

einem entsprechenden Mehraufwand an Salzsäure und Kupfer, die meinige übersteigt, sind in Vergleich mit zwei Beispielen gezogen, bei denen ich eine Modification des Verfahrens anbrachte, das nur für schlecht diazotirbare Körper wie z. B. Diamine Werth hat, dem aber für normal diazotirbare Amine die von mir beim Anilin angegebene Methode stets vorzuziehen ist. Da auch bei dem von Gattermann empfohlenen Verfahren nicht das metallische Kupfer, sondern Kupferchlorür, entstanden zum einen Theil aus der oberflächlichen Oxydulschicht des so leicht oxydablen Kupferpulvers, zum andern durch directe Chlorabgabe des Diazobenzolchlorides an das Kupfer (daher Diphenyl als Nebenproduct), das wirksame Agens ist und desshalb seine Methode im Princip mit der meinigen übereinstimmt, so fragt es sich nur noch, ob das Arbeiten in der Kälte dem in der Wärme vorzuziehen ist. Ich glaube, dass sich in diesem Punkt schwer eine allgemein gültige Norm aufstellen lässt, und wo es auf grosse Ausbeuten ankommt, man am besten für jeden speciellen Fall die geeignetste Temperatur ausprobt.

Basel. Anilinfarbenfabrik von J. R. Geigy & Co.

### 293. W. v. Miller und Rohde: Zur Synthese von Indenderivaten.

[Aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in München.]

(II. Mittheilung.)

(Eingegangen am 23. Juni.)

#### Condensation von Ketonen zu Indenderivaten.

In unserer ersten Mittheilung<sup>1)</sup> haben wir die Bedingungen gekennzeichnet, unter denen es uns gelungen ist, Aldehyde der Zimmtsäurereihe in Indenderivate überzuführen. Ketone sind nach dem vorliegenden experimentellen Material besser zur Indenbildung befähigt. Schon mit Benzylaceton, dem Analogon des Hydrozimmtaldehyds, konnten wir die Indencondensation verwirklichen. Allerdings ist hier die Menge des gebildeten Indenkörpers ( $\gamma$ -Methylinden) eine minimale, so dass uns der Nachweis desselben nicht gelungen wäre, hätten wir

<sup>1)</sup> W. v. Miller und Rohde, diese Berichte XXII, 1830.

denselben nicht zuvor auf dem Wege von Roser<sup>1)</sup> dargestellt; immerhin beweist unser Versuch, dass bei den Ketonen als allgemein gültige Bedingung der Indenbildung nur die Aufhebung der doppelten Bindung in der Seitenkette aufzufassen ist und dass beispielsweise der Carbäthoxylgruppe im Benzylacetessigester nur die Bedeutung eines (allerdings sehr) begünstigenden Momentes zukommt.

In der Metastellung nitrirte Ketone der Zimmtsäurereihe schliessen sich in ihrem Verhalten bei der Reduction mit Zinn- und Salzsäure ganz den entsprechenden Aldehyden an. *m*-Nitrobenzalacetone giebt ebensowenig wie *m*-Nitrozimmtaldehyd ein Indenderivat; *m*-Nitro- $\alpha$ -methylbenzalacetone, das Analogon des *m*-Nitro- $\alpha$ -methylzimmtaldehyds, liefert dagegen unter den angegebenen Bedingungen *m*-Amido- $\beta$ - $\gamma$ -dimethylinden.

#### Condensationsversuch mit Benzylacetone.

Da Vorversuche ergeben hatten, dass das Benzylacetone, wenn es überhaupt zur Indenbildung befähigt ist, diese Befähigung nur in sehr geringem Grade besitzt, so schritten wir zunächst zum Studium des  $\gamma$ -Methylindens.

Die Darstellung dieses Körpers vollführten wir nach der Vorschrift von Roser (loc. cit.) durch Destillation der Methylindencarbonsäure mit Natronkalk.

Wir erhielten das Methylinden auf diese Weise in reichlicher Menge als ein hellbraunes Oel von sehr charakteristischem Geruch, welches mit Wasserdämpfen leicht und farblos übergeht.

Den Siedepunkt desselben fanden wir nach wiederholter Destillation über Natrium zwischen 199.5—204.5 (corr. und auf 760 mm Druck reducirt).

