

Auf die Verfolgung der Untersuchung der hierbei entstehenden Körper haben wir Verzicht geleistet, als uns bekannt wurde, dass Dr. Königs in dieser Richtung schon Erfolge erzielt hat, und weitere Aufschlüsse darüber baldigst in Aussicht stehen. Die von diesem Forscher schon verwirklichte Bindung des Phenols mit Styrol beweist, dass zur Herbeiführung derselben recht wohl auch der Wasserstoff des Benzolringes dienen kann. Das Studium der Styrolkresolverbindungen wird also auf alle Fälle zu recht interessanten Aufschlüssen führen über die Frage der Reactionsfähigkeit von Wasserstoffatomen in verschiedener Stellung.

Erkner, im November 1890.

---

**543. G. Krämer und A. Spilker: Ueber das Inden und Styrol im Steinkohlentheer.**

(Vorgetragen von G. Krämer.)

Am Schlusse unserer Abhandlung<sup>1)</sup> über Cumaron ist schon erwähnt worden, dass in den höher siedenden Antheilen der leichten Oele des Steinkohlentheers dem Cumaron verwandte Körper vorkommen, deren Reindarstellung damals noch gewissen Schwierigkeiten begegnete, die sich inzwischen haben beseitigen lassen. Wir schicken zunächst voraus, dass wir den umständlichen Weg über die Bibromverbindung dieser Körper, wie er anfangs zum Erhalt des Cumarons beschritten werden musste, sehr bald haben verlassen können, da sich herausstellte, dass mittelst der Pikrinsäureverbindungen, die Trennung von den übrigen Begleitern einfacher verwirklicht werden konnte.

Ueber die Darstellung des Cumarons nach diesem Verfahren finden sich in dem ertheilten D. R.-P. No. 53792 die nöthigen Angaben und tragen wir hier nur nach, dass der Schmelzpunkt der Pikrinsäureverbindung bei 102—103° gefunden wurde.

Im Wesentlichen konnte auch für die Gewinnung des neuen Körpers dasselbe Verfahren beibehalten werden, nur ist die Herstellung des Rohmaterials etwas schwieriger, weil einerseits die cumaronhaltigen Fraktionen, andererseits das Naphtalin durch sorgfältiges Fraktioniren möglichst ganz beseitigt sein müssen. Man löst in der zu 90 pCt. zwischen 176—182° (uncorr.) übergehenden Fraktion des

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 78.

Robbenzols so viel Pikrinsäure heiss auf, wie zur Bindung der vorher mittelst Brom titrirten Mengen ungesättigter Stoffe benöthigt wird, und lässt dann erkalten. Das auskrystallisirende Pikrat ist in der Regel noch nicht rein, es enthält leicht etwas Cumaron und jedenfalls alles Naphtalin, das zugegen war, da dessen Pikrat in dem Lösungsmittel am schwersten löslich ist, weshalb man auch durch partielle Fällung zu einem ziemlich naphtalinfreien Pikrat gelangen kann. Am einfachsten zerlegt man das rohe Pikrat mittelst Wasserdampf, der das Naphtalinpikrat nur langsam zersetzt, und bindet das Uebergehende von Neuem in Toluollösung an Pikrinsäure, wodurch man sogleich zu einer reinen Verbindung gelangt.

Das Pikrat bildet goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt  $98^{\circ}$  und zersetzt sich wie das Cumaronpikrat, wenn auch langsam schon beim Liegen an der Luft, sehr leicht und vollständig aber beim Ueberleiten von Wasserdampf. Die Zersetzung des mit wenig Wasser übergossenen Pikrats geschah in einem Porcellentopf bei Siedehitze eines Wasserbades und unter Einleiten eines starken Dampfstromes; es ging dann der neue Körper verhältnissmässig leicht über. Jede Ueberhitzung der Pikrinsäureverbindung ist dabei sorgfältig zu vermeiden, wie uns eine sehr heftige Explosion gelehrt hat, durch welche in dem Laboratorium sämmtliche Fenster zerstört und ein Paar Thüren eingedrückt wurden. Es hatte das Zersetzungsgefäss in diesem Falle in einem Oelbad gestanden, und der Inhalt war trocken geworden. Vermeidet man dies, so darf die beschriebene Operation als ganz gefahrlos hingestellt werden.

