache aus dem bei 125° schmelzenden Stoff. Ihr schloß sich bis gegen 200° ein schweres, rotbraunes, noch nicht näher untersuchtes Öl an.

## II. Hydrinden und Salpetersäure.

Mit der Nitrierung des Hydrindens hat sich vor uns anscheinend nur Dunkelsbühler beschäftigt<sup>2)</sup>. Er versuchte sie zunächst mit

<sup>1)</sup> Ging durch einen unglücklichen Zufall verloren. <sup>2)</sup> B. 33, 2895 [1900].

Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemischen, aber ohne brauchbares Ergebnis. Besseren Erfolg hatte er seiner Aussage nach mit Salpetersäure D 1.52 allein bei  $10^\circ$ . Näheres darüber hat er aber nicht mitgeteilt. Wir sind nach verschiedenen Vorversuchen, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll, schließlich auf folgendem Wege zu analytisch reinem Mononitro-hydrinden gelangt:

Zu einer auf  $-10^\circ$  abgekühlten Mischung von 20 ccm Hydrinden, 20 ccm Essigsäure-anhydrid und 2 g Harnstoffnitrat wurden unter gutem Umschütteln 20 ccm Salpetersäure D 1.52 getropft. Die Mischung blieb noch einige Stunden in der Kältemischung stehen und wurde dann mit Eiswasser verdünnt. Dabei fiel das Produkt der Nitrierung als rotbraunes Öl aus, das mit Äther aufgenommen, mit Natrium-carbonat-Lösung entsäuert und über Chlorcalcium getrocknet wurde. Es bildete nach der Rektifikation (Sdp.<sub>12</sub> 146°) eine gelbe Flüssigkeit von charakteristischem süßlichen Geruch; die Ausbeute daran betrug etwa 50% der Theorie.

0.1977 g Sbst.: 0.4799 g CO<sub>2</sub>, 0.1037 g H<sub>2</sub>O. — 0.2239 g Sbst.: 16.3 ccm N ( $20^\circ$ , 753 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 66.22, H 5.56, N 8.59.  
Gef. • 66.20, • 5.87, » 8.22.

In wässriger Suspension mit Pd-Kolloid und Wasserstoff geschüttelt, absorbierte unser Präparat letzteren langsam, aber stetig. 3 ccm davon ließen sich im Verlauf einiger Tage fast restlos in das zugehörige Amin überführen, das, in der üblichen Weise isoliert und gereinigt, unter gewöhnlichem Druck bei 241° als farbloses Öl überdestillierte. Wir haben danu aber die Versuche nach dieser Richtung zunächst abgebrochen, weil wir inzwischen gefunden hatten, daß unser Rohmaterial neben dem erwarteten  $\beta$ - auch  $\alpha$ -Nitro-hydrinden enthielt<sup>1)</sup> und uns eine Trennung der beiden Isomeren weder vor noch nach der Reduktion gelang.

### III. Hydrinden und Schwefelsäure.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Hydrinden ist zuerst schoa vor einer Reihe von Jahren von Spilker untersucht worden<sup>2)</sup>. Nach seinen Beobachtungen entstehen dabei, ähnlich wie aus Naphthalin, nebeneinander  $\alpha$ - und  $\beta$ -Monosulfonsäure, deren Mengenver-

<sup>1)</sup> Es gab nämlich bei der Oxydation mi Permanganat statt reiner, bei 161° schmelzender 4-Nitro-phthalsäure ein unscharf um 146—148° schmelzendes Säuregemisch. Ähnliches geben auch v. Braun, Arkuszewski und Köhler, B. 51, 292 [1918], für das von ihnen beschriebene Nitro-hydrinden an, das aus Hydrinden und Salpeter-schwefelsäure bei  $-5^\circ$  entstanden war.

<sup>2)</sup> B. 26, 1539 [1893].

hältnis abhängig ist von der Temperatur, bei der man sulfuriert. Arbeitet man unter Vermeidung jeglicher Erwärmung, so überwiegt die schwerer lösliche und leichter rein zu erhaltende  $\beta$ -Säure, deren Konstitution später von Moschner endgültig festgelegt worden ist<sup>1)</sup>.

