

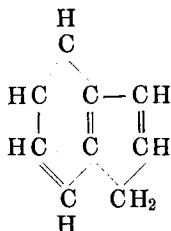
**349. W. v. Miller und G. Rohde: Zur Synthese  
von Indenderivaten.**

[Aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule München.]

(I. Mittheilung.)

(Eingegangen am 10. Juli.)

W. v. Miller und Kinkelin<sup>1)</sup> haben vor mehreren Jahren durch Erhitzen von *m*-Nitro- $\alpha$ -methylzimtaldehyd mit Zinn und Salzsäure einen Körper erhalten, welchen sie als Derivat des hypothetischen Kohlenwasserstoffs'



ansprachen, den v. Baeyer und Perkin<sup>2)</sup> einige Zeit vorher unter dem Namen »Indonaphten« in die Wissenschaft eingeführt haben.

Dieser Name ist vortrefflich gebildet, da er die Beziehungen, in denen das Indonaphten zum Indol und Naphtalin steht, in klarster Weise zum Ausdruck bringt. Dennoch möge es uns gestattet sein, zur Verhütung von Verwirrung und der Kürze halber die von W. Wislicenus und von Roser gebrauchte Bezeichnung: »Inden« statt »Indonaphten« und die hiervon sich ableitenden Bezeichnungen für die Derivate zu acceptiren.

In den letzten Jahren sind zahlreiche Indenderivate dargestellt worden, so von Zincke<sup>3)</sup>, W. Wislicenus<sup>4)</sup>, Gräbe<sup>5)</sup> und Roser<sup>6)</sup>. Letzterer hat die Literatur hierüber sehr vollständig zusammengestellt und wollen wir hiermit darauf verweisen. Den von Roser in der Literatur aufgefundenen Indenderivaten fügen wir indessen noch ein weiteres bei, welches als das älteste aller bisher bekannten Indenderivate schon vor 12 Jahren im hiesigen Laboratorium von Th. Göring<sup>7)</sup>

<sup>1)</sup> W. v. Miller und Kinkelin. diese Berichte XIX, 1249 und 1520.

<sup>2)</sup> Baeyer & Perkin, diese Berichte XVII, 122.

<sup>3)</sup> Zincke, diese Berichte XIX, 2493 und zahlreiche weitere Abhandlungen.

<sup>4)</sup> W. Wislicenus, diese Berichte XX, 593 und Ann. Chem. Pharm. 246, 347.

<sup>5)</sup> Gräbe, diese Berichte XX, 845.

<sup>6)</sup> Roser, diese Berichte XX, 1273 und 1574; Ann. Chem. Pharm. 247, 129—166.

<sup>7)</sup> Th. Göring, Chem. Centralbl. 1877, 808 und 813, sowie Inaug.-Diss.

als Nebenproduct bei der Sulfurirung einer vermuthlich durch etwas Metasäure verunreinigten Parabromhydrozimmtsäure erhalten wurde, ohne dass jedoch die Verbindung damals gedeutet werden konnte. Wir haben es als Bromhydrindon erkannt.

Die Reaction, vermittelt deren v. Miller und Kinkelin vom *m*-Nitro- $\alpha$ -methylzimmtaldehyd zum Amidomethylinden gelangten, wurde von uns an vielen Aldehyden geprüft; wir fanden aber hierbei, dass die Reaction nur beim Zusammentreffen einer Reihe von Bedingungen gelingt, und als wir uns hierdurch veranlasst sahen, auch Ketone und Säuren in das Bereich unserer Untersuchung zu ziehen <sup>1)</sup>, ergaben sich uns Gesetzmässigkeiten, an deren Hand wir sowohl das Verhalten der von uns hergestellten Verbindungen als auch fast aller von Roser auf Indenbildung geprüften Körper zu deuten vermochten.

Es ergab sich:

I. Aldehyde von der allgemeinen Form  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H} \quad \text{COH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}-\text{C} \end{array}$  sind zur

Indenbildung nur dann befähigt, wenn sie gleichzeitig

- eine Seitenkette in der  $\alpha$ -Stellung zur Aldehydgruppe enthalten;
- gesättigt sind, oder beim Condensationsverfahren gleichzeitig gesättigt werden;
- im Benzolkern in der Metastellung einen Substituenten von bestimmtem Charakter enthalten.

Beispiel: Metanitro- $\alpha$ -methylzimmtaldehyd.

II. Ketone von der allgemeinen Form  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H} \quad \text{COR} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}-\text{C} \end{array}$  sind noch

besser zur Indenbildung befähigt, als die Aldehyde; denn hier fällt die Forderung einer Substitution im Benzolkern weg.

Beispiel: Benzylacetessigester <sup>2)</sup>

III. Säuren von der allgemeinen Form  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H} \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}-\text{C} \end{array}$  sind zur

Indenbildung befähigt, auch wenn sie keine Seitenkette in der  $\alpha$ -Stellung haben; sie müssen aber dann gesättigt sein und im Benzolkern einen

<sup>1)</sup> Es wurden bereits geprüft: a) mit positivem Ergebniss: *m*-Nitrobenzylmethylaceton,  $\alpha$ -Methylhydrozimmtsäure,  $\alpha$ -Phenylhydrozimmtsäure, *m*-Chlorhydrozimmtsäure; b) mit negativem Ergebniss: Metanitrobenzalaceton, Metachlorzimmtsäure, Phenylzimmtsäure, Hydrozimmtsäure.