Die aus einer Fraktion des Robbenzols von den angegebenen Siedepunktsgrenzen erhaltenen Mengen sind sehr bedeutend, 10 kg haben in der Regel 3 kg der neuen Verbindung in rohem Zustande geliefert, die bei der weiteren Reinigung durch nochmalige Fraktionirung, Bindung an Pikrinsäure und wiederholte Zersetzung auf 2 kg zusammengingen. Sie stellt ein wasserhelles Oel vor, das beim Aufbewahren leicht eine gelbgrüne Färbung annimmt, die indessen im Licht wieder verschwindet. Der Siedepunkt liegt bei  $177-178^{\circ}$  uncorr. ( $179.5-180.5^{\circ}$  corr.) Barometer 757 mm. Ihr spec. Gewicht bei  $15^{\circ}$  beträgt 1.040. Nach ihrer Constitution, deren Feststellung weiter unten mitgetheilt wird, wurde ihm der Name Inden beigelegt.

Bei der Verbrennung wurden erst nach Ueberwindung mancher Schwierigkeiten und nur bei äusserst langsam und vorsichtig geleiteter Operation constante Zahlen erhalten:

	Gefunden		Ber. für $C_9H_8$
Kohlenstoff	93.41	93.57	93.10 pCt
Wasserstoff	6.91	6.85	6.89 »

Die Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer ergab für das Moleculargewicht die Zahlen 123 und 119 gegen 116 der Theorie. Trifft das Inden mit concentrirter Schwefelsäure znsammen, so verwandelt es sich, wie das Cumaron unter lebhafter Wärmeentwicklung in ein Harz — Parainden —, das nicht mehr unzersetzt destillirbar ist und auf keine Weise in den ursprünglichen Körper zurückverwandelt werden konnte.

Man vermischt zu seiner Darstellung das Inden zweckmässig mit seinem fünffachen Volumen Aether oder Benzol und schüttelt diese Lösung mit 15—20 pCt. concentrirter Schwefelsäure, die man langsam zuführt, kräftig durch; das Lösungsmittel hinterlässt dann nach dem Entfernen der Säure und dem Auswaschen mit Natronlauge und Wasser beim Verdunsten ein gelb-braunes Harz, das längere Zeit bei 140—145° getrocknet werden muss. Die Zusammensetzung des Indens scheint bei der Umwandlung in das Harz nicht oder nur wenig verändert zu werden. Zwei Präparate verschiedener Darstellung gaben bei der Verbrennung:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	92.14	91.06 pCt.
Wasserstoff	6.85	6.86 »

Die Zahlen stimmen für Inden, wenn sie auch in der Genauigkeit beim Kohlenstoff zu wünschen übrig lassen, doch liegt dies an der Schwerbrennlichkeit desselben, sowie der Schwierigkeit die Schwefelsäure gänzlich zu entfernen. Eine Bestimmung derselben in dem Präparate, das zur zweiten Verbrennung gedient hatte, ergab einen Gehalt von 2.26 pCt. Schwefelsäure. Dieses Präparat war nur mit Wasser, nicht mit Natronlauge ausgewaschen worden. Ausser diesem Harz bildet sich bei heftiger Einwirkung von viel Schwefelsäure noch ein Körper, der unschmelzbar und in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich ist. Nur in einer Lösung des Paraindens in Benzol löst er sich leicht auf und fällt aus dieser Lösung auf Zusatz von Aether oder Petrolbenzin wieder aus. Er zeigte einen so starken Schwefelgehalt, dass man diesen kaum allein auf eine Verunreinigung durch Schwefelsäure oder Sulfate zurückführen kann. In analysirbarer Form war er nicht zu erhalten.

Das Inden zeigt also in seinem Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem Cumaron, trotz des mangelnden Sauerstoffgehaltes und der dadurch bedingten ganz verschiedenen Zusammensetzung.

Um die Constitution des Indens zu ermitteln, wurden verschiedene Oxydationsversuche angestellt. Mit Permanganat und Chromsäure konnten keine guten Producte erhalten werden, dagegen leistete eine 30procentige Salpetersäure das Gewünschte. Beim anhaltenden Kochen von Inden und auch von den gleich zu beschreibenden Indendibromid und Hydrinden mit diesem Reagenz bildet sich eine Säure, die sich

als *o*-Phtalsäure erwies. Sie hinterblieb beim Verdampfen der Salpetersäure mit etwas Harz gemischt. Nach dem Aufnehmen in Soda, Wiederausfällen und Umkrystallisiren aus Wasser schmolz sie unter Wasserabscheidung bei 178—184°, das entstandene Anhydrid schmolz bei 128—130° und gab mit Phenol und Schwefelsäure die bekannte Färbung des Phenolphtaleins.

Die Analyse der Säure ergab:

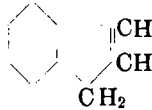
	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	57.93	57.83 pCt.
Wasserstoff	3.47	3.67 »

Ihr Baryumsalz, erhalten durch Eingiessen der Säurelösung in überschüssiges heisses Barytwasser, enthielt 45.40 pCt. Baryum.

