

### 563. Johannes Thiele: Ueber Condensationsproducte des Indens.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften zu München.)

(Eingegangen am 27. November.)

Die Fähigkeit des Indens, Condensationsproducte zu liefern, hat zuerst Marckwald<sup>1)</sup> auf Grund theoretischer Erwägungen richtig vorausgesehen. Durch Condensation mit Benzaldehyd erhielt er eine intensiv gelbe Verbindung, die er als Additionsproduct von der Formel



$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{CH} \end{array}$  ansah. Das eigentliche Condensationsproduct, das

Benzylideninden  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CH} \end{array}$  stellte er nicht dar.

Es entsteht indessen gleichzeitig mit dem sauerstoffhaltigen Condensationsproduct, doch ändert man zu seiner Darstellung die von Marckwald angegebenen Condensationsbedingungen besser ab.

Es bildet prächtig gelbe Krystalle, die in ihrer Färbung zwischen dem rothen vermuthlichen Phenylfulven und dem im festen Zustande farblosen Benzalfluoren<sup>2)</sup> in der Mitte stehen.

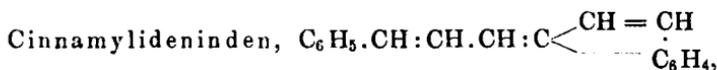
Die Formel des Marckwald'schen Condensationsproductes schien mir zweifelhaft, da ein Oxybenzyliden meines Erachtens nicht intensiv gelb sein kann, und in der That ergaben erneute Analysen, dass der Körper nicht die Zusammensetzung  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$  sondern  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}$  hat. Er kann aufgefasst werden als Additionsproduct von Benzaldehyd an Benzylideninden und sei vorläufig als Oxybenzylbenzylideninden bezeichnet. Seine nähere Constitution muss noch erforscht werden. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf diesen Körper hatte Marckwald eine neue Verbindung vom Schmp. 110—111° erhalten, die nach seinen Analysen ein Acetat des vermeintlichen Oxybenzylidens sein sollte. Die Verbindung ist indessen sauerstofffrei und hat die Zusammensetzung  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{Cl}$ , d. h. es ist in dem Oxybenzylbenzylideninden Hydroxyl durch Chlor ersetzt. Durch Silberoxyd geht das Chlorid wieder in das Ausgangsmaterial über. Reduction verwandelt es in ein Gemisch mehrerer Körper, darunter

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1501.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 852. Vergl. auch diese Berichte 33, 668 über die Farbänderung, welche eintritt, wenn Aethylendoppelbindungen durch Benzolkerne ersetzt werden.

einen farblosen Kohlenwasserstoff der wahrscheinlichen Formel  $(C_{23}H_{18})_x$ .

Krämer und Spilker<sup>1)</sup> haben in einer sehr interessanten Abhandlung über Inden- und Cumaron-Harz mitgetheilt, dass sie die Condensation mit Benzaldehyd zur Gehaltsbestimmung des Indens benutzten. Ein Inden, welches unter Zugrundelegung der Marckwald'schen Formel des Condensationsproductes als etwa 90-procentig erscheint, enthält bei Anwendung der richtigen Formel nur etwa 65 pCt.<sup>2)</sup> Damit stimmen die unten mitgetheilten Ergebnisse der möglichst quantitativen Condensation des Indens mit Oxalester gut überein. Im Anschluss daran sei noch die freie Indenoxalsäure und der *p*-Nitrobenzoyl-indenoxalester beschrieben. Zimmtaldehyd lässt sich ähnlich wie Benzaldehyd mit Inden condensiren. Es entsteht



ein prächtig rother Kohlenwasserstoff, neben einem gelben Körper von der Formel  $C_{27}H_{22}O$ , welcher einem dem Oxybenzyl-benzylideninden analogen Additionsproduct von Zimmtaldehyd an Cinnamylideninden entspricht.

