

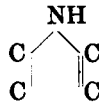
306. W. Marckwald: Ueber das Inden und die Constitution der Ringsynthese.

(Eingegangen am 21. Juni.)

[Aus dem II. chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.]

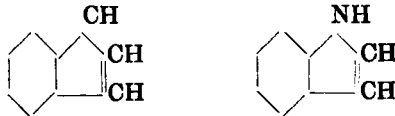
Die kürzlich erschienene Mittheilung von M. Dennstedt und C. Ahrens¹⁾: »Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Inden und Cumaron« veranlasst mich über die Ergebnisse einiger Versuche zu berichten, die geeignet sind, meine früheren Ausführungen über die Constitution der Ringsysteme²⁾ zu bekräftigen.

Bamberger hat die Annahme von sechs centrischen Bindungen in den fünfgliedrigen Ringsystemen vornehmlich durch die Thatsache begründet, dass das Pyrrol und Indol kaum basischen Charakter zeigen, während die Hydrirungsproducte des Pyrrols starke Basen sind. Demgegenüber habe ich geltend gemacht, dass auch andere Verbindungen, wie z. B. das Diphenylamin, welche die Atomgruppierung



enthalten, sehr schwach basischer Natur sind. Die Ursache dieser Erscheinung habe ich in dem negativen Charakter der beiden doppelgebundenen Kohlenstoffatopmaare gesucht, die mit der Imidgruppe verbunden sind. Dass einerseits die Aethylenbindung acidificirend auf damit verbundene Gruppen wirkt, ergibt sich aus dem beträchtlich grösseren Leitvermögen der ungesättigten Säuren gegenüber den gesättigten; dass andererseits eine mit negativen Gruppen verbundene Imidgruppe ihren basischen Charakter völlig einbüssen kann, zeigt das Beispiel des Succinimids und Phtalimids.

Die völlig analoge Constitution des Indens und Indols



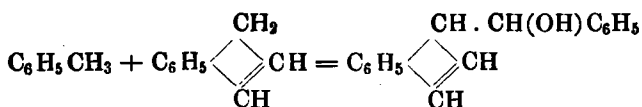
liess mich nun hoffen, dass auch in der ersteren Verbindung die Methylengruppe, die sich an der Stelle der Imidogruppe des Indols befindet, den specifischen Charakter acidificirter Methylgruppen zeigen würde. Dabei war nicht zu erwarten, dass die Wasserstoffatome dieser Gruppe sich in demselben Maasse beweglich erweisen würden, wie etwa im Acetessigester oder in den β -Diketonen, wohl aber konnte man

¹⁾ Diese Berichte 28, 1331.

²⁾ Ann. d. Chem. 274, 331, 279, 1; diese Berichte 28, 652.

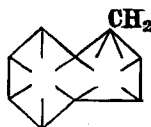
eine Reactionsfähigkeit vermuthen, die derjenigen der mit den α -Kohlenstoffatomen der Säuren verbundenen Wasserstoffatome mindestens gleich käme. Der Versuch hat diese Schlussfolgerung aufs Vollkommenste bestätigt. Versuche, das Inden mit Natriumalkoholat und Halogenalkylen zu alkylirten Indenen umzusetzen, hatten keinen Erfolg, dagegen condensirt sich das Inden mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Natriumäthylat in der Kälte leicht und glatt. Ebenso scheint mit Amylnitrit und dem gleichen Condensationsmittel Umsetzung zu einer Isonitrosoverbindung stattzufinden.

Die Reaction zwischen Inden und Benzaldehyd verläuft im Sinne der Formel



Durch dieses für einen Kohlenwasserstoff ganz eigenartige Verhalten des Indens, welches lediglich auf Grund der gedachten theoretischen Erwägungen vorausgesehen wurde, ist dargethan, dass die Methylengruppe in dieser Verbindung in ganz ähnlicher Weise acidificirt ist, wie die Imidgruppe im Indol und Pyrrol. Dass das Hydrinden, wie zu erwarten war, zu einer ähnlichen Condensation nicht befähigt ist, wurde durch den Versuch bestätigt.

