

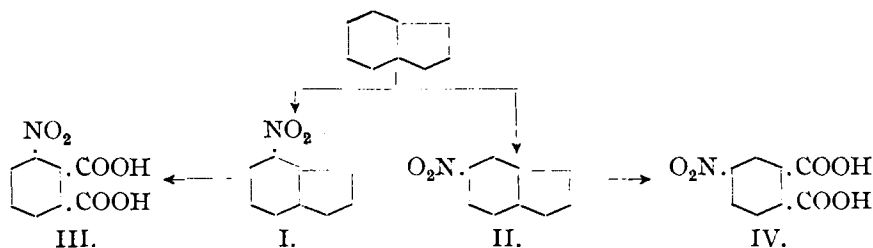
79. J. Lindner und J. Bruhin: Darstellung des 4- und 5-Nitro- und -Amino-hydrindens.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Innsbruck.]

(Eingegangen am 22. Dezember 1926.)

Die Ergebnisse einiger vorangegangener Untersuchungen¹⁾ theoretischer Richtung führten zur Absicht, das Verhalten von 4- und 5-Amino-hydrinden bei der Chinolin- und Chinaldin-Reaktion festzustellen. Hierzu war die Gewinnung größerer Mengen dieser Ausgangskörper Voraussetzung, nach den Angaben der Literatur war aber nur das 5-Amin und auch dieses nur auf einem Umwege zugänglich gemacht. Unsere Versuche zeigten, daß sich beide Nitro- und Amino-Derivate des Hydrindens mit sehr guter Ausbeute auf dem gewöhnlichen Wege, und zwar in ähnlicher Weise wie die homologen Tetralin-Derivate, gewinnen lassen. Da gleiche Versuche in letzter Zeit auch von anderer Seite²⁾ unternommen wurden, wegen negativer Ergebnisse aber umständlichere Wege eingeschlagen werden mußten, schien es uns angezeigt, die Herstellung dieser wichtigsten Hydrinden-Derivate vor dem Abschluß der geplanten Arbeiten bekannt zu geben.

Wird Hydrinden in geeigneter Weise, vor allem bei tiefer Temperatur, mit Salpetersäure-Schwefelsäure-Mischung nitriert, so erhält man in einer Menge von 70 und mehr Prozent der theoretischen Ausbeute eine Mischung der beiden Mono-nitroprodukte in Form eines gelben Öles, in dem das 4- und 5-Nitro-hydrinden ungefähr im Verhältnis 4 : 6 enthalten sind. Beim Abkühlen tritt bald Krystallisation ein, wobei aber (wie es wenigstens in unserem Falle geschah) zuerst nicht der überschüssige, schwerer schmelzende 5-Nitrokörper, sondern ein bei rund 12° schmelzendes Gemisch erstarrt, das dann beim Umkrystallisieren aus Alkohol seinen Schmelzpunkt nur wenig ändert. Unterwirft man die Mischung der fraktionierten Destillation, so gelingt es bald, aus den unteren Fraktionen das mehr fein-krystallinische, fast weiße 4-Nitro-hydrinden (I), aus den oberen das grob-krystallinische, schwefelgelbe 5-Nitro-hydrinden (II) zum Ausrystallisieren zu bringen. Durch abwechselndes Destillieren und Ausfrieren können die beiden Verbin-



¹⁾ Monatsh. Chem. **42**, 421 [1921], **44**, 337 [1923], **46**, 225, 231 [1925].

²⁾ W. Borsche und Mitarbeiter, B. **54**, 102 [1921], **57**, 656 [1924], **59**, 1909 [1926]. — F. Mayer und Gillig, Dissertat., Frankfurt a. M. 1923 (nach Borsche und Bodenstein, B. **59**, 1909; die Arbeit selbst war uns nicht zugänglich). — F. Mayer und K. Schirmacher, C. **1926**, II 2496 (Dtsch. Reichs-Pat. 434403). — Siehe auch v. Braun, Köhler und Arkuschewski, B. **51**, 292 [1918].

dungen vollständig getrennt und dann leicht in die zugehörigen Amine übergeführt werden. Die Stellung der Nitrogruppen in den gewonnenen Isomeren ließ sich durch Oxydation zu den Nitro-phthalsäuren III und IV ermitteln.