#### Oxybenzyl-benzylideninden.

9 g käufliches Inden (von ca. 65 pCt.) und 11 g Benzaldehyd werden allmählich unter Kühlung mit einer Auflösung von 0.3 g Natrium in 5 ccm Alkohol versetzt. Das nach 24 Stdn. ausgeschiedene Condensationsproduct wird mit wenig Alkohol, dann mit Wasser gewaschen. Ausbeute 13.2—13.4 g, was, abgesehen von dem geringen, im Filtrat enthaltenen Antheil für das angewandte Inden einen Gehalt von 55—56 pCt. ergeben würde. Die nicht condensirten Antheile lassen sich durch Dampfdestillation des Filtrates isoliren. Sie enthalten keine durch Condensation mit Oxalester nachweisbaren Mengen Inden<sup>3)</sup>. Es ist also alles vorhandene Inden in Reaction getreten, doch fällt die Bestimmung des Indens als Oxybenzylbenzylideninden infolge der Löslichkeit des Letzteren in Alkohol jedenfalls etwas zu niedrig aus.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2259.

<sup>2)</sup> Das Inden, welches mir zur Darstellung des Indenoxalesters diente und dort als 90-procentig bezeichnet ist, enthielt in Wirklichkeit nur etwa 65 pCt. (Diese Berichte 33, 851.)

<sup>3)</sup> Indenoxalester lässt sich sehr scharf durch seine Fähigkeit, mit Diazobenzolsulfosäure zu kuppeln, nachweisen.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol nach Marckwald, oder besser aus Benzol erhält man das Condensationsproduct leicht ganz rein mit den von Marckwald angegebenen Eigenschaften. Schmp. 135°.

0.1494 g Sbst.: 0.4863 g CO<sub>2</sub>, 0.0773 g H<sub>2</sub>O. — 0.1958 g Sbst.: 0.6380 g CO<sub>2</sub>, 0.1057 g H<sub>2</sub>O. — 0.1653 g Sbst.: 0.5380 g CO<sub>2</sub>, 0.0968 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. C 89.03, H 5.81.

Gef. » 88.77, 88.81, 88.76, » 5.75, 6.00, 5.83.

Mol.-Gew.-Bestimmung: Benzol 15.76. Sbst. 0.3105. Depr. 0.297°.

» 15.31. » 0.4193. » 0.429°.

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O. Ber. M 310. Gef. M 325, 313.

Mit conc. Schwefelsäure entsteht eine rein grüne, sehr stark gefärbte Lösung, die aber schon nach kurzer Zeit missfarbig wird.

### Chlorbenzyl-benzylideninden.

Man erhält dasselbe in recht guter Ausbeute durch Einwirkung von Acetylchlorid (12 ccm) auf Oxybenzyl benzylideninden (5 g) nach Marckwalds Vorschrift. Der Körper hat alle von Marckwald für sein vermeintliches Acetat angegebenen Eigenschaften. Schmp. 110—111°, bei längerem Erhitzen auf den Schmelzpunkt tritt deutliche Gasentwicklung ein. Am besten krystallisirt man das Chlorid aus Essigester um.

0.1898 g Sbst.: 0.5845 g CO<sub>2</sub>, 0.0917 g H<sub>2</sub>O. — 0.1835 g Sbst.: 0.5640 g CO<sub>2</sub>, 0.0885 g H<sub>2</sub>O. — 0.1980 g Sbst.: 0.0870 g AgCl. — 0.1638 g Sbst.: 0.5027 g CO<sub>2</sub>, 0.0780 g H<sub>2</sub>O. — 0.2323 g Sbst.: 0.1012 g AgCl. — 0.1660 g Sbst.: 0.5089 g CO<sub>2</sub>, 0.8812 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>Cl. Ber. C 84.02, H 5.18,

Gef. » 83.99, 83.82, 83.70, 83.61, » 5.37, 5.36, 5.29, 5.43,

Ber. Cl 10.81,

Gef. » 10.87, 10.78.

Mit concentrirter Schwefelsäure giebt der Körper dieselbe Farbreaction wie das Oxybenzylbenzylideninden.