Die vorstehend beschriebenen Beobachtungen berechtigen noch mehr wie die Analogie im Verhalten von Inden und Cumaron, auf die schon früher hingewiesen wurde, und die durch die oben angeführten, neuen Untersuchungen von Dennstedt und Ahrens wiederum bestätigt worden ist, zu der Forderung, dass das Inden mit den übrigen einen fünfgliedrigen Ring enthaltenden Verbindungen analog zu formuliren ist. Wenn also Bamberger die centriche Formulirung überhaupt aufrecht erhalten will, wozu er sich freilich wohl nur nach einer gründlichen Widerlegung der seit längerer Zeit von mir dagegen erhobenen Einwendungen für berechtigt halten dürfte, so wird er das Inden unter Annahme sechswerthigen Kohlenstoffs

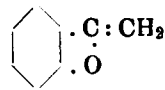
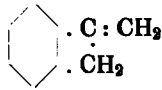


formuliren müssen.

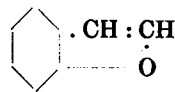
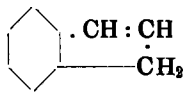
In ihrer oben citirten Mittheilung haben nun Dennstedt und Ahrens die Constitutionsformel des Indens, welche von Krämer und Spilker¹⁾ aufgestellt worden ist, angezweifelt, und wegen ge-

¹⁾ Diese Berichte 24, 3276.

wisser von ihnen beobachteter Analogien zwischen Inden und Cumaron einerseits und Styrol andererseits die Möglichkeit der folgenden Formulierung für die erstgenannten Verbindungen in Betracht gezogen:



Die Ausführungen der genannten Autoren lassen zunächst eine Auseinandersetzung darüber vermissen, in wie fern die Aehnlichkeit des Indens und Cumarons mit dem Styrol in diesen Formeln eher zum Ausdruck kommt wie in den älteren Formeln:



Ferner aber kann für das Methylinden nach den Untersuchungen von Roser¹⁾ nur die Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CCH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$ in Betracht

kommen. Das Methylinden zeigt aber die charakteristischen Eigenschaften des Indens so ausgesprochen, dass an eine principiell verschiedene Formulierung dieser Verbindungen nicht gedacht werden kann. Ich habe mich mit einer kleinen Quantität des Methylindens durch den Versuch überzeugt, dass auch dieser Kohlenwasserstoff sich mit Benzaldehyd in der Kälte condensirt, obwohl das Reactionproduct nicht krystallisirt erhalten wurde. Auch mit salpetriger Säure dürfte das Methylinden ähnlich wie das Inden reagieren²⁾, ein Versuch, dessen Ausführung ich unterlassen habe, um Eingriffe in das Arbeitsgebiet der oben genannten Autoren zu vermeiden.

Condensation mit Benzaldehyd.

Für die vorliegende Untersuchung wurde mir eine kleine Quantität reines Inden und Cumaron und eine grössere Menge rohes Inden von den Entdeckern des Indens, Herren Dr. Kraemer und Dr. Spilker, gütigst überlassen, wofür ich diesen Herren auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen nicht verfehlen will. Wird Inden mit der äquimolecularen Menge Benzaldehyd vermischt und auf 4 g der Mischung etwa 1 ccm einer 20procentigen Natriumalkoholatlösung zugegeben, so tritt lebhaftere Erwärmung ein. Nach mehrstündigem Stehen beginnt die zähflüssige Mischung zu einem Brei gelber Kryställchen zu erstarren. Am folgenden Tage wird der Krystallbrei mit

¹⁾ Ann. d. Chem. 247, 157.

²⁾ Vergl. Wallach, diese Berichte 24, 1578.

Alkohol verrieben und abgessaugt. Der Rückstand wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt und so in gelben, bei 135° schmelzenden Krystallen erhalten, die in heissem Alkohol, Benzol, Eisessig leicht, in den kalten Lösungsmitteln sowie in Aether schwer löslich sind.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}O$.

Procente: C 86.3, H 6.3.

Gef. » » 86.3, » 6.2.

Die Bildungsgleichung und Constitution der Verbindung ist bereits oben erörtert worden. Darnach ist sie als Oxybenzylinden zu bezeichnen. Die Alkoholnatur wurde durch Darstellung des Essigesters bestätigt. Zu dem Zweck wird der Körper mit überschüssigem Acetylchlorid erwärmt, wobei er schnell in Lösung geht, während Salzsäuregas entweicht. Der gebildete Ester scheidet sich auf Zusatz von Eisessig oder Ligroin zur Lösung in gelben Kryställchen aus. Dieselben werden zur völligen Reinigung aus Ligroin oder Eisessig umkrystallirt und so in grossen, wohl ausgebildeten, orangegelben Säulen erhalten, die bei 110—111° schmelzen und sich in Alkohol, Benzol, Aether, sowie in heissem Ligroin und Eisessig leicht, in den beiden letzten Lösungsmitteln in der Kälte schwer lösen.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}O_2$.

