

chlorid ist zu vermeiden, weil sich sonst das Doppelsalz, das ausgefallen ist, wieder auflöst¹⁾. Der Zersetzungspunkt dieser Verbindung liegt bei 139°.

Bei der Platinbestimmung des Salzes wurden 17.13 pCt. statt 16.98 pCt. Platin gefunden.

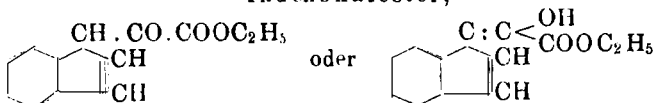
Freiburg i. B., den 19. März 1900.

137. Johannes Thiele: Ueber Condensationsproducte des Indens und Fluorens.

(Eingegangen am 22. März.)

Vor Kurzem theilte ich mit²⁾, dass das Cyclopentadien zu allerlei Condensationen äusserst geneigt sei, und deutete an, dass das Inden, welches schon Marckwald in dieser Richtung untersucht hatte³⁾, und das Fluoren zu ähnlichen Reactionen befähigt seien. Da Hr. W. Wislicenus⁴⁾ mir schreibt, dass er ebenfalls Condensationsversuche mit beiden Kohlenwasserstoffen angestellt habe, bin ich veranlasst, einiges Nähere über meine Versuche in dieser Richtung anzugeben. Speciell die Versuche mit Fluoren sind von Hrn. Franz Henle ausgeführt. Er wird mit dem Fluorenoxalester nach einer Uebereinkunft mit Hrn. Wislicenus nicht weiter arbeiten, während Letzterer die Condensationen mit Aldehyden und Ketonen, sowie den Indenoxalester nicht weiter verfolgen wird.

Indenoxalester,



Zu einer Auflösung von 1 g Natrium in 20 ccm absolutem Alkohol setzt man 5 g Inden (käufliches, Cumaron enthaltendes Präparat von etwa 90 pCt.) und 6 g Oxalester. Nach einer Viertelstunde giesst man die gelbe Flüssigkeit, die sich etwas erwärmt hat, in Wasser, äthert Cumaron und sonstige Verunreinigungen aus, entfernt den im Wasser gelösten Aether mit der Luftpumpe und fällt den Indenoxalester mit Säure als orangegelbes Pulver, welches bald gut filtrirbar wird, aus. Ausbeute 5.2—6 g vom Schmp. 82°. Man löst in Ligroin, filtrirt warm von einer geringen Trübung und lässt erkalten. Nadelige,

¹⁾ Diese Berichte 28, 2112.

²⁾ Diese Berichte 33, 666. Auf Zeile 9 von oben muss es heissen Aethylenbindung statt Methylen-.

³⁾ Diese Berichte 28, 1501. ⁴⁾ Vgl. diese Berichte 33, 771. D. Red.

orangerothe Aggregate vom constanten Schmp. 85°, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln ausser Petroläther, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Soda. Die alkoholische Lösung reagirt auf Lakmus deutlich sauer.

0.1811 g Sbst.: 0.4802 g CO₂, 0.0912 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₃. Ber. C 72.22, H 5.56.

Gef. » 72.31, » 5.59.

Indenoxalester verschmiert ziemlich leicht theilweise beim Eindampfen seiner Lösungen. Mit Diazobenzolsulfosäure kuppelt er sowohl in verdünnt schwefelsaurer, wie in alkalischer Lösung mit intensiv orange bis rother Färbung. Aetznatron entfärbt die gelbe, alkalische Lösung allmählich fast vollständig, Säuren fällen dann eine orangerothe Säure, wohl die freie Indenoxalsäure.

Inden condensirt sich unter der Einwirkung von Aethylat auch leicht mit Ameisensäureester. Das orangerothe, alkalilösliche und mit Diazobenzolsulfosäure kuppelnde Reactionsproduct bedarf noch näherer Untersuchung. Wahrscheinlich liegt hier das Formylinden vor.