Berechnet für  $C_9H_8O_4Ba$

Ba 45.51 pCt.

Von den 9 Kohlenstoffatomen sind somit 6 zu einem Benzolkern vereinigt, an dem sich noch zwei weitere Kohlenstoffatome in Orthostellung befinden. Damit lässt sich nur das Bild



construiren, das der Formel  $C_9H_8$  entspricht. Der Kohlenwasserstoff ist somit der lang gesuchte Grundkohlenwasserstoff des Hydrindens bezw. des Indols und damit des Indigos, und durfte somit Inden genannt werden.

Das Inden nimmt seiner Constitution entsprechend mit Leichtigkeit zwei Atome Brom auf unter Bildung eines krystallisirten Dibromids.

Zu seiner Gewinnung wird in eine Lösung von 1 Theil Inden in 3 Theilen trockenen Aether die berechnete Menge Brom langsam bei 0° eingetragen. Ist der Aether unter Ausschluss von Feuchtigkeit bei möglichst niedriger Temperatur verdunstet, so hinterbleibt ein krystallinischer Kuchen, oder ein bald erstarrendes Oel. Durch Abpressen und Waschen, weniger gut durch Umkrystallisiren aus Chloroform, lässt sich die Verbindung reinigen. Sie bildet wasserhelle, prismatische Krystalle vom Schmp. 43—45°, welche sich in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroleumbenzin und Wasser lösen. Sie zersetzen sich leicht unter Braunfärbung und verharzen schliesslich, indem sie Bromwasserstoff abgeben, weshalb die Analysen auch nur mässig stimmen. In der rohen nicht umkrystallisirten Substanz wurden gefunden:

			Ber. für $C_{10}H_8Br_2$
Kohlenstoff	37.87	38.13	39.13 pCt.
Wasserstoff	3.11	2.88	2.87 »
Brom	59.14	59.41	58.00 »

Nach dem Umkrystallisiren der Substanz aus Chloroform wurden gefunden 57.46 pCt. Brom.

Trifft das Bromid mit Wasser zusammen, so erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei erhöhter schnell eine Umsetzung unter Freiwerden von Bromwasserstoff und Eintritt einer Oxygruppe. Der neue Körper, das Indenoxybromid, wird am leichtesten dadurch gewonnen, dass man das rohe, nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Dibromid mit der fünfzigfachen Menge zehnpromcentigen Alkohols so lange kocht, bis nahezu Alles in Lösung gegangen ist. Aus der heiss filtrirten Lösung scheiden sich beim Erkalten weisse, lange Nadeln der neuen Verbindung aus, die bei 130—131° (uncorr.) schmelzen. Sie lassen sich aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisiren, wobei jedoch geringe Mengen eine tiefer gehende Zersetzung erleiden, die sich durch harzige Ausscheidungen kundgiebt. Diese haften leicht an den Krystallen, weshalb auch von letzteren die Analysen nicht ganz scharf ausgefallen sind.

Dasselbe Indenoxybromid wird auch erhalten, wenn man die Ausgangsfraction des Rohbenzols in starker Kälte mit Brom sättigt und alsdann mit Wasserdampf behandelt. Das Benzolkohlenwasserstoffgemisch geht über, während aus dem harzigen, schwarzen Rückstande das nur schwer flüchtige Indenoxybromid durch Auskochen mit Wasser abgeschieden werden kann.

Auf diesem Wege ist die Substanz schon bei der Bearbeitung der cumaronhaltigen Fractionen als Nebenproduct erhalten worden.

Bei der Analyse wurden

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9BrO$
Kohlenstoff	49.78	50.70 pCt.
Wasserstoff	4.58	4.22 »
Brom	37.05	37.55 »
Sauerstoff	—	7.52 »

Alkoholisches Kali verwandelt das Dibromid sowohl wie auch das Oxybromid in bromfreie, harzige Körper, die zur Untersuchung nicht einladen, dasselbe thut auch kochende Sodalösung.

Das Oxybromid zeigt, trotzdem die Hydroxylgruppe in einer ringförmigen Kohlenstoffkette sich befindet, keine Phenoleigenschaften, eine Thatsache, die durchaus mit den Beobachtungen von Baeyer's an den alicyclisch reducirten Naphtolen im Einklange steht. Auch dass die Bromatome so locker gebunden sind, zeigt, dass dieser nur mit einfachen Bindungen versehene fünfgliederige Ring ganz wie eine offene Kette fungirt.

