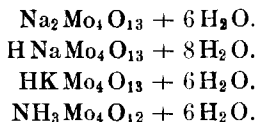


9. Eine Zusammenstellung des beschriebenen sauren Ammoniumsalzes mit ähnlichen Alkalisalzen der Molybdänsäure ergibt:



Der Wassergehalt dieser Salze ist zwar nicht gleich, schwankt aber in engen Grenzen; es ist daher nicht ausgeschlossen, dass das Krystallwasser den Salzen grösstentheils durch den Wassergehalt der ihnen zu Grunde liegenden Polymolybdänsäure zugeführt wird.

Charlottenburg, den 11. Februar 1903.

121. M. Weger und A. Billmann:

Ueber die Verunreinigungen des technischen Indens und eine neue Synthese des Truxens.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. G. Kraemer.)

J. Thiele¹⁾ hat vor einiger Zeit den Nachweis geführt, dass dem Anlagerungsproduct von Benzaldehyd an Inden nicht die ihm von W. Marckwald²⁾ zugeschriebene Zusammensetzung von 1 Molekül Benzaldehyd + 1 Molekül Inden zukommt, das Product also nicht das Additionsproduct Oxybenzylinden, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$ ist, sondern durch Addition von 2 Molekülen Benzaldehyd an 1 Molekül Inden unter Austritt von 1 Molekül Wasser entsteht und Oxybenzylbenzylideninden, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}$, ist. Aus diesem Befunde wurde dann von Thiele weiter abgeleitet, dass das technische Inden des Handels nicht wie bisher angenommen ca. 90 pCt reines Inden, sondern nur 65 pCt. enthalten könne, eine Annahme, die auch noch dadurch gestützt werde, dass bei der Ueberführung des Indens in Indenoxalester gleichfalls nur eine diesem Procentsatz entsprechende Ausbeute an Ester erhalten werde.

Es erschien wünschenswerth, der Stichhaltigkeit dieser Annahme auf den Grund zu gehen, da das Vorhandensein von 35 pCt. Fremdkörpern im technischen Inden zunächst Befremden erregen musste. Wir sind deshalb auf Veranlassung des Hrn. Prof. G. Kraemer der Frage etwas näher getreten, welches und wie gross die Verunreinigungen des Handelsindens sind.

¹⁾ J. Thiele, diese Berichte 33, 3395 [1900].

²⁾ W. Marckwald, diese Berichte 28, 1501 [1895].

Das nach der üblichen Methode dargestellte Inden, welches also durch gutes Fractioniren von Schwerbenzol, Ausfällen mit Pikrinsäure, Nachwaschen mit etwas Alkohol, Zersetzen des Pikrates und nochmaliges Fractioniren erhalten wird, kann, sofern man nicht noch unbekannte Theerbestandtheile annehmen will, neben Spuren von Hydrinden und alkylirten Benzolen, die dem Pikrat mechanisch anhafteten, nur Cumaron (Sdp. 169°) und Methylcumaron (Sdp. ca. 190°) enthalten. Die vollständige Entfernung dieser Letzteren durch Fractioniren ist eine sehr schwierige Aufgabe, wogegen bei sorgfältigem Arbeiten die Anwesenheit von Naphtalin nicht, und die von Methylinden kaum in Betracht kommt.

Bringt man Inden und Benzaldehyd mit Natriumalkoholat oder Alkohol und Kali zusammen, so entstehen je nach den Mengenverhältnissen Oxybenzylbenzylideninden oder das sauerstofffreie Benzylideninden. Die letztere Condensation eignet sich nicht für quantitative Bestimmungen, wohl aber giebt die erste bei hohem Indengehalt verwertbare Zahlen. Je schwächer die Indenlösungen sind, desto ungenauer werden die Resultate: bei einer 5-procentigen Indenlösung erhält man nur 20 pCt. der zu erwartenden Indenmenge zurück, bei 10-procentiger Lösung 60 pCt., bei 20-procentiger ca. 80 pCt.

Wir fanden zunächst, dass es nicht unbedingt nöthig ist, in alkoholischer Lösung resp. mit Natriumalkoholat zu arbeiten, vielmehr geht die Condensation nach Art der Schotten-Baumann'schen Reaction schon glatt von statten, wenn man Inden und Benzaldehyd mit concentrirtem wässrigem Kali verreibt. Man kann auf diese Weise den eventuell verharzenden Einfluss des Alkoholates umgehen und ist der Aufarbeitung der alkoholischen Mutterlaugen enthoben, in denen, wenn man nach Thiele arbeitet, doch etwas gelöstes Oxybenzylbenzylideninden der Bestimmung entschlüpft. Jedoch ist während des Zusammenreibens wieder die Möglichkeit der Oxydation gegeben, und man verfährt daher wohl am besten so, dass man Inden und Benzaldehyd mit wenig Alkohol verdünnt, zur Condensation mit Kalilauge schüttelt, dann aber nicht abfiltrirt, sondern die Beimengungen des Oxybenzylbenzylidenindens mit Wasserdampf abbläst. Auf diese Weise hinterbleibt direct analysenreines Oxybenzylbenzylideninden vom Schmp. 135° — vorausgesetzt, dass das Inden nicht alt war.