Charakteristisch ist das Verhalten dieser Verbindung gegen concentrirte Schwefelsäure. Bringt man einen Tropfen derselben in etwa 1 ccm dieser Säure, so färbt sich dieselbe gelbbraun mit sehr stark grüner Fluorescenz. Verdünnt man die Lösung vorsichtig mit Wasser, so geht die Farbe durch Dunkelgelbroth allmählich in ein schönes Roth über; gleichzeitig scheiden sich violettroth gefärbte Harzmassen aus. Verdünnt man noch weiter, so tritt allmählich Entfärbung ein.

Von besonderer Bedeutung war für uns der Nachweis, dass das Methylinden eine Combination mit Pikrinsäure eingeht.

Wir stellten diese Verbindung durch Abdampfen eines Gemisches der alkoholischen Lösungen von überschüssigem Methylinden und Pikrinsäure dar. Hat man bis fast zur Syrupsconsistenz eingedampft und lässt dann erkalten, so geseht die Flüssigkeit zu einem Brei langer, orangegelber, radialgestellter Nadeln. Auf einem Thonscherben

<sup>1)</sup> Roser, Ann. Chem. Pharm. 247, 159.

getrocknet und dann zwischen Fließpapier sorgfältig abgepresst geben dieselben ein orangegelbes Pulver, welches bei 75—76° unter vorheriger Sinterung zu einer trüben Flüssigkeit schmilzt. Die Verbindung riecht nach Methylinden und ist sehr zersetzlich. Als eine Probe davon auf einem Thonscherben mit Petroläther übergossen wurde, trat eine rasche Verfärbung ein und das zurückbleibende Pulver bestand nun aus fast reiner Pikrinsäure (gefundener Schmelzpunkt: 120°, statt 122.5°). Auch beim Liegen am Licht an der Luft findet allmählich Zersetzung unter Verfärbung und Abscheidung von Pikrinsäure statt. Beim Kochen mit Wasser wird das Product ebenfalls zerlegt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab in:

0.1455 g Substanz	16.6 ccm Stickstoff.	Temp. = 23°.	Bar. = 720 mm.
Ber. für $C_{10}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$		Gefunden	
N	11.7	12.17 pCt.	

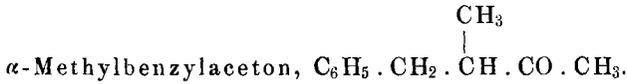
Die Condensation des Benzylacetons versuchten wir nach der von Roser (Ann. Chem. Pharm. 247, 157) für die Condensation des entsprechenden Esters gegebenen Vorschrift.

Das Benzylaceton war durch trockene Destillation eines Gemisches von hydrozimmtsaurem und essigsäurem Kalk gewonnen worden<sup>1)</sup>. Es siedete zwischen 234—235° (corr. und auf 760 mm Druck reducirt).

45 g des Ketons wurden in 360 g concentrirte Schwefelsäure eingetragen. Unter Erwärmung tritt hierbei Lösung ein und es resultirt eine dicke, dunkel gelbrothe Flüssigkeit, bei welcher nach längerem Stehen etwas der Geruch nach schwefliger Säure hervortritt.

Nach Ablauf von 24 Stunden wurde die Flüssigkeit in das mehrfache Volumen Wasser gegossen. Es tritt hierbei nur eine mässige Trübung ein, weil offenbar der grösste Theil des Ketons sulfurirt wurde und bei der Destillation gehen nur sehr geringe Mengen Oel über. Dasselbe ist farblos und erinnert in seinem Geruch sofort an Methylinden. Durch Ausschütteln mit Aether, Trocknen der Lösung über Chlorcalcium und Abtreiben des Aethers wurde es isolirt. Die Menge betrug ca. 1.5 g. Der Versuch, aus dem erhaltenen Körper die Pikrinsäureverbindung des Methylindens darzustellen, gelang erst, als wir denselben fractionirt destillirt hatten, bei der Fraction 198—205° (corr. Bar. = 716 mm). Die Pikrinsäureverbindung hatte den Schmelzpunkt 75° und zeigte auch sonst alle Eigenschaften der oben beschriebenen Verbindung. Zur Analyse reichte die Substanz nicht aus. Die der Pikrinsäure zu Grunde liegende Fraction hatte den Geruch des Methylindens und verhielt sich auch wie dieses gegen concentrirte Schwefelsäure. Benzylaceton ist also zur Indenbildung befähigt.