Phosphorpentachlorid reagirt rasch mit Oxybenzylbenzylideninden, doch tritt ohne Verdünnungsmittel leicht Verschmierung und Dunkel-färbung ein. 2 g werden in 40 ccm alkoholfreiem Chloroform gelöst, dann trägt man in Kältemischung 1.6 g (ber. 1.35 g) feingepulvertes Pentachlorid ein. Nach einigem Stehen in der Kälte ist das meiste Pentachlorid unter Salzsäureentwicklung gelöst, man lässt noch 1/2 Stunde bei Zimmertemperatur stehen, schüttelt mit Wasser und destillirt das Chloroform ab. Der Rückstand liefert durch einmaliges Umkrystallisiren aus Essigester reines Chlorbenzylbenzylideninden.

Das Chlor lässt sich leicht durch die verschiedensten Reagentien herausnehmen. Löst man das Chlorid in feuchtem Aether und schüttelt mit Silberoxyd, so hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers Oxybenzylbenzylideninden.

Die Reduction des Chlorids mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Aluminiumamalgam führt zu einem Gemisch chlorfreier Körper, die noch näher zu untersuchen sind. Man löst das Chlorid in viel Aether, setzt sein dreifaches Gewicht amalgamirten Aluminiumsandes und das gleiche Gewicht Wasser hinzu. Nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung eines schwer löslichen Körpers. Am anderen Morgen schlämmt man vom unveränderten Aluminium ab, filtrirt (der fast farblose Aether enthält noch andere Verbindungen), entzieht dem Reactionsproduct mit verdünnter Säure das Aluminiumhydroxyd und erhält so einen fast weissen Rückstand eines farblosen Kohlenwasserstoffs (50 pCt.), der in allen Lösungsmitteln in der Kälte sehr schwer löslich ist. Aus Xylol wird er in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 212–213° erhalten. Die Analyse stimmt am besten zur Formel  $C_{23}H_{18}$ , doch lässt der hohe Schmelzpunkt und die Farblosigkeit vermuthen, dass der Körper ein Polymeres des Benzylbenzylidenindens ist.

Die Lösungen des Kohlenwasserstoffs zeigen eine schwache blaue Fluorescenz; mischt man sie mit viel concentrirter Schwefelsäure, so entsteht eine sehr intensive violette Färbung, die einige Zeit haltbar ist.

0.1896 g Subst.: 0.6510 g  $CO_2$ , 0.1042 g  $H_2O$ .

$(C_{23}H_{18})_x$ . Ber. C 93.88, H 6.12.

Gef. » 93.64, » 6.11.

C:  $CH \cdot C_6H_5$

Benzylideninden,  $C_6H_5 \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} CH$

CH

Dasselbe entsteht in geringer Menge neben dem Oxybenzylbenzylideninden und kann aus dem Rohproduct und seinen Mutterlaugen durch systematisches Umkrystallisiren aus Ligroin und Alkohol isolirt werden. Um es in grösserer Menge darzustellen, müssen die Condensationsbedingungen verändert werden.

10.6 g Benzaldehyd und 18 g Inden (von 65 pCt.) werden in 200 ccm Methylalkohol mit 100 ccm methylalkoholischem Kali (entsprechend 28 g Kali) gemischt. Nach 24 Stunden haben sich gegen 5 g fast reines Benzylideninden abgeschieden. Das Filtrat befreit man mit Dampf von Methylalkohol und den Verunreinigungen des Indens, dann giesst man die alkalische Flüssigkeit von dem Rückstande ab, setzt trocknes Chlorcalcium zu und leitet abermals Dampf ein, sodass eine concentrirte hochsiedende Chlorcalciumlösung entsteht. Dabei gehen mit den Dämpfen noch gegen 2 g Benzylideninden über. Aus dem nichtflüchtigen Rückstand lässt sich durch Umkrystallisiren noch erheblich Oxybenzylbenzylideninden gewinnen.

Beuzylideninden krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättern, aus Ligroin in halbkugeligen Warzen vom Schmp. 88°. Ein Tropfen

seiner Lösung giebt mit viel concentrirter Schwefelsäure eine gelbstichig grüne Farbe, die weit beständiger ist, als die analoge Reaction des Oxybenzylbenzylidenindens.

0.1334 g Sbst.: 0.4605 g CO<sub>2</sub>, 0.0730 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>. Ber. C 94.12, H 5.88.

Gef. » 94.14, » 6.08.