<sup>2)</sup> »Ob die Carbäthoxylgruppe im Benzylacetessigester die begünstigende Rolle einer  $\alpha$ -Seitenkette spielt, werden die bereits im Gange befindlichen Versuche mit Benzylaceton ergeben.«

Metasubstituenten von bestimmtem Charakter enthalten. Fehlt letzterer, so müssen sie einen  $\alpha$ -Substituenten enthalten.

Beispiele: Metachlorhydrozimmtsäure,  $\alpha$ -Methylhydrozimmtsäure, Bromzimmtsäuren von Roser.

Dass auch die Monobromzimmtsäure vom Schmelzpunkt  $120^{\circ}$ , welche Roser ein Indenderivat lieferte, das Brom in der  $\alpha$ -Stellung enthält, wurde neuerdings von Michael<sup>1)</sup> glaubhaft gemacht. Nach vorläufigen Versuchen findet die Indenbildung übrigens auch statt, wenn der  $\alpha$ -Substituent eine Kohlenstoffseitenkette ist. Die  $\alpha$ -Methylzimmtsäure gab uns nach qualitativem Befund ziemlich zweifellos ein Indon. Die Analyse steht noch aus. Allerdings ist hier die Ausbeute eine höchst geringe, während gesättigte Säuren mit einer  $\alpha$ -Seitenkette wie z. B. die  $\alpha$ -Methylhydrozimmtsäure Indon in verhältnissmässig guter Ausbeute liefert.

Warum die isomere Dibrom- und Monobromzimmtsäure, welche ja auch Brom in der  $\alpha$ -Stellung haben, keine Indenbildung zeigen, ist noch eine offene Frage. Für die Monobromzimmtsäure vom Schmelzpunkt  $131^{\circ}$  könnte ihrem Verhalten nach die axialsymmetrische Form als Erklärung herangezogen werden; für die Dibromzimmtsäure vom Schmelzpunkt  $139^{\circ}$  aber ist dies nicht zulässig, da dieselbe ihrem Verhalten nach gerade die labile Modification repräsentirt (vergl. Roser, Ann. Chem. Pharm. 247, 134—136).

### I. Condensation von Aldehyden zu Indenderivaten.

W. v. Miller und Kinkelin<sup>2)</sup> haben bereits festgestellt, dass die von ihnen durch Reduction von *m*-Nitro- $\alpha$ -methylzimtaldehyd erhaltene Base  $C_{10}H_{11}N$  die Amidogruppe noch intact enthält und dass daher der Sauerstoff des Aldehyds bei der Condensation nothwendig mit zwei an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatomen ausgetreten sein muss.

Die Moleculargrösse der Base war nach mehreren von Hrn. Dr. Blümcke ausgeführten Dampfdichtebestimmungen der Formel  $C_{10}H_{11}N$  entsprechend befunden worden<sup>3)</sup>. Zu einem gleichen Resultat gelangte neuerdings auch Hr. Dr. v. Klobukow<sup>4)</sup> nach der Methode von Raoult.

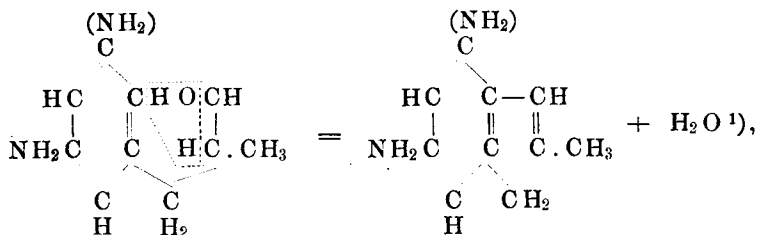
<sup>1)</sup> Michael, diese Berichte XIX, 1378; vergl. auch Glaser, Ann. Chem. Pharm. 143, 340 und Leuckart, diese Berichte XV, 21.

<sup>2)</sup> v. Miller und Kinkelin, diese Berichte XIX, 1249.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 1252.

<sup>4)</sup> Die diesbezüglichen Resultate sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden.

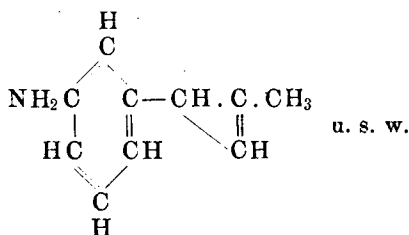
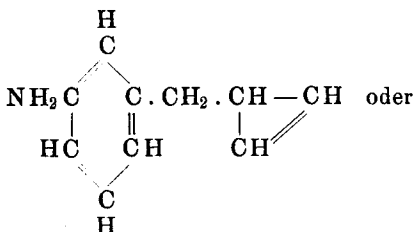
Hiernach stellt sich die Bildung der Base am ungezwungensten dar nach der Gleichung:



nach welcher die Base ein Amidoderivat des Indens sein würde. Neben dieser Deutung haben v. Miller und Kinkelin auch noch eine zu einem Dreiring führende Bildungsgleichung in Erwägung gezogen <sup>2)</sup>.