Das Inden lässt sich mit Natrium in äthylalkoholischer Lösung leicht reduciren, indem die vorhandene doppelte Bindung durch Eintritt von 2 Wasserstoffatomen zu einer einfachen wird; es entsteht das Hydrinden von der Formel  $C_9H_{10}$ .

Zur Darstellung desselben trägt man in eine siedende Lösung von 1 Th. Inden in 10 Th. 90procentigen Alkohol Natriumscheiben ein, bis eine herausgenommene Probe nach dem Verdünnen mit Wasser ein Oel abscheidet, das mit concentrirter Schwefelsäure nicht mehr verharzt. Dann wird die ganze Menge mit Wasser versetzt und das Oel mit Wasserdampf abgeblasen. Um es ganz frei von Inden zu erhalten, behandelt man das Oel mit etwas concentrirter Schwefelsäure, wobei das Inden verharzt, und bläst dann das Oel von Neuem ab.

Nach der Destillation ist das Hydrinden analysenrein. Es zeigt bei 15° ein spec. Gewicht von 0.957 und siedet bei 173.5—174.5 (uncorr.) oder 176—176.5° (corr.) bei 762 mm Ba.

Bei der Verbrennung wurden

	Gefunden		Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>
Kohlenstoff	91.40	91.37	91.53 pCt.
Wasserstoff	8.60	8.23	8.47 »

Das Inden erinnert in seinen Eigenschaften an das von Roser<sup>1)</sup> aus dem Benzylacetessigester erhaltene Methylinden, das gleichfalls 1 Mol. Brom aufnimmt und für sich mit Schwefelsäure verharzt. Auch haben neuerdings von Miller und Rhode<sup>2)</sup> an dem Methylinden die gleiche Eigenschaft bestätigt gefunden, mit Pikrinsäure für seine Reindarstellung brauchbare Verbindungen zu bilden. Das Indenoxybromid erinnert an das Hydrindon von Gabriel und Hausmann<sup>3)</sup> aus dem *o*-Cyanbenzylessigester, das sich vor ersterem durch ein Minus von Bromwasserstoff auszeichnet. Da das Hydrindon beim Kochen mit Salzsäure sich unter Austritt von Wasser zu einem eigenthümlichen Körper polymerisirt, so ist es wahrscheinlich, dass bei der von uns beobachteten Veränderung des Indenoxybromids mit alkoholischem Kali zunächst das Molekül Bromwasserstoff austritt, und hierauf die Polymerisirung im Sinne der Beobachtung von Gabriel Platz greift.

Das Hydrinden endlich ist die Muttersubstanz der Carbonsäuren, welche von Baeyer<sup>4)</sup> aus dem Orthoxylenbromid und Natriummalonsäureester erhalten hat, und die von ihm Hydrindonaphten-, Di- und Monocarbonsäuren genannt worden sind, welche Namen nach dem Vorschlage Roser's in Hydrindencarbonsäuren umgewandelt wurden. Das Hydrinden verhält sich ganz wie der entsprechende Benzolkohlenwasserstoff mit offener Seitenkette, wie dies ja auch nach den Darlegungen Bamberger's<sup>5)</sup> erwartet werden muss. Er bildet eine Sulfosäure, deren Salze und Sulfamid den entsprechenden Benzolsulfon-

1) Roser, Ann. Chem. Pharm. **247**, 133.

2) von Miller und Rhode, diese Berichte **XXIII**, 1881.

3) Gabriel und Hausmann, diese Berichte **XXII**, 2019.

4) von Baeyer, diese Berichte **XVII**, 122.

5) Bamberger, Ann. Chem. Pharm. **257**, 16.

säuren und deren Verbindungen sehr ähnlich sind. Es ist deshalb auch recht wohl möglich, dass das Hydrinden einen Bestandtheil des Steinkohlentheeröles bildet, und hat Spilker es übernommen, diese Frage klar zu stellen.

In den zwischen 140 und 150° siedenden Antheilen der leichten Theeröle befindet sich auch Styrol, dessen Vorkommen schon von Berthelot<sup>1)</sup> und Anderen beobachtet worden ist. Die Mengen sind bei Weitem nicht so gross wie die von Cumaron und Inden, jedoch noch immer ansehnlich genug um den Anreiz zu ihrer Abscheidung zu geben. Wir fanden beim Titiren mit Brom einer annähernd zwischen 140—150° abgeschiedenen Fraction von Rohxylole einen Gehalt von etwa 6 pCt. Styrol.