Wir sind bei der Wiederaufnahme dieser früheren Versuche zunächst dem Einfluß der Temperatur auf den Verlauf der Sulfurierung etwas genauer nachgegangen, weil wir hofften, es würde uns gelingen, durch ihre Abänderung die Ausbeute an der bisher nur schwer erhältlichen Hydrinden- $\alpha$ -monosulfonsäure zu heben. Das ist uns nicht gegückt. Aber wir beobachteten dabei wenigstens, daß sich die Menge der  $\beta$ -Säure mit steigender Temperatur auf Kosten der  $\alpha$ -Säure ständig vermehrt, und haben uns dementsprechend zu ihrer Bereitung schließlich des folgenden Verfahrens bedient:

10 ccm Hydrinden werden mit 10 ccm konz. Schwefelsäure gemischt und unter öfterem Umschütteln auf 150° erwärmt, bis eine homogene, dunkelrotbraune Flüssigkeit entstanden ist. Sie wird nach dem Erkalten mit 50 ccm Wasser verdünnt, unter guter Kühlung mit starker Natronlauge neutralisiert und mit Kochsalz gesättigt. Dabei scheidet sich reines, krystallwasser-haltiges hydrinden- $\beta$ -monosulfonsaures Natrium aus.

Um es in das zugehörige Sulfochlorid zu verwandeln, wird es im Trockenschrank einige Stunden bei 110—120° getrocknet, gut mit der gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid gemischt und 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Es entsteht ein ziemlich dünnflüssiger Brei, der beim Verdünnen mit Eiswasser rohes Hydrinden- $\beta$ -sulfochlorid als schweres, bräunliches Öl abscheidet. Es wird mit Äther aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und zu weiterer Reinigung nach dem Abdestillieren des Äthers am besten aus niedrig (bei 30—50°) siedendem Petroläther umkristallisiert, aus dem es in großen, farblosen Prismen wieder herauskommt. Ihren Schmelzpunkt fanden wir etwas höher als Spilker und Moschner bei 40°, den des daraus gewonnenen Sulfamids dagegen übereinstimmend mit den früheren Angaben bei 134.5°.

An neuen Abkömmlingen der Hydrinden- $\beta$ -sulfonsäure haben wir nach bekannten Methoden gewonnen:

Das Anilid,  $C_9H_9SO_2.NH.C_6H_6$ , aus verd. Essigsäure oder Alkohol große, weiße Nadeln vom Schmp. 129°.

0.1683 g Sbst.: 8.2 ccm N (23°, 746 mm).

$C_{15}H_{15}O_2NS$ . Ber. N 5.13. Gef. N 5.40.

Das *p*-Toluidid,  $C_9H_9SO_2.NH.C_6H_4.CH_3$ , aus Alkohol weiße, glänzende Krystalle vom Schmp. 143—144°.

---

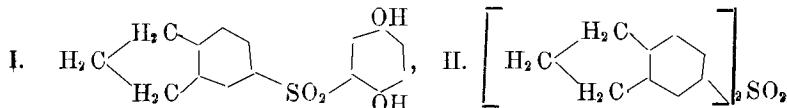
<sup>1)</sup> B. 33, 737 [1900].

0.1534 g Sbst.: 0.3781 g CO<sub>2</sub>, 0.0832 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>NS. Ber. C 66.85, H 5.97.

Gef. » 67.22, » 6.00.

Hydrinden- $\beta$ -sulfinsäure, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>.SO<sub>2</sub>H, vom Schmp. 71—72° und daraus Hydrochinon- $\beta$ -hydrinden-sulfon (I.), aus verd. Me-



thylalkohol farblose, sich an der Luft aber bald bräunende Krystallchen vom Schmp. 200—201.

0.1608 g Sbst.: 0.3691 g CO<sub>2</sub>, 0.0762 g H<sub>2</sub>O. — 0.1925 g Sbst.: 0.1516 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S. Ber. C 62.03, H 4.86, S 11.05.

Gef. » 62.69, » 5.00, » 10.82.

$\beta$ -Sulphydryl-hydrinden, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>.SH, ein gelbliches, beim Abkühlen erstarrendes Öl vom Sdp.<sub>754</sub> 254—255°.

0.2217 g Sbst.: 0.3416 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>S. Ber. S 21.36. Gef. S 21.17.

$\beta$ ,  $\beta'$ (?) Dihydrindylsulfon (II.), auch nach dem Kochen mit Tierkohle und wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol noch grünlichgelbliche Krystalle vom Schmp. 180—181°.

0.1634 g Sbst.: 0.1280 g SO<sub>4</sub>Ba.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. S 10.75. Gef. S 10.76.