Die Entscheidung der Frage, ob ein Indenderivat oder eine Verbindung mit einem Dreiringe in der Base  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$  vorliegt, musste sich auf dem Wege der Oxydation erbringen lassen.

Verbindungen von den Formen:



geben bei der Oxydation jedenfalls Metaamidobenzoësäure. Ein Indenderivat aber musste nach den zur Zeit vorliegenden Erfahrungen unter Aufspaltung des 5-Ringes, je nach Wahl des Oxydationsmittels, eine Phtalsäure oder eine Orthoketodicarbonsäure <sup>3)</sup> liefern.

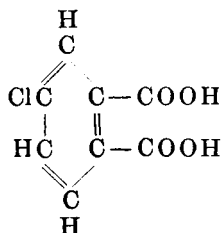
<sup>1)</sup> v. Miller und Kinkelin, diese Berichte XIX, 1520.

<sup>2)</sup> v. Miller und Kinkelin, diese Berichte XIX, 1252.

<sup>3)</sup> v. Pechmann, diese Berichte XVI, 516; Scherck, diese Berichte XVIII, 379 und 383.

Alle Oxydationen verliefen indessen resultatlos und liessen keinen Schluss zu auf die Constitution der Base. Das Hinderniss bildete die Amidogruppe resp. die Zersetzlichkeit der aus ihr entstehenden Amidophthalsäure.

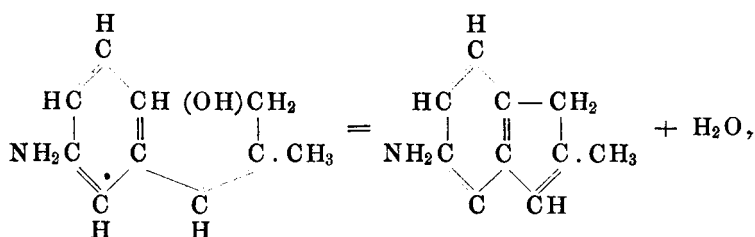
Wir suchten den schädlichen Einfluss der Amidogruppe durch Einführung von Alkylen aufzuheben, aber ohne Erfolg, bis wir endlich mit Zuhülfenahme der Sandmeyer'schen Methode die Amidogruppe durch Chlor ersetzten, sodann mit Salpetersäure oxydirten und so endlich zu einer wohl charakterisirten Säure, und zwar zu einer Chlorphthalsäure von der Formel



gelangten.

Hiermit war die Indennatur der erhaltenen Base nicht nur erkannt, sondern auch festgestellt, dass die Ringschliessung bei der Condensation mit dem zur Amidogruppe in Parastellung befindlichen Kohlenstoff erfolgte.

Die a priori noch mögliche Annahme, dass die Reduction nicht zum Amido- $\alpha$ -methylhydrozimmtaldehyd, sondern zum Amido- $\alpha$ -methylzimmtalkohol führt und letzterer dann nach folgender Gleichung die Base liefert:



dünkt uns kaum wahrscheinlich; wir haben es jedoch unternommen, einen exacten Beweis für die Unhaltbarkeit dieser Annahme zu erbringen, indem wir die Darstellung des Metanitro- $\alpha$ -methylzimmtalkohols in Angriff genommen haben und dann diesen der Condensation mit Zinn und Salzsäure unterwerfen werden.

<sup>1)</sup> O. Miller, Ann. Chem. Pharm. 208, 236 und 246.

Ueberführung der Base  $C_{10}H_{11}N$  in den Indenkörper  $C_{10}H_9Cl$  nach der Methode von Sandmeyer.

30 g Base wurden mit  $1\frac{1}{2}$  L Wasser übergossen und das Doppelte der für die Salzbildung nöthigen Menge concentrirter Salzsäure hinzugegeben. Dann wurde auf dem Wasserbade auf etwa  $90^\circ$  erhitzt, eine Lösung von 20 g Kupferchlorür in 100 g concentrirter Salzsäure hinzugegeben und unter kräftigem Umschütteln tropfenweise etwas mehr als die theoretische Menge einer 10 procentigen Natriumnitritlösung zufließen gelassen.

Jeder Tropfen verursacht eine momentane Gelbfärbung und heftige Gasentwicklung. Eine reichliche Harzbildung begleitet die Reaction. Salpetrige Säure tritt nur gegen Ende der Operation auf.

Nach Beendigung der Reaction wurde mit Wasserdampf destillirt, wobei ein braungelbes Oel von eigenthümlichem Geruch überging, das wir zur weiteren Reinigung noch einige Male mit Wasserdampf übertrieben. Man nimmt dann mit Aether auf, wäscht mit Sodalösung und trocknet den Aether über Chlorcalcium.

Beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibt dann ein dunkelgelbes Oel.