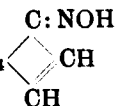
Procente: C 81.8, H 6.1.

Gef. » » 81.6, » 6.1.

Wird Methylinden in der analogen Weise, wie beim Inden geschehen, mit Benzaldehyd und Natriumalkoholat behandelt, so tritt gleichfalls Condensation ein. Das Reactionsproduct krystallisirt zwar nicht, als aber ein Strom von Wasserdampf hindurchgetrieben wurde, gingen nur geringe Mengen der unveränderten Ausgangsmaterialien über, während die Hauptmasse als gelbes, in der Kälte dickflüssiges Oel zurückblieb, das bis jetzt nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Einwirkung von Amylnitrit auf Inden.

Bekanntlich wirkt Amylnitrit bei Gegenwart von Natriumalkoholat auf β -Diketone und ähnliche Verbindungen unter Bildung von Isocitrosoverbindungen ein. Wird Inden mit äquimolecularen Mengen Amylnitrit und Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung unter Kühlung zusammengebracht und 24 Stunden stehen gelassen, so

scheint eine analoge Reaction unter Bildung des Oxims C_6H_4  CH

stattzufinden. Versetzt man die Lösung mit Wasser und schüttelt zur Entfernung des in der wässrig-alkalischen Lösung unlöslichen Antheils wiederholt mit Aether aus, so wird aus der wässrigen Lösung durch verdünnte Säuren ein rothgelbes Oel gefällt, welches voraussichtlich

das erwartete Oxim darstellt. Es ist in Alkalien leicht löslich, bildet ein äusserst zersetzliches Silbersalz und ist stickstoffhaltig. Versuche, es zu reinigen, waren erfolglos; ebensowenig gelang es, durch Mineralsäuren die Verbindung in Hydroxylamin und das entsprechende Keton zu spalten, da starke Säuren ähnlich wie auf das Inden selbst auch auf diese Verbindung verharzend wirken.

Ganz analog [wie das Inden verhält sich Methylinden gegen Amylnitrit. Dagegen ist Hydrinden weder zur Condensation mit Benzaldehyd, noch zur Reaction mit Amylnitrit befähigt. Zum Schluss sei noch erwähnt, dass Cumaron, wie es seine Zusammensetzung nicht anders erwarten liess, die hier beschriebenen Reactionen des Indens nicht theilt. Man kann daher zur Gewinnung der Condensationsproducte mit gleich gutem Erfolge ein durch Cumaron stark verunreinigtes Rohinden verwenden.

Berlin, im Juni 1895.

307. J. B. Cohen und E. Ormandy: Amalgamirtes Aluminium als Reductionsmittel.

(Eingegangen am 17. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Im letzten Heft dieser Berichte, S. 1323, ist eine Abhandlung der Herren H. Wislicenus und L. Kaufmann über »amalgamirtes Aluminium mit Wasser als neutrales Reductionsmittel« erschienen.

Die Anwendung von Aluminiumamalgam für diesen Zweck ist schon von uns in einer Abhandlung beschrieben worden, welche im Jahre 1889 der Versammlung der British Association vorgelegt wurde und welche den Titel führte: »Metallisches Aluminium als chemisches Reagens«. Diese Mittheilung wurde in dem Bericht für das genannte Jahr, S. 550, abgedruckt.

Wir lassen einen Auszug aus dieser Abhandlung folgen:

»Wenn man Quecksilber mit dem Metall (Aluminium) kocht, so tritt keine Reaction ein; dagegen wird durch Einbringen des Metalls in die Lösung eines Quecksilbersalzes eine sehr rasche Oberflächenwirkung hervorgerufen. In wenigen Sekunden bedeckt sich die Oberfläche des Metalls mit einer anhaftenden Schicht metallischen Quecksilbers und dieses amalgamirte Aluminium bildet ein elektrolytisches Paar, welches Wasser bei gewöhnlicher Temperatur rasch zersetzt.«

Nach Besprechung der Eigenschaften des Amalgams, seines hygroskopischen Charakters, seiner Anwendung zur Darstellung reinen Wasserstoffs und zur Bestimmung von Nitraten und Nitriten bei der Wasseranalyse (die letztere Methode wurde ausführlich in den Trans-