Bei einem Versuch, hydrinden- $\beta$ -sulfonsaures Natrium (14 g) durch Destillation mit Cyankalium (4 g) in das Nitril der Hydrinden- $\beta$ -carbon-säure überzuführen, erhielten wir nur Spuren von diesem und in der Haupt-sache Hydrinden<sup>1)</sup>.

#### IV. Acetyl- und Benzoyl-hydrinden.

Bei der Kondensation von Hydrinden mit Acetylchlorid nach Friedel-Crafts haben wir vielleicht infolge abweichender äußerer Bedingungen insofern ein anderes Resultat bekommen als J. v. Braun und seine Mitarbeiter<sup>2)</sup>, als unser Acetyl-hydrinden beim

<sup>1)</sup> Anm. bei der Korrektur: Hr. G. John hat das Nitril inzwischen aus Hydrinden und Bromcyan nach dem Verfahren von Karrer und Zeller (Helv. chim. acta 2, 482 [1919]) dargestellt. Es ist flüssig und siedet unter 15 mm bei 105°.

0.1652 g Sbst.: 0.5064 g CO<sub>2</sub>, 0.0919 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N. Ber. C 83.88, H 6.34.

Gef. » 83.62, » 6.28.

<sup>2)</sup> B. 53, 1155 [1920].

oxydativen Abbau neben 1.2.4-Benzol-tricarbonsäure (Trimellitsäure) verhältnismäßig reichlich 1.2.3-Benzol-tricarbonsäure (Hemimellitsäure) lieferte. Es war also jedenfalls ein Gemisch der beiden möglichen *Bz*-substituierten Acetyl-hydrindene und nicht reine  $\beta$ -Verbindung, wie wir im Hinblick auf das Verhalten des  $\alpha$ -Xyols bei der Friedel-Craftsschen Reaktion<sup>1)</sup> ursprünglich angenommen hatten. Die kry-stallisierten Derivate, die wir daraus gewannen, machten jedoch einen vollkommen einheitlichen Eindruck. Da ihre Schmelzpunkte, soweit es sich um beiderseitig dargestellte Stoffe handelt, nur ganz unwesentlich von v. Brauns Angaben abweichen, dürften sie der  $\beta$ -Reihe angehören, sei es, daß die  $\alpha$ -Isomeren infolge größerer Löslichkeit in den Mutterlaugen von Darstellung und Reinigung zurückblieben, sei es, daß sie sich wegen der *ortho*-Stellung des Acyls zum alicyclischen Ring und dadurch verursachter sterischer Hinderung von vornherein nur schwierig und in unverhältnismäßig geringem Umfange gebildet hatten. Unser Benzoyl-hydrinden schmolz trotz analytischer Reinheit ziemlich unscharf innerhalb mehrerer Grade. Es wird also ebenfalls  $\alpha$ - neben der überwiegend entstandenen  $\beta$ -Verbindung enthalten haben.

#### A. Acetyl-hydrinden, $C_9H_9.CO.CH_3$

Eine Mischung von 12 g Hydrinden, 100 g Schwefelkohlenstoff und 10 g Acetylchlorid wurde unter Eiskühlung mit 15 g  $AlCl_3$  in kleinen Portionen versetzt, dann einige Zeit in der Kälte sich selbst überlassen und schließlich bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Dann zerlegten wir mit Eiswasser und 10 ccm rauchender Salzsäure und arbeiteten in bekannter Weise auf. Das Keton, das wir so erhielten, entsprach in seinen äußereren Eigenschaften ganz der Beschreibung von v. Braun; es kochte unter 748 mm bei 267 - 268°.

0.0994 g Sbst.: 0.3007 g  $CO_2$ , 0.0672 g  $H_2O$ .  
 $C_{11}H_{12}O$ . Ber. C 82.45, H 7.56.  
 Gef. » 82.50, » 7.57.

#### Hydrinden- $\beta$ -carbonsäure, $C_9H_9.CO_2H$ , aus Acetyl-hydrinden.

5 g des Ketons wurden mit einer Hypobromit-Lösung aus 200 ccm Wasser, 20 g Ätznatron und 6 ccm Brom bis zu vollkommener Lösung auf der Maschine geschüttelt. Dann fällten wir mit etwas schwefriger

<sup>1)</sup> Klaus und Claussen, B. 19, 232 [1886]; Elbs, J. pr. [2] 35, 467 [1887].