Dasselbe ist chlorhaltig und reducirt ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen, jedoch langsam. In concentrirter Schwefelsäure<sup>1)</sup> löst es sich mit schmutzig-rosenrother Farbe und theilweiser Verharzung. Verdünnung mit Wasser bringt die Färbung zum Verschwinden unter Ausscheidung weisser, harziger Massen. Zusatz von concentrirter Schwefelsäure stellt die Farbe wieder her. Mit alkoholischer Kalilösung gekocht, giebt das Oel eine bläulich-dunkelgrüne Lösung.

Eine Siedepunktsbestimmung nach Siwolobow<sup>2)</sup> ergab einen Siedepunkt von ca.  $240^\circ$  uncorr., Bar. = 720 mm. Beim Destilliren einer Probe aus einem Fractionskölbchen ging der Haupttheil zwischen  $235 - 240^\circ$  uncorr. Bar. 720 mm über. Ein Theil blieb als dicke, in der Kälte zäh werdende, braune Masse zurück.

Analytische Ergebnisse:

I. 0.2284 g des über concentrirter Schwefelsäure getrockneten Oeles ergaben 0.6101 g Kohlensäure und 0.1205 g Wasser.

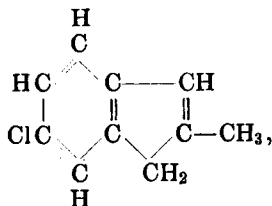
II. 0.2732 g Substanz ergaben 0.2373 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
	für $C_{10}H_9Cl$	I.	II.	
C	72.94	72.85	—	
H	5.47	5.86	—	»
Cl	21.58	—	21.49	»

1) Etwas schöner tritt die Färbung auf, wenn man die Schwefelsäure mit ein Paar Tropfen Wasser verdünnt.

2) Siwolobow, diese Ber. XIX, 795.

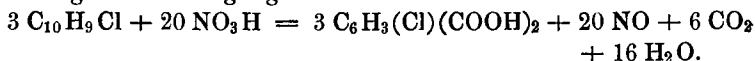
Hiernach ist nicht zweifelhaft, dass in dem analysirten Product der Körper:



vorliegt. Es ist dies ein Indenderivat, das wir aus dem Metachlor- $\alpha$ -methylzimtaldehyd mit Zinn und Salzsäure zu gewinnen hofften, aber merkwürdigerweise nicht erhalten konnten<sup>1)</sup>.

#### Oxydation der Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Cl}$ .

Die Oxydation der Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Cl}$  wurde durch Abdampfen mit einem Mehrfachen der theoretischen Menge Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure von 64.5 pCt. und 2 Vol. Wasser) auf dem Wasserbade bewirkt. Für die Berechnung der Salpetersäure wurde nachfolgende Gleichung zu Grunde gelegt:



Nach dem Abdampfen erhält man einen dicken, fadenziehenden, gelbbraunen Syrup, der bei längerem Stehen fast ganz fest wird. Dieser Rückstand wurde mit Aether aufgenommen und dieser sodann mit Sodalösung ausgeschüttelt. Letztere färbte sich dabei tief braun. Die Sodalösung wurde darauf mehrmals mit Aether gewaschen und dann mit Salzsäure versetzt. Die Lösung trübt sich hierbei unmerklich; die sauren Bestandtheile mussten daher wasserlöslich sein.

In geringer Menge schied sich Harz ab.

Die Aetherauszüge der salzsauren Lösung hinterliessen beim Verdampfen eine gelbbraune, krystallinische, noch etwas harzige Masse. Dieselbe wurde mit Chloroform in Lösung gebracht und die Lösung sodann langsam eingedampft. Hierbei schied sich der grösste Theil des gelösten Körpers in einer schon ziemlich reinen Form ab. Durch Wiederholung der Operation erhielten wir das Product schön weiss. Es erwies sich als chlorhaltig, zerlegte Sodalösung unter Kohlensäureentwicklung und schmolz bei  $148^\circ$ . Bei einem Sublimationsversuch zwischen zwei Uhrgläsern wurde ein Oel erhalten, welches nach dem Erkalten zu Krystallaggregaten erstarrte, die bei  $93^\circ$  schmolzen. Sie gaben mit Resorcin und Schwefelsäure die Fluoresceinreaction in schöner Weise. Hiernach ist nicht zu zweifeln, dass eine Chlorphtal-

<sup>1)</sup> Die diesbezüglichen Versuche wurden von Hrn. Zsigmondy im hiesigen Laboratorium ausgeführt.

säure vorliegt und zwar mit Rücksicht auf die gefundenen Schmelzpunkte (148 resp. 93 für das Anhydrid) die 1, 2, 4-Chlorphtalsäure<sup>1)</sup>.

Eine Elementaranalyse ergab in 0.1152 g Substanz 0.2008 g Kohlensäure und 0.0307 g Wasser.