Wir führten nun mit einer grösseren Reihe von verschiedenen Indenpräparaten Condensationen durch und fanden in der That Zahlen, die gewöhnlich 80 pCt. nicht überstiegen, jedoch bis 65 pCt. herabgingen, wobei sich herausstellte, dass es meist ältere Präparate waren, die einen niedrigen Gehalt ergaben. Die Wasserdampfdestillate mussten die 20—35 pCt. Verunreinigungen enthalten. Es gelang nun factisch, diese bei hochprocentigen Indenen nach Entfernung des

überschüssigen Benzaldehyds zu isoliren, und zwar in Gestalt von 10—17 pCt. durch das Pikrat zu bestimmender Cumarone, denen noch Spuren Inden anhaften, und ferner von 5 pCt. einer hydrindenhaltigen, nicht an Pikrinsäure gebundenen Fraction, die noch etwas Sauerstoff, jedenfalls vom Cumaron herrührend, enthält. Die niedrigprocentigen Indene gaben bei diesen Untersuchungen stets einen Fehlbetrag. Es musste also, da unbekanntes Indenbegleiter wohl ausgeschlossen sind, jedenfalls beim Oxybenzylbenzylideninden sich verkapptes Inden befinden.

Wir haben nun hierfür, sowie überhaupt für die Thatsache, dass sich Inden mit der Zeit verschlechtert, und schliesslich als Ursache der schwierigen Darstellung von Reininden folgende Erklärung gefunden:

1. Das Inden nimmt rapid Sauerstoff aus der Luft auf, ein Umstand, der beim synthetischen Methylinden bereits von Roser¹⁾ beobachtet wurde und bei der terpenartigen Constitution zu erwarten war. Auch bei dem analogen Cyclopentadien²⁾, beim Fulven³⁾, Styrol⁴⁾ und einer grossen Anzahl anderer ungesättigter und gesättigter Verbindungen ist spontane Sauerstoffaufnahme bekannt. Dem Alter nach geordnet, zeigten drei Indene folgenden Sauerstoffgehalt: I. 1.32 pCt. O, II. 2.45 pCt. O, III. 3.82 pCt. O. Würde man Letzteren auf eventuellen Cumarongehalt zurückführen und berechnen, so käme man bei III auf 32 pCt. Cumaron, welche Menge nach Art der Darstellung ausgeschlossen erscheint und auch, wie schon oben gezeigt, nie gefunden werden konnte.

Die Sauerstoffaufnahme ist direct sehr leicht nachzuweisen: Inden mit einem Sauerstoffgehalt von 2.45 pCt. wurde während 8 Wochen in einem nur mit Watte bedeckten Gefäss dem Licht ausgesetzt. Nach dieser Zeit war das Präparat zähflüssig und gelb geworden, hatte Flocken abgeschieden und zeigte bei der Verbrennung einen Sauerstoffgehalt von 13.5 pCt. (Das Gewicht war ungefähr das gleiche geblieben.) Welcher Art die Autoxydationsproducte sind, haben wir noch nicht mit Sicherheit nachweisen können. Sie reagiren sauer und reduciren Silberlösung in geringem Maasse. Sie sind in Benzol löslich, in Alkohol zum Theil unlöslich und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig; ein anderer Theil scheint in Alkohol löslich zu sein. Die Reaction mit Alkohol ist sehr charakteristisch: frisch destillirtes Inden bleibt auf Zusatz von Alkohol blank; war das Prä-

¹⁾ Roser, Ann. d. Chem. 247, 160.

²⁾ Engler, diese Berichte 33, 1090 [1090].

³⁾ Thiele, diese Berichte 33, 666 [1900].

⁴⁾ Scharling, Ann. d. Chem. 97, 188.

parat dagegen kürzere oder längere Zeit mit Luft in Berührung, so zeigte sich Opalisiren oder ein flockiger Niederschlag. Die alkohol-unlöslichen Körper sind ziemlich sauerstoffreich. Es wurde z. B. durch ein Inden während $1\frac{1}{2}$ Tagen Luft geleitet, dann mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Es hinterblieb ein Körper mit 16.6 pCt. O.