Säure und Schwefelsäure und krystallisierten die getrocknete Roh-säure wiederholt aus Benzol um. Sie schmolz schließlich konstant bei 183°, etwas höher, als bisher angegeben<sup>1)</sup>.

0.1973 g Sbst.: 0.5348 g CO<sub>2</sub>, 0.1100 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.04, H 6.22.  
 Gef. » 73.94, » 6.23.

Trimellitsäure und Hemimellitsäure aus  
 roher Hydrinden-carbonsäure.

2 g roher Hydrinden-carbonsäure vom vorigen Versuch wurden in 4-proz. Natronlauge gelöst und bei Wasserbad-Temperatur so lange mit kleinen Portionen kaltgesättigter Kaliumpermanganat-Lösung versetzt, bis deren Farbe auch nach längerer Zeit bestehen blieb. Nun wurde mit etwas Alkohol entfärbt, abgesaugt, stark eingeengt, ange-säuert und die Fällung aus verd. Schwefelsäure umkrystallisiert. Dabei schieden sich zuerst weiße, zu Krusten vereinigte Körnchen von Trimellitsäure ab (Schmp. lufttrocken etwa 217°), dann weiße Nadeln von Hemimellitsäure, die von 185° an sinterten, bei etwa 189° schmolzen und zu größerer Sicherheit auch noch durch ihr charakteristisches Verhalten gegen Bleiacetat- und Bariumhydroxyd-Lösung<sup>2)</sup> identifiziert wurden.

Acetyl-hydrinden Semicarbazone, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>.C=CH<sub>3</sub>-N.NH.CO.NH<sub>2</sub>, löst sich in etwa der 100-fachen Menge siedenden Alkohols und schmilzt nach dem Umkristallisieren daraus bei 230—231°.

Acetyl-hydrinden-Oxim, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>.C(=NOH).CH<sub>3</sub>, erhalten durch einwägiges Stehen von 8 g Keton mit 4 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und der berechneten Menge Natriumacetat in alkoholischer Lösung, krystallisiert aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmp. 119°.

0.2453 g Sbst.: 0.6795 g CO<sub>2</sub>, 0.1718 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>ON. Ber. C 75.38, H 7.48.  
 Gef. » 75.55, » 7.83.

Es hat uns zur Darstellung von reinem β-Amino-hydrinden gedient. Bei der Beckmannschen Umlagerung verwandelt es sich nämlich glatt in dessen bei 108° schmelzende Acetylverbindung:

0.1373 g Sbst.: 0.3788 g CO<sub>2</sub>, 0.0772 g H<sub>2</sub>O. 0.1484 g Sbst.: 10.3 ccm N (17°, 739 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>ON. Ber. C 75.38, H 7.48, N 8.00  
 Gef. » 75.42, 7.92, » 8.07,

<sup>1)</sup> Gattermann: 177° (A. 347, 382 [1906]); v. Braun, Kirschbaum und Schuhmann: 178—179° (B. 53, 1160 [1920]).

<sup>2)</sup> Jeiteles, M. 15, 816 [1894].

die beim Erwärmen mit Natronlauge in Natriumacetat und die freie Base zerfällt, ein farbloses Öl, das unter gewöhnlichem Druck bei 247° siedet und beim Abkühlen zu einer bei 33—34° schmelzenden Krystallmasse erstarrt. Hr. G. John hat sie inzwischen auch aus Hydrinden- $\beta$  carbonsäureamid gewonnen und ist zurzeit damit beschäftigt, sie in größerer Menge zu bereiten und mit dem auf hier nicht näher zu erörternde Weise zugänglichen  $\alpha$ -Isomeren zu vergleichen.

$\omega$ -Brom-[acetyl-hydrinden],  $C_9H_9.CO.CH_2Br$ .

Aus 8 g Acetyl-hydrinden in 24 ccm Eisessig und 8 g Brom. Nach eingetretener Entfärbung wurde mit 150 ccm Wasser gefällt und das ausgeschiedene Öl nach dem Erstarren durch Abpressen auf Ton und Krystallisation aus Ligroin gereinigt. Schmp. 61°.

0.1121 g Sbst.: 0.2278 g  $CO_2$ , 0.0478 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{11}OBr$ . Ber. C 55.23, H 4.62.

Gef. » 55.42, » 4.77.