Berechnet für $C_6H_3 \cdot Cl(COOH)_2$		Gefunden
C	47.88	47.54 pCt.
H	2.49	2.96 »

Das Auftreten dieser 1, 2, 4 Chlorphtalsäure giebt die Erklärung, warum die Versuche, die wir durch Hrn. Dr. Biehringer<sup>2)</sup> mit Paranitro- $\alpha$ -methylzimmtaldehyd ausführen liessen, zu keinem Inden-derivat führen. In dem durch die Reduction des Nitroaldehyds zunächst entstehenden Amidoaldehyd ist der Wasserstoff, auf welchen die Amidogruppe lockernd einwirkt, durch die Seitenkette substituiert, und es kommt also hier der Einfluss des Substituenten im Benzolkern nicht zur Geltung. Es entstand ein primäres Amin, das weder mit Wasserdämpfen flüchtig ist, noch auch ammoniakalische Silberlösung reducirt und daher keinesfalls ein Indenkörper ist. Beim Orthonitro- $\alpha$ -methylzimmtaldehyd<sup>3)</sup> verläuft die Condensation in der Richtung der Chinolinbildung und es entsteht bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure  $\beta$ -Methylchinolin.

Fehlt die Nitrogruppe ganz, so hört die Befähigung zur Indenbildung ebenfalls auf, wie Versuche mit  $\alpha$ -Methylzimmtaldehyd<sup>4)</sup> und Zimmtaldehyd<sup>5)</sup> bewiesen.

Hierdurch ist die Bedeutung einer Besetzung der Metastellung dargethan. Aber auch die Besetzung der Metastellung allein genügt nicht für die Indenbildung, sobald die  $\alpha$ -Seitenkette fehlt: Meta-nitrozimmtaldehyd lieferte bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure ebenfalls kein Inden-derivat mehr. Hieraus ergibt sich demnach die Nothwendigkeit eines Alkyls in der  $\alpha$ -Stellung zur Aldehydgruppe.

Was die Nothwendigkeit der Reduction der Seitenkette an-betrifft, so ist dieselbe bei den Aldehyden ohne Weiteres ersichtlich.

<sup>1)</sup> Vergl. Alén, Bl. 36, 434; Krüger, diese Berichte XVIII, 1759; Claus u. Dehne, diese Berichte XV, 320; Réé, Ann. Chem. Pharm. 233, 237.

<sup>2)</sup> Paranitro- $\alpha$ -methylzimmtaldehyd wurde von Hrn. Dr. Biehringer auf synthet. Wege nach der Claisen'schen Methode dargestellt. Er bildet einen gelben, krystallisirten Körper, der bei 114° schmilzt. Dr. Biehringer wird über den Paranitromethylzimmtaldehyd, sowie über dessen Reduction in einer besonderen Abhandlung berichten.

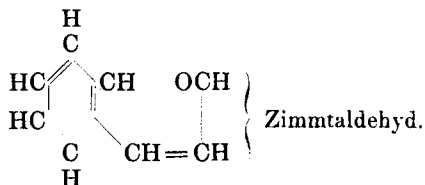
<sup>3)</sup> Der Orthonitro- $\alpha$ -methylzimmtaldehyd war von Hrn. Dr. Kinkelin durch Nitrirung von  $\alpha$ -Methylzimmtaldehyd neben Paranitromethylzimmtaldehyd erhalten worden. Die Condensation zu  $\beta$ -Methylchinolin (vergl. diese Berichte XX, 1917) wurde von Hrn. Stich durchgeführt.

<sup>4)</sup> Wurde von Hrn. Stich geprüft.

<sup>5)</sup> Wurde von Hrn. Munkert untersucht.



Verbindungen vom Typus des Zimmtaldehyds können durch Condensationsmittel schon deshalb zu keinem Indenderivat führen, weil hier ein für die Wasserabspaltung nöthiges Wasserstoffatom und die Methylengruppe fehlt:



Nach diesen Erfahrungen war eine Ausdehnung der Reaction nur in der Weise möglich, dass man die Methylseitenkette durch Homologe ersetzte.

In der That gelang es auch, aus dem Metanitro- $\alpha$ -äthylzimmtaldehyd und dem Metanitro- $\alpha$ -isopropylzimmtaldehyd die homologen Basen zu erhalten.

Der Metanitro- $\alpha$ -äthylzimmtaldehyd wurde in engem Anschluss an die von W. v. Miller und Kinkelin<sup>1)</sup> gegebene Vorschrift für den Metanitro- $\alpha$ -methylzimmtaldehyd gewonnen. Die Reaction verläuft wie beim methylirten Aldehyd. In Folge seines niedrigen Schmelzpunktes scheidet sich der äthylirte Aldehyd aus den gleichzeitig gebildeten öligen Condensationsproducten aber erst bei tagelangem Stehen unter Zuhilfenahme von Eiskühlung ab.

Derselbe konnte aus heissem Alkohol krystallisirt erhalten werden, wobei als Nebenproduct geringe Mengen eines bei 232° schmelzenden, hellgelben, flockigen, in allen Lösungsmitteln äusserst schwer löslichen Productes erhalten wurden, das in der Folge als Metadinotrodibenzalacetone erkannt wurde<sup>2)</sup>.

