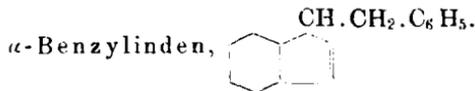


242. W. Marckwald: Ueber die Alkylierung des Indens.

[Aus dem II. chem. Universitäts-Laboratorium zu Berlin; vorgetr. i. d. Sitzung.]

Bereits vor fünf Jahren habe ich¹⁾ auf die acidificirende Wirkung der Aethylenbindung hingewiesen und im Besonderen die Beweglichkeit der Wasserstoffatome der im Inden enthaltenen Methylengruppe dadurch experimentell bestätigt, dass sich dieser Kohlenwasserstoff mit Benzaldehyd mit Leichtigkeit condensiren liess. In neuerer Zeit ist die acidificirende Wirkung der Aethylenbindung durch Henrich²⁾ auch an den β - γ -ungesättigten Säuren nachgewiesen worden, und Thiele³⁾ und W. Wislicenus⁴⁾ haben zu dieser Frage gleichfalls werthvolles experimentelles Material beigebracht, indem diese Autoren nicht nur neue »Ketonreactionen« auf das Inden anwandten, sondern auch das Fluoren und das Cyclopentadien, deren Constitution ein dem Inden analoges Verhalten erwarten liess, in den Kreis ihrer Untersuchungen zogen.

Schon in meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand habe ich einen, damals erfolglosen, Versuch erwähnt, das Inden durch die Einwirkung von Natriumalkoholat und Halogenalkylen zu alkylieren. Die theoretisch, wie praktisch gleich bedeutungsvollen Untersuchungen von J. U. Nef⁵⁾ über die Alkylierung der Ketone machten es nun wahrscheinlich, dass die Alkylierung des Indens ganz analog den von Nef durchgeführten Synthesen durch die Einwirkung der Halogenalkyle auf Inden bei Gegenwart von festem Aetzkali gelingen würde. Das ist in der That der Fall.



Diese Verbindung, der Kohlenwasserstoff, welcher dem früher von mir beschriebenen Alkohol zu Grunde liegt, entsteht, wenn etwa gleiche Gewichtstheile Inden⁶⁾ und Benzylchlorid mit dem anderthalbfachen Gewicht gepulverten Aetzkalis sechs Stunden lang auf 160° erhitzt werden. Das Reactionsproduct wird zur Lösung des Alkalis mit Wasser versetzt, mit Aether aufgenommen und nach Abdampfen desselben im Vacuum fractionirt. Nach einem Vorlauf, der das unangegriffene Inden enthält, geht bei einem Druck von 15 mm das Benzylinden bei 230 – 235° als ein höchst zähflüssiges, gelbes Oel über, welches bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

¹⁾ Diese Berichte **28**, 1501. ²⁾ Diese Berichte **31**, 2103; **32**, 668.

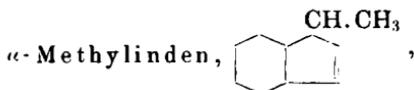
³⁾ Diese Berichte **33**, 666 und 850. ⁴⁾ Diese Berichte **33**, 771.

⁵⁾ Ann. d. Chem. **310**, 316.

⁶⁾ Es wurde 90-procentiges Inden angewandt, welches mir die Entdecker des Indens in liebenswürdigster Weise zur Verfügung stellten.

$C_{16}H_{14}$. Ber. C 93.2, H 6.8.
Gef. » 92.9, » 6.7.

Ganz ähnlich erhält man das



beim Erhitzen von Inden mit je dem anderthalbfachen Gewicht Jodmethyl und Aetzkali. Das Reactionsproduct wird in diesem Falle unter gewöhnlichem Druck fractionirt. Begreiflicher Weise ist das Gemisch der Kohlenwasserstoffe in diesem Falle nur schwierig zu trennen. Das Rohproduct beginnt bei 174° , dem Siedepunkte des Indens, überzugehen, und die Siedetemperatur steigt langsam bis 200° an. Durch vielfaches Fractioniren wurde schliesslich ein beträchtlicher Theil einer bei $197-200^{\circ}$ siedenden, farblosen Flüssigkeit erhalten, welche, im Gegensatz zum Inden, leichter als Wasser ist. Zu einer genauen specifischen Gewichtsbestimmung reichte die erhaltene Menge nicht aus.

$C_{10}H_{10}$. Ber. C 92.3, H 7.7.
Gef. » 92.0, » 7.6.

Ein Tropfen des Kohlenwasserstoffs, mit 1 ccm concentrirter Schwefelsäure übergossen, giebt eine tief bordeauxrothe Lösung von schwach grüner Fluorescenz, welche beim allmählichen Verdünnen mit Wasser einen anfangs rothgefärbten, dann weissen, amorphen Niederschlag abscheidet. Die Färbung der Lösung unterscheidet das «-Methylinden charakteristisch vom Inden und von dem bekannten γ -Methylinden¹⁾. Die Pikrinsäureverbindung des «-Methylindens ist sehr ephemer und konnte bisher nicht scharf schmelzend erhalten werden.

Zum Schluss bleibe nicht unerwähnt, dass die vorstehend mitgetheilten Versuche lediglich ^{angestellt} worden sind, um eine Lücke in meinen älteren Untersuchungen über die Reactionsfähigkeit des Indens auszufüllen, und dass ein Uebergreif in das von J. U. Nef so erfolgreich betretene Arbeitsgebiet mir durchaus fern liegt.

Meine Versuche bezweckten auch nicht, die besten Reactionsbedingungen für die Gewinnung der alkylirten Indene festzustellen. Dazu würden einerseits ziemlich grosse Mengen des werthvollen Ausgangsmaterials, und andererseits ein weitergehendes Studium der Nef'schen Reaction erforderlich sein. Auf Versuche zur Darstellung dialkylirter Indene wurde daher ebenfalls verzichtet.

¹⁾ Vergl. v. Miller, Rohde, diese Berichte 23, 1882.