Als Ausgangsmaterial diente uns Inden von der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich. Auf Vermittlung Hrn. Dr. Weißgerbers und durch das freundliche Entgegenkommen Hrn. Prof. Schrauths wurde uns die Reduktion zu Hydrinden, wozu uns die erforderliche Einrichtung fehlte, im Tetralin-Werk zu Rodleben durchgeführt. Wir benutzen gern die Gelegenheit, den genannten beiden Herren, wie auch der J. D. Riedel A.-G. für diese Gefälligkeit und Hilfsbereitschaft auch an dieser Stelle zu danken.

Beschreibung der Versuche.

Das Hydrinden, das wir aus dem Tetralin-Werk erhielten, war ein gelbliches Öl. Durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure und Wasserdampf-Destillation wurde daraus ein wasserhelles Reinprodukt gewonnen.

Die Nitrierungen wurden mit je 100–225 g des Hydrindens unter lebhaftem Rühren und Kühlung auf -10° vorgenommen. Die Säure-Mischung wurde tropfenweise in 5–9 Stdn. zugefügt und zwar, auf 100 g Hydrinden berechnet, zuerst eine Mischung von 150 g Schwefelsäure (spez. Gew. 1.83) und 50 g Salpetersäure (spez. Gew. 1.39), darauf eine Mischung von 150 g Schwefelsäure (spez. Gew. 1.88) und 50 g Salpetersäure (spez. Gew. 1.42). Nach Zufügung der gesamten Säuremengen wurde unter Kühlung weiter 1 Stde. gerührt, darauf in gleicher Weise 200 g Wasser langsam hinzugefügt, da in der konzentrierten Mischung bei Temperatur-Erhöhung nachträgliche Nebenreaktionen einsetzten. Der Kolben-Inhalt wurde gegen Schluß der Nitrierung durch Auskrystallisieren der Nitroprodukte dick und zäh, und an den Glasflächen setzten sich oft starke Krusten an. Für die Kühlung war dadurch mit rund -10° eine untere Grenze gesetzt. Bei Verwendung größerer Schwefelsäure-Mengen konnte auf rund -15° heruntergegangen werden, doch wurden damit in der Ausbeute keine Vorteile erzielt.

Die Nitrokörper trennten sich bei 20–30° im Scheidetrichter gut von der verd. Säure. Sie wurden mit Wasser und Sodalösung gewaschen, mit Wasserdampf und dann im Vakuum destilliert. Die Wasserdampf-Destillation war auch bei Verwendung von überhitztem Dampf langwierig und wurde bei späteren Arbeiten umgangen. Wieviel höher nitrierte Produkte in den Destillations-Rückständen vorhanden waren, wurde nicht untersucht. Unberührtes Hydrinden wurde nur in der Menge von etwa 1% zurückgewonnen.

Die Trennung des 4- und 5-Nitro-hydrindens wurde von Borsche und Mitarbeitern (l. c.), und augenscheinlich auch schon von anderen, vergeblich versucht. Da nach v. Braun, Köhler und Arkuschewski (l. c.) das 5-Nitro-Produkt weitaus überwiegen sollte, war anzunehmen, daß es bei starker Abkühlung auskrystallisieren und so mindestens dieses eine Isomere rein zu gewinnen sein würde. Tatsächlich trat beim Abkühlen unter 0° nicht nur reichliche Krystallisation ein, auch der anfangs flüssig bleibende Teil erstarrte nach dem Absaugen allmählich fast vollständig. Die zuerst gebildete Krystallmasse, in der den Umständen zufolge der überwiegende 5-Nitro-Körper zu vermuten war, verflüssigte sich wieder bis 10° ; nach Umkrystallisieren aus Methyl- oder Äthylalkohol war der Schmp. 13.5–14.5°. Wurde die Masse aber bei Zimmer-Temperatur auf Ton