Der Metanitro- $\alpha$ -äthylzimmtaldehyd bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, meist schmale, rechteckige, concentrisch oder in Büscheln zusammenstehende Blättchen vom Schmelzpunkt 46°, welche noch etwas gelbstichig sind, aber durch Destillation mit Wasserdämpfen, mit welchen der Aldehyd etwas flüchtig ist, völlig weiss erhalten werden können.

Der Aldehyd ist in Wasser unlöslich; mässig löslich in Alkohol, Petroläther und Ligroin (in der Hitze leichter); leicht löslich in Aether, Aceton, Chloroform und Benzol.

<sup>1)</sup> W. v. Miller und Kinkelin, diese Berichte XIX, 530.

<sup>2)</sup> Dasselbe Product wurde fast gleichzeitig auf anderem Wege durch Hrn. Mittelmaier im hiesigen Laboratorium gewonnen, ebenso das entsprechende Mononitroproduct. Diese Körper bilden nebst einer Reihe anderer nitrirter Ketone der Zimmtreihe den Gegenstand einer Arbeit von Hrn. Munkert.

Er reducirt beim Erwärmen ammoniakalische Silberlösung und liefert einen schönen Silberspiegel, wenn man einen Tropfen fixes Alkali zu der ammoniakalischen Silberlösung bringt <sup>1)</sup>).

Durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung wurde durch den Aldehyd nicht gefärbt, selbst nach tagelangem Stehen.

Mit primärem schwefligsaurem Natron entsteht eine weisse, krystallinische Bisulfitverbindung.

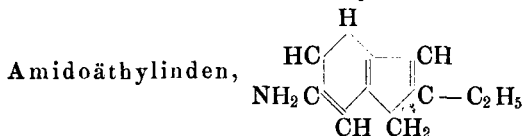
Mit dem Fischer'schen Reagenz <sup>2)</sup> wurde eine in prachtvollen rothen Nadelchen krystallisirende Phenylhydrazinverbindung vom Schmelzpunkt 135° erhalten.

Analytische Ergebnisse für den Aldehyd:

- I. 0.1714 g über concentrirter Schwefelsäure getrockneter Substanz ergaben 0.4033 g Kohlensäure und 0.0858 g Wasser.
- II. 0.1567 g Substanz ergaben 10.0 ccm Stickstoff Temperatur der Kalilauge = 15.5°. Barometer = 721 mm. Temperatur des Barometers = 11.5°.

	Berechnet	Gefunden	
	für C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	I.	II.
C	64.39	64.17	— pCt.
H	5.36	5.56	— »
N	6.83	—	7.19 »

Reduction des Metanitro- $\alpha$ -äthylzimmtaldehyds zu



15 g Aldehyd wurden mit der zehnfachen Menge Alkohol übergossen und dann 60 g Zinn und 80 g concentrirter Salzsäure zugegeben <sup>3)</sup>).

Die gelbe alkoholische Lösung erhitzt sich auf Zusatz der concentrirten Salzsäure und verfärbt sich beim Zugeben des Zinns innerhalb kurzer Zeit in Roth.

Als die Temperatur des Reaktionsgemisches nachzulassen begann, wurde auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei trat ein auffallender Farbenwechsel ein.

Zunächst ging die Lösung aus Roth durch Missfarben in ein prachtvolles Grün über <sup>4)</sup>). Dieser Zustand erhielt sich mehrere

<sup>1)</sup> Vgl. Tollens, diese Berichte XV, 1635.

<sup>2)</sup> E. Fischer, diese Berichte XVII, 573.

<sup>3)</sup> Vgl. W. v. Miller und Kinkelin, diese Berichte XIX, 1249.

<sup>4)</sup> Wir haben bei dieser Phase der Reaction einen Körper fassen können, der nicht krystallisirt erhalten wurde, aber dessen Salze grüne Farbstoffe

Stunden. Allmählich aber wurde die Flüssigkeit wieder missfarbig und nach etwa zweitägigem Erhitzen à 9 Stunden war die Flüssigkeit wieder hell orangeroth geworden.

Von da ab änderte sich die Farbe der Reactionsflüssigkeit nicht mehr und die Reduction wurde als beendet angesehen.

Zur Isolirung des Reductionsproductes wurde der Alkohol abdestillirt, sodann die Reactionsflüssigkeit mit Natronlauge übersättigt und in den erhaltenen Zinnniederschlag ein kräftiger Dampfstrom eingeleitet.

Das Reductionsproduct verflüchtigt sich hierbei mit den Wasserdämpfen und condensirt sich im Kühler zu schönen weissen Blättchen, die so reichlich zur Abscheidung kommen, dass sie den Kühler verstopfen.

Der Zinnniederschlag wurde mit Aether behandelt und daraus ein orangeroths Oel erhalten, das beim Abkühlen zu einem harzigen Krystallbrei erstarrte. Dieser Brei gab beim Erwärmen mit viel verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) eine dunkelgrüne Lösung, die sich beim Abkühlen mit Krystallblättern vom Sulfat noch weiterer Mengen Indenbase erfüllte. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünnter Schwefelsäure wurde dasselbe gereinigt und durch Zersetzen mit Natronlauge und Destillation mit Wasserdampf daraus die Indenbase selbst gewonnen. Einschliesslich dieser Antheile belief sich die Ausbeute an Amidoäthylinden auf  $5\frac{1}{2}$  g.