Es läßt sich in alkoholischer Lösung mit Anilin leicht zu

$\omega$ -A nilino-[acetyl-hydrinden],  $C_9H_9.CO.CH_2.NH.C_6H_5$ , umsetzen, das aus Alkohol in gelblichen, bei 134° schmelzenden Nadeln herankommt.

0.1406 g Sbst.: 0.4173 g  $CO_2$ , 0.0893 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{17}ON$ . Ber. C 81.15, H 6.82.

Gef. » 80.95, » 7.10.

*p*-Methoxycinnamoyl hydrinden,  
 $C_9H_9.CO.CH:CH.C_6H_4.OCH_3$ .

4 g Acetyl-hydrinden und 3.4 g Anisaldehyd werden in 40 ccm Alkohol gelöst und mit 20 ccm 20-proz. Natronlauge vermischt. Nach einiger Zeit beginnt das Kondensationsprodukt in gelben Krystallen auszufallen. Es wird am nächsten Tage abfiltriert und schmilzt nach dem Umlösen aus Alkohol bei 92—93°.

0.1567 g Sbst.: 0.4712 g  $CO_2$ , 0.0896 g  $H_2O$ .

$C_{19}H_{18}O_2$ . Ber. C 81.98, H 6.52.

Gef. » 82.01, » 6.39.

B. Benzoyl-hydrinden,  $C_9H_9.CO.C_6H_5$ .

Die Reaktion zwischen Hydrinden und Benzoylchlorid ließen wir unter denselben äußersten Bedingungen vor sich gehen wie die Umsetzung mit Acetylchlorid. Da das neue Keton mit Wasserdampf nicht flüchtig ist, entzogen wir es dem Reaktionsgemisch nach dem

Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs mit Äther und reinigten es durch Destillation unter vermindertem Druck. Es erstarrte danach schnell zu einer weißen, oberhalb 40° schmelzenden Krystallmasse.

0.2760 g Sbst.: 0.8740 g CO<sub>2</sub>, 0.1572 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 86.44, H 6.35.

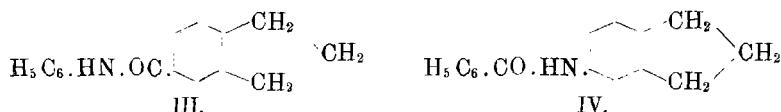
Gef. » 86.41, » 6.36.

Das Oxim daraus verflüssigte sich nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 153—154°.

0.1837 g Sbst.: 9.4 ccm N (19°, 758 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>ON. Ber. N 5.91. Gef. N 5.84.

Es ergab bei der Beckmannschen Umlagerung ein Isomeres (aus Alkohol weiße Nadeln vom Schmp. 126°), das beim Erhitzen mit verd. Salzsäure in Anilin und Hydrinden-β-carbonsäure vom Schmp. 183° zerfiel. Es war also das Anilid dieser Säure (III.) und



nicht *N*-Benzoyl-β-amino-hydrinden (IV.), was von vornherein nicht ausgeschlossen war. Wir haben letzteres übrigens zu direktem Vergleich aus reinem β-Amino-hydrinden dargestellt. Es krystallisiert in langen weißen Nadeln und schmilzt bei 137°.

0.1945 g Sbst.: 0.5771 g CO<sub>2</sub>, 0.1154 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>ON. Ber. C 81.01, H 6.71.

Gef. » 80.92, » 6.63.

## 10. K. Ziegler: Über die Darstellung wasserfreier Blausäure.

(Eingegangen am 26. Oktober 1920.)

Während der letzten Semester wurden im hiesigen Institut für die Gattermannsche Synthese aromatischer Oxy-aldehyde größere Mengen wasserfreier Blausäure gebraucht, die anfangs nach dem von Gattermann<sup>1)</sup> angegebenen, sehr bequemen und sicheren Verfahren aus Ferrocyanikalium und verd. Schwefelsäure dargestellt wurde. Da aber aus diesem Salz bestenfalls nur 1/6 seines Gewichtes reiner Blausäure gewonnen werden kann, stellt sich bei der jetzigen Chemikalien-Teuerung der Preis der Säure so hoch, daß es wünschenswert erschien, ein billigeres Verfahren auszuarbeiten. Das gelang nur durch Verwendung von Cyannatrium, jedoch mußte hierfür die Gattermannsche Apparatur und Arbeitsweise etwas abgeändert werden.

<sup>1)</sup> A. 357, 318 [1907].