aufgepreßt³⁾, so blieb auf dem Scherben ein fester lichter Körper zurück, der sich zunächst bei rund 40° verflüssigte. Andererseits schieden sich aus den zuletzt überdestillierenden Teilen des Gemisches gelbe Krystalle von fast gleichem Schmp. (zunächst 38—39°) aus, die sich bei Berührung mit dem lichterem Produkt wieder verflüssigten. Es wurde endlich noch festgestellt, daß der abgesaugte, zuletzt erstarrende Teil des Nitrierungsproduktes vorwiegend den gelben, schwerer flüchtigen Anteil enthielt. Die Ausscheidung der tief-schmelzenden, sehr annähernd dem Eutektikum entsprechenden Mischung vor dem einheitlichen, gelben Körper kann offenbar in der verschiedenen Krystallisations-Geschwindigkeit der Bestandteile seine Erklärung finden. Durch die Beobachtungen war das Vorhandensein zweier Bestandteile, nicht nur im Destillat, sondern auch im ersten Krystallisations-Produkt, festgestellt, zugleich aber auch die grundsätzliche Möglichkeit einer Trennung durch Destillation angezeigt.

Die Trennung ließ sich nun ganz in Übereinstimmung mit jener der Nitro-tetraline⁴⁾ durchführen. Zur fraktionierten Vakuum-Destillation verwendeten wir Gefäße nach Art der Claisen-Kolben, deren seitlicher Hals weiter und höher und durch Einfüllen von Glasringen (kurzen Rohrstücken) zu einem Fraktionier-Aufsatz ausgestaltet war. Die Destillation erfolgte in einem Bereich von rund 6—7°, je nach dem erzielten Vakuum bei 135—142° oder höher, etwa bei 145—152°. Aus den unteren Fraktionen schied sich nach der zweiten und jeder folgenden Destillation beim Abkühlen ein Anteil des lichten, aus den oberen ein Anteil des gelben Nitrokörpers aus. Die Temperatur konnte zur Erzielung reichlicherer Ausscheidung beträchtlich unter den Schmp. (12°) des Eutektikums erniedrigt werden. Die Verbindungen wurden durch Absaugen unmittelbar fast rein gewonnen und ließen sich aus Alkohol gut umkrystallisieren. Die Schmp. erhöhten sich auf 44—44.5 bzw. 40—40.5°.

Aus 1 kg rohem Hydrinden wurden 910 g reines Hydrinden, daraus weiter 875 g im Vakuum destilliertes Nitroprodukt, d. i. 70% der theoretischen Ausbeute erhalten. Die Trennung lieferte 260 g lichtetes 4- und 390 g gelbes 5-Nitro-hydrinden, dem Verhältnis 4:6 entsprechend, neben einem Rest des nicht zerlegten Isomeren-Gemisches.

Zur Konstitutions-Bestimmung wurden beide Nitroverbindungen nach dem Beispiel von v. Braun, Köhler und Arkuschewski (l. c.) mit Permanganat in alkalischer Lösung zu den Nitro-phthalsäuren oxydiert. Als Oxydationsprodukt des lichten Nitrokörpers ergab sich bei der üblichen Aufarbeitung eine gelbe Nitro-säure von undeutlicher Krystallform, die in der geschlossenen Capillare (nach Miller) bei 211—213° schmolz, während die Angaben für 3-Nitro-phthalsäure (III) auf 208—210, auf 212 und bei Miller⁵⁾ auf 218° lauten.

Der gelbe Nitrokörper lieferte als Oxydationsprodukt eine Säure in Form gelber Nadeln, die, in das Bariumsalz übergeführt und daraus wieder abgeschieden, einen Schmp. von 161° zeigte, in Übereinstimmung mit der Angabe Millers (l. c.) für 4-Nitro-phthalsäure (IV).

Die Reduktion zu den Aminen wurde bei beiden Verbindungen ganz übereinstimmend in ungefährrer Anlehnung an den Vorgang Knueppels⁶⁾ wie folgt vorgenommen: 150 ccm Alkohol, 150 g Wasser mit 20 g Eisen-

³⁾ siehe Lindner, Djulgerowa und Mayr, Monatsh. Chem. **44**, 346 [1923]. Der Vorgang hat sich in wiederholten Fällen als außerordentlich wirksam bei der Reinigung von Schmelzpunkt-Proben erwiesen.