Das Amidoäthylinden bildet mit Wasserdämpfen destillirt zarte, weisse Blättchen vom Schmelzpunkt  $89^{01}$ ), die sich am Licht bräunen.

Aus Alkohol umkrystallisirt grosse, gekreuzte, glimmerglänzende Blätter, deren Schmelzpunkt ebenfalls bei  $89^0$  liegt.

In kaltem Wasser ist die Base fast unlöslich, merklich in heissem. Alkohol und Aether lösen leicht, schwieriger Petroläther. Sie ist sublimirbar, reducirt ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen und färbt einen Fichtenspan orange. Charakteristisch ist der Geruch.

Mit Säuren ergeben sich Salze, von denen das aus heissem Wasser in Blättern krystallisirende Sulfat und das Chlorid durch ihre Schwerlöslichkeit in der Kälte ausgezeichnet sind.

---

sind von den Eigenschaften des Malachitgrüns. Seine Entstehung denken wir uns als eine Condensation des Aethylnitrozimmtaldehyds mit einem Theil der aus ihm hervorgegangenen Reductionsproducte. Dass Metanitrozimmtaldehyd mit Dimethylanilin eine Leukobase giebt, die bei der Oxydation einen grünen Farbstoff von den Eigenschaften des Malachitgrüns liefert, hat Hr. Dr. Meixner im hiesigen Laboratorium nachgewiesen. Ein Zwischenproduct der Indenbildung ist der Farbstoff nicht, da es bei weiterer Reduction nicht gelang, ihn in einen Indenkörper überzuführen.

<sup>1)</sup> Etwas unterhalb des Schmelzpunktes sintert die Base.

Die Intactheit der Amidogruppe zeigt sich durch die Isonitril-reaction.

Natriumnitrit fällt aus sauren Lösungen in der Kälte rothbraune, amorphe Massen, die bei längerem Stehen oder beim Erwärmen verharzen.

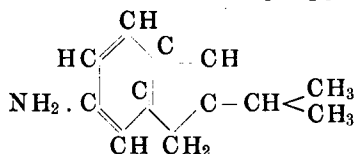
#### Analytische Ergebnisse:

I. 0.1788 g Substanz (über concentrirter Schwefelsäure getrocknet) gaben 0.1336 g Wasser und 0.5444 g Kohlensäure.

II. 0.1716 g Substanz gaben 13.9 ccm Stickstoff. Temperatur der Kalilauge 20°. Barometer 728.5 mm. Temperatur des Barometers = 12.5°.

	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N	Gefunden	
		I.	II.
C	83.02	83.04	— pCt.
H	8.17	8.30	— »
N	8.80	—	9.15 »

#### Indenbase aus Metanitro- $\alpha$ -isopropylzimmtaldehyd:



Der Metanitroisopropylzimmtaldehyd selbst, welchen wir nach derselben Vorschrift, die für den äthylirten Aldehyd zur Anwendung kam, aus Metanitrobenzaldehyd und Isovaleraldehyd zu gewinnen strebten, konnte nicht rein, sondern nur gemischt mit öligen Condensationsproducten erhalten werden. Da es aber gelang, aus dem erhaltenen Oelgemisch das Amidoisopropylinden zu gewinnen, so ist wohl der Rückschluss auf die Existenz des gesuchten Aldehyds erlaubt.

Die nähere Untersuchung der Base haben wir Hrn. Munkert im hiesigen Laboratorium überlassen und entnehmen wir derselben Folgendes:

Das Oel, wie man es durch Condensation von *m*-Nitrobenzaldehyd mit Isoamylaldehyd mittelst verdünnter Natronlauge erhält, lieferte mit Zinn und Salzsäure kein Indenderivat. Wenn man aber zuvor den noch beigemischten Nitrobenzaldehyd durch Ausschütteln mit Natriumbisulfit in ätherischer Lösung entfernt, so entsteht unter obigen Bedingungen ein Indenderivat, das durch Destillation mit Wasserdampf aus alkalischer Flüssigkeit abgetrieben in Blättchen vom Schmelzpunkt 84° erstarrt.

Am Licht färben sich dieselben röthlich und violett. Sie reduciren ammoniakalische Silberlösung und sind theilweise sublimirbar.

Das Chlorhydrat, in verdünnter Salzsäure in der Kälte schwer löslich, fällt aus heisser Lösung in schuppenglänzenden Blättchen. Das Sulfat, anfangs ein weisser flockiger Niederschlag, wird beim Stehen krystallinisch. Schönes Pikrat (Chromat und Nitrat nicht darstellbar). Das Platindoppelsalz zersetzt sich beim Erwärmen der Lösung.

I. 0.2621 g Substanz lieferten 0.8002 g Kohlensäure und 0.2151 g Wasser.

II. 0.2242 g Substanz lieferten 17.6 ccm Stickstoff bei 22° und 703 mm Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_{15}N$	Gefunden	
		I.	II.
C	83.24	83.26	— pCt.
H	8.67	9.12	— »
N	8.09	—	8.25 »

Die Entstehung dieses Indenderivates macht ebenso wie das Auftreten einer Phtalsäure die Eingangs erwähnte Annahme eines Dreiringes:  $C_6H_5(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH$  aus Metanitro- $\alpha$ -methylzimmtaldehyd unhaltbar.