<sup>1)</sup> Jackson, diese Berichte XIV, 890.



Da dieses Keton einen  $\alpha$ -Substituenten in der Seitenkette enthält, so war zu erwarten, dass es leichter als das Benzylacetone in das entsprechende Inden (Dimethylinden) übergehen würde. Leider waren wir aber nicht in der Lage, die Eigenschaften (Sdp. etc.) des zu erwartenden Körpers, wie beim Benzylacetone, im Voraus zu kennen und so war es uns bei der augenscheinlich minimalen Ausbeute nicht möglich, das Condensationsproduct zu isoliren und zu charakterisiren. Anscheinend war auch hier ein Theil des Ketons sulfurirt worden, ausserdem aber dürfte dem entstehenden Dimethylinden, wie dem Methylinden<sup>1)</sup>, nur eine geringe Beständigkeit gegen concentrirte Schwefelsäure innewohnen.

Wir begnügen uns hier, die Darstellung und die Eigenschaften des noch nicht beschriebenen  $\alpha$ -Methylbenzylacetons zu bringen.

Dasselbe wurde durch trockene Destillation eines Gemenges von  $\alpha$ -methylhydrozimmtsaurem und essigsäurem Kalk dargestellt. Durch öfters wiederholte fractionirte Destillation der hierbei entstehenden Producte gelingt es, das Keton in der Fraction 234—241<sup>o</sup> (corr. und auf 760 mm Druck red.) zu fassen. Bei der Destillation scheint es sich etwas zu zersetzen, weshalb Destillation unter vermindertem Druck zu empfehlen ist.

$\alpha$ -Methylbenzylacetone bildet ein fast farbloses Oel, welches ähnlich wie Benzylacetone riecht. Eine Analyse der Fraction 238—239<sup>o</sup> (corrigirt und reducirt) ergab bei Anwendung von 0.1443 g Substanz 0.4329 g Kohlensäure und 0.111 g Wasser.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	Gefunden
C 81.48	81.82 pCt.
H 8.66	8.55 »

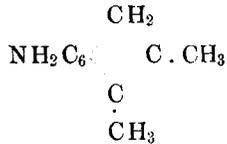
Mit Natriumbisulfit combinirt sich das Methylbenzylacetone nicht, oder nur schwierig. Phenylhydrazin giebt damit ein öliges Product.

Bemerkenswerth ist, dass der Benzylacetessigeste<sup>2)</sup>, in welchem der  $\alpha$ -Substituent ein Carbäthoxyl ist, gegenüber dem Methylbenzylacetone, wo eine Methylgruppe figurirt, so glatt in das entsprechende Indenderivat übergeht. Offenbar vermag die Carbäthoxylgruppe dem entstehenden Indenderivat mehr Schutz gegen das Condensationsmittel zu bieten als die Methylgruppe, ausserdem aber dürfte das Carbäthoxyl auch die Sulfurirung des Benzylacetessigesters erschweren.

<sup>1)</sup> Vergl. Roser, Ann. Chem. Pharm. 247, 134.

<sup>2)</sup> Den *p*-Nitrobenzylacetessigeste konnte Roser nicht in die entsprechende Methylindencarbonsäure überführen (Vergl. Ann. Chem. Pharm. 247, 136). Hier erweist sich also die Nitrogruppe direct schädlich.

Anton Munkert: Metaamido- $\beta\gamma$ -Dimethylinden,



Dasselbe wurde aus *m*-Nitro- $\alpha$ -methylbenzalaceton durch Reduction mit Zinn und Salzsäure dargestellt, also in derselben Weise wie das *m*-Amidomethylinden von v. Miller und Kinkelin aus *m*-Nitro- $\alpha$ -methylzimmtaldehyd<sup>1)</sup>.