Durch Condensation von Inden mit Benzaldehyd erhielt Marckwald ein gelbes Additionsproduct vom Schmp. 135°. In den Mutterlaugen findet sich nach meinen Versuchen noch eine andere Verbindung, die in orangerothen, grossen Warzen vom Schmp. 87° krystallisirt, wahrscheinlich Benzylideninden.

Fluorenoxalester.

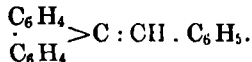
Ueber denselben sei mit Rücksicht auf die Abmachung mit Hrn. Wislicenus nur ganz kurz berichtet. Derselbe entsteht in guter Ausbeute (120 pCt. vom angewandten Fluoren) durch Kochen äquivalenter Mengen Fluoren, Oxalester und Natriumäthylat in alkoholischer Lösung.

Zur Analyse wurde er aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt.

C₁₇H₁₄O₃. Ber. C 76.69, H 5.26.

Gef. » 76.67, » 5.34.

Benzalfluoren (Phenyldiphenylenäthen),



Man löst in 50 g absolutem Alkohol 1 g Natrium und dann 5 g Fluoren und setzt 3 g Benzaldehyd und soviel absoluten Alkohol hinzu, dass sich beim Erkalten kein Fluoren ausscheidet. Nach einer Woche ist ein grosser Theil des Benzalfluorens in grossen Krystallen abgeschieden, die noch sehr unscharf schmelzen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man glänzende, fast weisse

Blättchen vom Schmp. 76^o, die in Lösung oder geschmolzen, wie das um ein Phenyl reichere Diphenyl-diphenylenäthen¹⁾, deutlich gelb sind. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

0.1237 g Sbst.: 0.4290 g CO₂, 0.0622 g H₂O.

C₇₀H₁₄. Ber. C 94.49, H 5.51.

Gef. » 94.58, » 5.59.

138. C. Willgerodt: Ueber die Darstellung von Jodoso- und Jodo-Verbindungen.

(Eingegangen am 16. März.)

In neuester Zeit ist es Eug. Bamberger und Ad. Hill²⁾ gelungen, aromatische Jodverbindungen mit Hilfe des Caro'schen Oxydationsmittels direct zu Jodoverbindungen zu oxydiren. Es ist dies unzweifelhaft eine anerkennungswerthe, hochinteressante Errungenschaft auf dem Gebiete der Jodochemie. — Wenn indessen die genannten Autoren auf S. 534 dieser Berichte behaupten: »Bisher ist das Jodobenzol bekanntlich nach Willgerodt's Vorschrift aus Jodosobenzol hergestellt worden, welches, für sich oder mit Wasser erhitzt, in Jod- und Jodo-Benzol zerfällt«, so muss ich diese Mittheilung dahin erweitern, dass ich bereits im Jahre 1896³⁾ eine Abhandlung, betitelt: »Rationelle Darstellungsweisen von Jodoverbindungen«, veröffentlicht habe, in der ich nachweise, dass sich Jodoverbindungen in ausgezeichneter Weise mit guter Ausbeute aus Jodiden, Jodidchloriden und Jodosoverbindungen auf anderen Wegen gewinnen lassen.

Auf S. 1570 meiner Schrift heisst es z. B. unter b2: »Wird Phenyljodidchlorid mit einer wässrigen Chlorkalklösung behandelt, so geht es ebenfalls quantitativ in Jodobenzol über.«

Muss man der Arbeit von Bamberger-Hill volle Originalität zuschreiben, so kann das von derjenigen, die Hr. Giovanni Ortoleva im Giornale della Società di Scienze Naturali ed Economiche, Vol. XXIII, 1, herausgegeben hat, und die er betitelt: »Sopra un nuovo modo di preparazione dei Jodoso- e-Jodilderivati«, gerade nicht behauptet werden. G. Ortoleva's neue Darstellungsweise der Jodoso- und Jodo-Verbindungen ist als eine Variation der meinen zu betrachten; derselbe ersetzt nur die von mir angewandten, anorganischen Basen und Carbonate durch das Pyridin. — Werden Jodidchloride mit

¹⁾ Klinger und Lonnes, diese Berichte 29, 739, 2152.

²⁾ Diese Berichte 33, 533.

³⁾ Diese Berichte 29, 1567.