Es wurde natürlich auch versucht, ähnlich wie bei der Gewinnung des Cumarons und Indens das Styrol in Form seines Pikrates aus dem Rohxylole abzuscheiden, doch gelang dies nur mit mässigem Erfolge. Das Styrolpikrat ist ausserordentlich unbeständig und leicht löslich in dem Lösungsmittel, so dass die Lösung sehr stark abgekühlt werden musste, um nur Krystalle zu geben. Auch erwiesen sich diese durchaus noch nicht als rein, sondern enthielten namhafte Mengen Xylole, das bei so niedriger Temperatur mit auszukrystallisiren scheint. In dieser Weise abgeschiedene Krystalle gaben, nach erneutem Lösen in Toluole und Ausscheiden durch Krystallisation, beim Abblasen mit Wasserdampf ein Oel, das noch zu etwa 20 pCt. aus Xylole und Toluole bestand, wie die Analyse und der Bromtitre kund that. Durch fractionirtes Fällern und ziemlich mühsame andere Kunstgriffe konnte schliesslich ein xylolefreies Styrol erhalten werden, doch ist dieser Weg wenig empfehlenswerth.

Verhältnissmässig leicht lässt es sich noch erhalten in Form der Dibromverbindung, indem man in ähnlicher Weise, wie dies bei der Darstellung von Cumarondibromid beschrieben ist, in stark abgekühltes Rohxylole die zur Bindung des Styrols nöthige Menge Brom sehr vorsichtig einfließen lässt. Durch Abdestilliren des Xyloles im Vacuum unter Einblasen von Wasserdampf, oder vorsichtiges Verdampfen auf dem Wasserbade erhält man einen krystallinischen Rückstand, der nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol das Styroldibromid in analyse reinem Zustande giebt.

Gefunden	Ber. für $C_8H_8Br_2$
Brom 66.41	66.66 pCt.

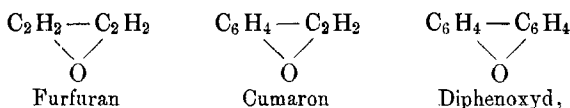
Ob die Reihe der durch Schwefelsäurehydrat polymerisirbaren Körper nach oben hin mit dem Inden abschliesst, ist noch Gegenstand weiterer Untersuchungen. Jedenfalls wachsen die Schwierigkeiten der Abscheidung solcher Körper mit der Zunahme des Siede-

<sup>1)</sup> Berthelot, Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, 367.

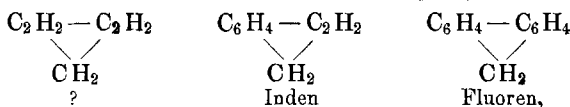
punktes und dem Auftreten anders gearteter Körper, die gleichfalls mit Pikrinsäure Verbindungen geben und gegen Schwefelsäure nicht indifferent sind.

Andererseits wird auch nach unten das Styrol nicht die einzige dieser ungesättigten Verbindungen sein, da auch noch in dem Rohbenzol und Rohtoluolfractionen auf Brom reagirende Körper, wenn auch in immer abnehmenden Mengen enthalten sind.

Mit der Auffindung des Indens ist wiederum eine Lücke der in unserer Abhandlung über Cumaron gegebenen Uebersicht von Kohlenstoffverbindungen, welche in dem Steinkohlentheer als vorhanden angenommen wurden, ausgefüllt. Wie das Cumaron die Furfurangruppe vervollständigt hat:



so vervollständigt jetzt das Inden die Fluorengruppe:



welche letztere Kohlenwasserstoffe schon als gemischte Naphtene bezeichnet werden können und die als solche, sowie in mehr oder weniger hydrirtem Zustande ohne Frage zahlreiche Repräsentanten in den Braunkohlentheer- und Erdöldestillaten haben werden.

Das Anfangsglied dieser Gruppe  $\text{C}_5\text{H}_6$  wird voraussichtlich in den niedrigst siedenden Bestandtheilen des Theeres bzw. in dem Leuchtgase selbst enthalten sein, und haben wir schon einige Hoffnung, es darin aufzufinden.

Das Inden ist noch mehr als das Cumaron die Ursache gewisser Färbungen bei Behandlung verschiedener Theerproducte mit concentrirter Schwefelsäure. So z. B. ist die bekannte Rothfärbung, welche beim Lösen von unreinem Naphtalin in Schwefelsäure beobachtet wird, vorzugsweise auf die Gegenwart von Inden zurückzuführen, und ähnlichen Ursachen wird wohl auch die Rothfärbung des Phenols zu danken sein. Wir hoffen, zur Lösung dieses Räthfels demnächst noch etwas beitragen zu können.

Erkner, im November 1890.