#### Zimmtaldehyd und Inden.

Die Condensation erfolgt sehr leicht, doch tritt dabei sehr gern starke Verschmierung ein. Zu einer Lösung von 7.2 g Inden (65 pCt.) und 5.2 g Zimmtaldehyd (annähernd gleiche Moleküle) in 20 ccm Methylalkohol giebt man 0.25 ccm methylalkoholisches Kali (entsprechend 0.075 g Kali). Nach 24 Stunden haben sich etwa 4 g eines Gemisches von rothen Krystallkörnern und gelben Nadeln abgeschieden, aus dem stark verschmierten Filtrat ist keine erhebliche Menge krystallisirbarer Substanz mehr zu erhalten. Durch Umkrystallisiren des Gemenges aus Essigester erhält man Cinnamylideninden in leuchtend gelbrothen Nadeln vom Schmp. 190°, die in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Kälte mässig löslich sind.

0.1500 g Sbst.: 0.5159 g CO<sub>2</sub>, 0.0861 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 93.91, H 6.09.

Gef. » 93.80, » 6.37.

Ein Tropfen einer Lösung des Kohlenwasserstoffs giebt mit viel concentrirter Schwefelsäure eine nicht sehr charakteristische Braunfärbung.

Die Essigestermutterlaugen enthalten in reichlicher Menge noch einen gelben Körper. Man verdunstet dieselben, und nimmt den Rückstand in heissem Benzol auf. Beim Erkalten erstarrt die Lösung durch Ausscheidung gelber Nadeln. Man verrührt schnell, ehe sich rothe Krystalle des Cinnamylidenindens abscheiden, mit ziemlich viel Benzol, saugt ab und krystallisirt den Rückstand noch wiederholt ebenso um. Gelbe feine Nadelchen vom Schmp. 160—161°<sup>1)</sup>, die in Benzol gelöst mit viel concentrirter Schwefelsäure eine ziemlich beständige grüne Farbe geben.

Die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergab, dass ein dem Oxybenzylbenzylideninden entsprechendes Additionsproduct von Zimmtaldehyd an Cinnamylideninden vorliegt. Schwer löslich in kaltem Benzol, leichter in Essigester.

I. 0.1481 g Sbst.: 0.4851 g CO<sub>2</sub>, 0.0842 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.1293 g Sbst.: 0.4233 g CO<sub>2</sub>, 0.0743 g H<sub>2</sub>O.

Aceton 48.66 g. Sbst. I: 0.4818 g. Erhöhung I: 0.050°.

Sbst. II: 1.0562 g. Erhöhung II: 0.101°.

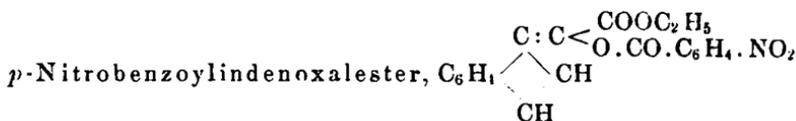
<sup>1)</sup> Bei längerem Aufbewahren sinkt der Schmelzpunkt.

$C_{27}H_{22}O$ . Ber. C 89.50, H 6.08, Mol.-Gew. 362.  
 Gef. » 89.33, 89.29, » 6.32, 6.38, » 331, 359.

Erhöht man bei der Condensation die Menge des Zimmtaldehyds, so vermehrt sich die Menge des Körpers  $C_{27}H_{22}O$ , ohne dass das Cinnamylideninden ganz verschwindet.

#### Indenoxalester.

Dieser Ester zersetzt sich in wässrig-alkalischer Lösung ziemlich schnell unter Bildung heller Flocken, welche das Ausäthern der Lösung durch Emulsionsbildung erschweren. Bei der Darstellung äthert man die mit Wasser verdünnte Lösung daher besser nicht, wie früher angegeben<sup>1)</sup>, zur Entfernung des Cumarons aus, sondern fällt direct mit verdünnter Schwefelsäure. Der nach kurzer Zeit krystallinisch gewordene Ester wird scharf abgesaugt mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, bis der Geruch nach Cumaron völlig verschwunden ist. Man erhält so aus 5 g käuflichem Inden 5.5—5.9 g Indenoxalester vom Schmp. 86—88°. Durch Umkrystallisiren geht der Schmelzpunkt etwas herunter, offenbar in Folge geringer Zersetzung. Das abgesaugte Cumaron ist völlig frei von Inden, da es mit Oxalester nicht mehr condensirbar ist. Die erhaltene Menge Indenoxalester entspricht einem Gehalt des angewandten Indens von 63 pCt. Da der Ester in Cumaron nicht unlöslich ist, dürfte der Gehalt in Wirklichkeit etwas höher sein.