⁴⁾ Schroeter, A. **426**, 19 [1922]; Lindner und Siegel, Monatsh. Chem. **46**, 226 [1925].

⁵⁾ A. **208**, 237, 229 [1881].

⁶⁾ A. **310**, 75 [1900].

chlorid und 100 g Nitrokörper wurden in einem Kolben bis zum Schmelzen des Nitrokörpers erwärmt, darauf wurden im Lauf von $2\frac{1}{2}$ Std. unter Rühren allmählich 100 g Eisenpulver eingetragen. Der Kolben mußte anfangs zur Vermeidung einer stürmischen Reaktion gekühlt werden, schließlich wurde unter starkem Rühren ein paar Std. zum Sieden erwärmt. Nach Zusatz von Natriumbicarbonat wurde vom anorganischen Niederschlag abfiltriert, was sich durch Zusatz von mehr Alkohol bedeutend erleichtern ließ. Der feste Rückstand wurde nochmals mit Alkohol ausgezogen, von den vereinigten Lösungen der Alkohol abdestilliert, das abgeschiedene Öl der Vakuum-Destillation unterworfen. Die Ausbeute war in beiden Fällen rund 65 g Amin oder 80% der theoretischen.

Das 5-Amino-hydrinden erstarrte in der Vorlage und schmolz nach dem Umkrystallisieren bei $37-38^{\circ}$. Das 4-Amin bildete ein anfangs farbloses Öl, das selbst bei -30° erst nach langem Reiben der Gefäßwände erstarrte und dann unscharf zwischen -5° und 0° wieder schmolz. Umkrystallisierungs-Versuche versagten, weil sich das Amin aus den Lösungsmitteln beim Abkühlen stets als Öl abschied. Es wurde daher eine Probe acetyliert, wiederholt umkrystallisiert, das freigemachte Amin wieder destilliert, zum Erstarren gebracht und in halb geschmolzenem Zustand abgesaugt. Der fest gewonnene Rest schmolz darauf bei -2° bis 0° .

4-Nitro-hydrinden (I) wird aus Alkohol feinkrystallinisch und ganz licht, fast rein weiß, erhalten. Schmp. $44-44.5^{\circ}$, Sdp. 139° bei rund 10 mm. Es ist in organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Essigester, Benzol, Chloroform leicht löslich. Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als Plättchen, teils rhombenförmig, teils länglich und schräg abgeschnitten, wahrscheinlich dem monoklinen System angehörend.

Maßanalytisch⁷⁾: 16.80 mg Sbst.: CO_2 entspr. 18.50 ccm, HCl 9.10 ccm $n/_{10}$ -Lauge. — Stickstoff nach Pregl: 3.046 mg Sbst.: 0.219 ccm N (20° , 702 mm).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2$. Ber. C 66.23, H 5.56, N 8.59. Gef. C 66.07, H 5.46, N 8.80.

4-Nitro-hydrinden (Schmp. 40°) wurde bisher von Borsche und Bodenstein⁸⁾ auf einem Umweg gewonnen. Die Identität der beiden Verbindungen muß aber, wie unten folgt, als fraglich bezeichnet werden.

5-Nitro-hydrinden (II) neigt zur Bildung größerer Krystalle und weist eine kräftige Gelbfärbung nach Art des krystallisierten Schwefels oder noch intensiver auf. Schmp. $40-40.5^{\circ}$, Sdp. 152° bei rund 14 mm. In organischen Lösungsmitteln ebenfalls leicht löslich. Die Krystalle sind prismatisch, bei feinerer Ausscheidung nadelförmig, die Enden häufig zersplittert, wahrscheinlich triklin (vielleicht monoklin).

18.095 mg Sbst.: CO_2 entspr. 19.96, HCl 9.84 ccm $n/_{10}$ -Lauge. — 0.1396 g Sbst.: 11.02 ccm N (20° , 707 mm).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2$. Ber. C 66.23, II 5.56, N 8.59. Gef. C 66.19, II 5.48, N 8.35.

Mischungen der beiden Nitroverbindungen verflüssigten sich bei folgenden Temperaturen:

4-Nitro-hydrinden in %	100	80	60	50	40	20	00
5- „ „ %	00	20	40	50	20	80	100
Verflüssigungs-Temp. in Grad ...	44.5	31	19	12	17	30	40.5.