Bei den bisher beschriebenen Synthesen wurde in Zinn und Salzsäure ein Condensationsmittel angewandt, das gleichzeitig reducierend wirkt, und zwar muss der Condensation die Reduction der Nitrogruppe und die der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome durch Wasserstoffanlagerung vorangehen.

Die Nichtbildung eines Indenderivates aus ungesättigten Aldehyden könnte demnach auch darauf beruhen, dass die doppelte Kohlenstoffbindung unter den obwaltenden Verhältnissen in keine einfache durch Wasserstoffanlagerung übergeführt wurde. Es war deshalb höchst interessant zu versuchen, ob bei schon vorhandener Reduction die Bildung von Indenderivaten durch gewöhnliche Condensationsmittel die ermöglichen wäre.

Wir stellten zu diesem Zwecke Versuche an:

1. mit dem Hydrozimmtaldehyd,
2. mit dem Metachlorhydrozimmtaldehyd (in der Säurereihe reicht Reduction und Besetzung einer Metastellung durch Chlor für die Indenbildung aus),
3. mit dem  $\alpha$ -Methylhydrozimmtaldehyd <sup>1)</sup>.

Ausserdem hätten wir gern Versuche gemacht mit dem Metachlor- $\alpha$ -methylhydrozimmtaldehyd und dem Metaamido- $\alpha$ -methylhydrozimmtaldehyd; die Schwierigkeit diese Körper darzustellen, zwang uns aber vorläufig hiervon abzusehen.

<sup>1)</sup> Ueber die Darstellung und die Eigenschaften der von uns verwendeten Hydroaldehyde der Zimmtreihe werden wir besonders berichten.

Als Condensationsmittel verwendeten wir Schwefelsäure in verschiedener Concentration und bei verschiedener Temperatur. Ausserdem versuchten wir auch mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung zum Ziel zu kommen, um möglichst die Condensationsbedingungen zu haben, die bei der Ueberführung der *m*-Nitro- $\alpha$ -alkylzimmtaldehyde in Indenbasen herrschen. Es gelang uns indessen nicht Indenderivate zu fassen.

Es wäre möglich, dass sie sich vorübergehend bilden, sich aber rasch wieder zersetzen. Eine solche Vermuthung drängte sich uns durch folgende Beobachtung auf. Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Indenderivate <sup>1)</sup> beobachtet man nämlich eine Färbung in Roth bis Rosa, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet, beim Zusatz von concentrirter Schwefelsäure aber wieder auftritt und allmählich unter Abscheidung von Harzmassen dunkel wird. Ganz ähnliche Erscheinungen treten nun auch beim Uebergiessen der Hydroaldehyde mit concentrirter Schwefelsäure auf, und werden die möglicherweise entstandenen Indenderivate sofort wieder weiter verändert, so dass für die Gewinnung von Indenderivaten aus Aldehyden die Aufhebung der doppelten Kohlenstoffbindung allein nicht genügt.

Eine besondere Bedeutung kommt der Natur des Metasubstituenten zu. Metachlor- $\alpha$ -methylzimmtaldehyd lieferte bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure und auch bei Anwendung anderer Reducionsmittel kein Indenderivat mehr <sup>2)</sup>.

Dieses Ergebniss erscheint auffallend, denn in der Säurereihe erweist sich die Besetzung einer Metastellung durch Chlor gerade als ein begünstigendes Moment für die Indenbildung. Man darf hieraus schliessen, dass die Amidogruppe, die sich bisher allein <sup>3)</sup> als günstig für die Indenbildung aus Aldehyden erwies, durchaus nicht nur einen Einfluss als sogenannter Substituent I. Klasse <sup>4)</sup> ausübt, das heisst auf den Parawasserstoff lockernd einwirkt; es muss der Amidogruppe vielmehr noch eine besondere Function innewohnen. Worin aber diese Function besteht, ob in einer stabilisirenden Kraft durch Salzbildung, oder in der Ermöglichung der Reduction der Seitenkette, ähnlich wie es bei der in der Seitenkette nitrirten Nitro- $\alpha$ -nitrozimmtsäure von Friedländer <sup>5)</sup> der Fall ist, kann zur Zeit nicht ausgesprochen werden.

---

<sup>1)</sup> Angewendet wurden Methylchlorinden und Amidomethylinden. Hydrindone verhalten sich anders.

<sup>2)</sup> Diese Versuche wurden von Hrn. Zsigmondy im hiesigen Laboratorium ausgeführt.

<sup>3)</sup> Die Nitrogruppe wird stets erst zur Amidogruppe reducirt, was experimentell festgestellt wurde.

<sup>4)</sup> Vergl. Lellmann, Prinzipien der organischen Synthese, S. 11.

<sup>5)</sup> Friedländer, Ann. Chem. Pharm. 229, 226.

---