Aequivalente Mengen Indenoxalester und  $p$ -Nitrobenzoylchlorid werden in Acetonlösung mit Pyridin versetzt<sup>2)</sup>. Nach einigen Minuten giesst man die Masse, die sich stark erwärmt hat, in verdünnte Schwefelsäure. Das Nitrobenzoat bildet aus Methylalkohol gelbe Krystallkörner vom Schmp. 113—114°.

0.1699 g Sbst.: 0.4090 g  $CO_2$ , 0.0660 g  $H_2O$ . — 0.1710 g Sbst.: 6.4 ccm N. (15°, 714 mm).

$C_{20}H_{15}O_6N$ . Ber. C 65.75, H 4.11, N 3.84.  
 Gef. » 65.65, » 4.32, » 4.11.

Das Benzoat, in gleicher Weise dargestellt, ist ein dickes rothes Oel.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 851.

<sup>2)</sup> Vergl. Claisen, Ann. d. Chem. 291, 106, 110; 297, 2; diese Berichte 33, 1242.

## Indenoxalsäure.

2 g fein gepulverter Indenoxalester werden in 100 ccm Natronlauge von 2 pCt. kalt gelöst. Die anfangs tief braunrothe Lösung wird nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde gelbroth. Man versetzt mit Eis und verdünnter Schwefelsäure. Die Indenoxalsäure fällt als orangeroths krystallinisches Pulver aus, das sich beim Umkrystallisiren in der Wärme sehr leicht zersetzt. Man löst sie daher in wenig Aether, setzt viel Benzol zu und stellt über Schwefelsäure. In dem Maasse, wie der Aether verdunstet, fällt die Säure in rothen Krystallkrusten aus, die aus kleinen glänzenden Prismen bestehen. Schmp. 153—154° (zers.), sehr löslich in Aether, schwer in Benzol.

0.1658 g Sbst.: 0.4263 g CO<sub>2</sub>, 0.0677 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 70.21, H 4.26.

Gef. » 70.11, » 4.54.

Bei den vorstehenden Versuchen wurde ich zuerst von Hrn. Dr. E. Winter, dann von Hrn. F. Straus trefflichst unterstützt.

## 564. Hans Rupe und Karl von Majewski: Notizen.

(Eingegangen am 22. November.)

## I. Ueber osmophore Gruppen.

Im Jahre 1899 erschien ein Werk von J. Klimont (Die synthetischen und isolirten Aromatica, Leipzig 1899), in welchem versucht wird, die Chemie der Riechstoffe in ein gewisses System zu bringen. Wir haben uns vor einiger Zeit ebenfalls mit diesem Gegenstande beschäftigt, und es hat der Eine von uns im Jahre 1897 in der Naturforschenden Gesellschaft von Basel eine Mittheilung darüber gemacht<sup>1)</sup>. Im Hinblick auf das Buch von Klimont möchten wir in nachfolgender Notiz<sup>2)</sup> einige unserer Ergebnisse bringen, in der Absicht, diese Versuche gelegentlich fortzusetzen. Gleichzeitig bemerken wir noch, dass diese Versuche weder in experimenteller Hinsicht, noch im Rückblick auf die theoretischen Schlüsse irgend einen Anspruch auf Vollständigkeit machen sollen, waren wir uns doch von vorne herein klar darüber, welch' grosse Schwierigkeiten einer Systematik der Riechstoffe heute noch entgegen stehen, denn es müssen hier doch viel mehr Factoren berücksichtigt werden, als z. B. bei einer Systematik der organischen Farbstoffe.

<sup>1)</sup> Sitzung vom 1. December 1897.

<sup>2)</sup> Auszug aus der Inaugural-Dissertation von K. v. Majewski. Basel 1898.