*m*-Nitro- $\alpha$ -methylbenzalaceton erhält man durch Condensation von *m*-Nitrobenzaldehyd mit Methyläthylketon in wässrig alkoholischer Lösung und unter Zusatz von sehr wenig Natronlauge. Das ölige Condensationsproduct wurde nicht isolirt, sondern gleich direct in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die erkaltete salzsaure Lösung wurde vom Alkohol befreit, mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Aus dem Destillat schieden sich glänzende krystallinische Blättchen ab, welche die charakteristischen Eigenschaften der bis jetzt bekannten *m*-Amidindenderivate zeigten. Der Schmelzpunkt wurde zu 62—63° gefunden. Die Verbindung reducirt ammoniakalische Silberlösung, ist äusserst leicht löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, konnte aber ohne Zersetzung nicht umkrystallisirt werden. Am Licht zersetzt sie sich äusserst schnell unter Verfärbung. Da der Körper sich in Folge dieses Verhaltens zur Analyse nicht geeignet zeigte, so musste an die Darstellung eines beständigen Derivates gedacht werden. Als solches erwies sich die Benzoylverbindung, welche nach der von Baum<sup>2)</sup> beschriebenen Methode unschwer zu bekommen war. Das Benzoylproduct stellte Krystallwärcchen dar, die bei 198° unter Bräunung schmolzen und bei 170° zu sintern begannen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab 5.73 pCt., ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}$ : 5.32 pCt. Stickstoff.

Da das *m*-Nitrobenzalaceton ganz wie der entsprechende Meta-nitrozimmtaldehyd mit Zinn und Salzsäure kein Indenderivat lieferte, so muss man annehmen, dass die Ursache hiervon das Fehlen des  $\alpha$ -Substituenten in der Seitenkette ist. Ob letzterer für die Reduction der doppelten Bindung in Betracht kommt<sup>3)</sup>, oder auch sonst nöthig ist, musste ein Versuch mit *m*-Amidobenzylaceton ergeben. Letzteres wurde dargestellt, indem zunächst das Nitrobenzalaceton

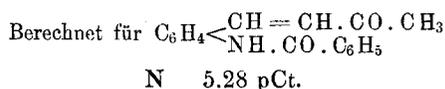
<sup>1)</sup> v. Miller und Kinkelin, diese Berichte XIX, 530.

<sup>2)</sup> Baum, diese Berichte XIX, 307 c.

<sup>3)</sup> Aehnlich wie die  $\alpha$ -Nitrogruppe in der *m*-Nitro- $\alpha$ -nitrozimmtsäure (Friedländer, Ann. Chem. Pharm. 229, 226).

durch Eisenvitriol und Ammoniak zu Amidobenzalaceton und dieses dann mit einem sehr grossen Ueberschuss von Natriumamalgam in stets sauer gehaltener Lösung in der Seitenkette reducirt wurde.

Das Amidobenzalaceton wurde bei oben erwählter Reduction als ein öliges Product erhalten. Nach der Methode von Baum (l. c.) wurde daraus die Benzoylverbindung dargestellt. Dieselbe krystallisirt aus Benzol in kleinen Wäzchen vom Schmelzpunkt 125°. Eine Stickstoffbestimmung ergab 5.49 pCt.



Das Amidobenzylaceton resultirte ebenfalls als Oel; die Benzoylverbindung konnte dagegen auch hier fest erhalten werden.

Nach dem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin schmolz dieselbe zwischen 94—95°.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCH}_3 \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	Gefunden
C 76.40	75.97 pCt.
H 6.36	6.44 »

Dass bei der Reduction des Amidobenzalacetons mit Natriumamalgam wirklich ein Keton entstanden war und nicht etwa der secundäre Alkohol, kann man schon daraus schliessen, dass nur eine Benzoylgruppe in die Verbindung eingetreten ist, während sonst auch die Benzoylirung im Alkoholhydroxyl stattgefunden haben würde. Ausserdem aber folgt dies auch aus der Fähigkeit des erhaltenen Oeles, sich mit Phenylhydrazin zu combiniren.

Der Behandlung mit Zinn und Salzsäure unterworfen, liefert Amidobenzylaceton kein mit Wasserdampf flüchtiges Product. Hieraus folgt, dass dasselbe unter den Bedingungen, welche für das *m*-Nitro- resp. *m*-Amido- $\alpha$ -methylbenzalaceton genügen, unfähig zur Indenbildung ist; dem  $\alpha$ -Substituenten in der Seitenkette käme also in jedem Falle noch eine weitere Function als die Ermöglichung der Reduction der Seitenkette zu.