⁷⁾ J. Lindner, B. **55**, 2025 [1922]; Ztschr. analyt. Chem. **66**, 305 [1925].

⁸⁾ B. **59**, 1909 [1926].

4-Amino-hydrinden bildet rein ein wasserhelles Öl, das sich in Berührung mit Luft bald bräunt und sehr schwer zum Erstarren zu bringen ist. Schmp. -2° bis 0° , Sdp. 128° bei ca. 15 mm. Das Acetylprodukt schmilzt bei $126-127^{\circ}$.

19.10 mg Subst.: CO_2 entspr. 25.83, HCl 15.66 ccm $n/_{10}$ -Lauge.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$. Ber. C 81.14, H 8.33. Gef. C 81.14, H 8.27.

Borsche und Bodenstein (l. c.) erhielten 4-Amino-hydrinden aus ihrem oben schon erwähnten 4-Nitro-hydrinden und geben den Schmp. des freien Amins mit 9° , den Schmp. des Acetylderivates mit $40-41^{\circ}$ an. Es erscheint uns daher wahrscheinlich, daß die von uns als 4-Nitro- und 4-Amino-hydrinden angenommenen Substanzen mit jenen von Borsche und Bodenstein nicht identisch sind.

5-Amino-hydrinden erstarrt nach der Destillation zu einer strahligen Krystallmasse; aus Petroläther krystallisiert es in derben Nadeln, die sich allmählich dunkel färben. Schmp. $37-38^{\circ}$, Sdp. 131° bei rund 15 mm⁹⁾. In organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Der Schmp. des Acetylderivates liegt bei 106° .

16.135 mg Subst.: CO_2 entspr. 21.88, HCl 13.31 ccm $n/_{10}$ -Lauge.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$. Ber. C 81.14, H 8.33. Gef. C 81.37, H 8.32.

Borsche und John¹⁰⁾ geben für ihr 5-Amino-hydrinden aus dem Oxim des 5-Acetyl-hydrindens oder aus dem Amid der 5-Carbonsäure den Schmp. $37-38^{\circ}$ an, für das Acetyl-amino-hydrinden aus dem Oxim des Acetyl-hydrindens geben Borsche und Pommer¹¹⁾ 108° an. In bezug auf das 5-Amin besteht also zwischen unseren Befunden und jenen Borschés in den Schmelzpunkten, wie auch in den übrigen Eigenschaften Übereinstimmung.

80. Wilhelm Traube, Ernst Burmeister und Bruno Blaser: Über Tetraalkyl-ammonium-Tetroxyde und Tetraalkyl-ammonium-Hydroxoxyde.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Januar 1927.)

Läßt man eine mit einem Überschuß an Wasserstoffhyperoxyd versetzte wäßrige Lösung von Kaliumhydroxyd im Vakuum sich konzentrieren, so erhält man nach den Untersuchungen Em. Schönes¹⁾, wenn man das Eindampfen in einem bestimmten Zeitpunkt unterbricht, ein farblozes Peroxyd von der Zusammensetzung $\text{K}_2\text{O}_2, 2\text{H}_2\text{O}_2$. Diese Verbindung, die von Säuren ohne Gasentwicklung zu einer Wasserstoffhyperoxyd enthaltenden Flüssigkeit gelöst wird, erleidet, wie Schöne weiterhin zeigte, unterhalb von 0° langsam, schneller bei Temperaturen zwischen 0° und 50° eine charakteristische Veränderung, die von Gelbfärbung der Substanz und Sauerstoff-Entwicklung begleitet ist. Der verbleibende gelbe Rückstand löst sich im Gegensatz zu der ersten Verbindung in Wasser oder

⁹⁾ Wegen der Unsicherheit der Druckmessung mögen die hier angegebenen Siedepunkte der Nitro- und Amino-Derivate nur als angenäherte Werte betrachtet werden.

¹⁰⁾ B. 57, 656 [1924].

¹¹⁾ B. 54, 102 [1921].

¹⁾ A. 193, 241 [1878].