Das oxydirte Inden muss die Fähigkeit, sich mit Benzaldehyd zu condensiren, eingebüsst haben; es bleibt bei der Wasserdampfdestillation im Oxybenzylbenzylideninden, erhöht zwar absolut dessen Menge, geht aber bei der Berechnung zum Theil verloren, weil nur die gleiche Menge des indenärmeren Condensationsproductes in Rechnung gesetzt wird. Dass in dem Condensate thatsächlich Oxydationsproducte vorhanden sein können, zeigte die Analyse von Mutterlaugnrückständen eines aus Benzol umkrystallisirten Oxybenzylbenzylidenindens aus altem Inden. Es wurden gefunden 8.0 pCt. O statt der berechneten 5.16 pCt.

2. Die Neigung des Indens zur Polymerisation ist bei weitem grösser, als man bisher angenommen hat. Wir konnten durch 20-stündiges Erhitzen am Rückflusskühler 30 pCt. polymeres Harz erhalten. Das gleiche Quantum Cumaron gab in gleicher Zeit nur geringe Mengen polymeres Cumaronharz. Somit wird beim Destilliren und Fractioniren, besonders wenn dieses nicht im Vacuum vorgenommen wird, der aus den polymeren Harzen bestehende Rückstand sich an Parainden anreichern, wodurch naturgemäss das Destillat ärmer an Inden und reicher an den Verunreinigungen von Cumaron und event. Hydrinden wird. Diese Letzteren machen den Siedepunkt des Destillates weiter und niedriger als den des Ausgangsmaterials. Wir konnten dies wiederholt bestätigen. So gab z. B. eine rohe, noch nicht über das Pikrat genommene Indenfraction mit einem Gehalt von 30 pCt. Inden und einem Siedepunkt $176\text{--}181.5^\circ$ zu 90 pCt. beim Fractioniren nach Abnahme von 15 pCt. Vorlauf eine 60 pCt. betragende Hauptfraction mit einem Indengehalt von nur 25 pCt. und einem Siedepunkt $174\text{--}180.5^\circ$ zu 90 pCt.

3. Aber auch ohne Erhitzen geht beim blossen Stehen des Indens eine Polymerisirung von statten: Wenn man Inden, welches beim Verdünnen mit Alkohol vollkommen klar bleibt, in zugeschmolzenen evacuirten Glasröhren aufhebt, so erhält man nach einiger Zeit sogar bei den dunkel aufbewahrten Präparaten, stärker aber bei den am Licht gestandenen, wiederum Abscheidung von Flocken auf Zusatz von Alkohol. Beim Cumaron konnten wir eine gleiche Reaction auch nach monatelangem Stehen weder in unverdünnter Flüssigkeit, noch in 10-procentiger Benzollösung erhalten.

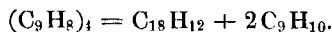
Sowohl bei der schnellen Polymerisation in der Wärme, als bei der langsamen in der Kälte documentirt sich wieder in einer für die Reindarstellung des Indens ungünstigen Weise die grössere Reactionsfähigkeit dieses Productes gegenüber dem Cumaron. Auch die Polymeren werden, wie die Oxydationsproducte, unter Umständen das Gewicht des Oxybenzylbenzylidenindens vermehren und das Resultat dann zu Ungunsten des Indengehaltes trüben.

4. Schliesslich kam uns noch eine Beobachtung zu statten, in der ein weiteres Moment erblickt werden kann, um die Schwierigkeit oder Unmöglichkeit der Darstellung von absolut reinem Inden zu erklären. Es ist dies eine Spaltung des Indens. A. Billmann fand nämlich bei der Fractionirung des Schwerbenzols behufs Darstellung von Indenrohmaterial in dem im Kolben verbleibenden, wohl etwas überhitzten Rückstand einen krystallinischen Körper, der unter Zusatz von etwas Knochenkohle durch Umkrystallisiren aus etwa der 40-fachen Menge siedenden Xylols leicht zu reinigen war und sich als Truxen erwies. Der Schmelzpunkt der verschiedenen Präparate variirt noch etwas, liegt aber in allen Fällen über 360°. Zwei bisher ausgeführte Analysen ergaben:

0.1890 g Sbst.: 0.6536 g CO₂, 0.0880 g H₂O. — 0.1895 g Sbst.: 0.6581 g CO₂, 0.0882 g H₂O.

C₁₈H₁₂. Ber. C 94.74, H 5.26.
Gef. » 94.31, 94.71, » 5.17, 5.17.

Schliesslich konnten wir das Präparat auch mit einer uns durch die Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Liebermann zur Verfügung gestellten Probe seines aus Truxillsäure dargestellten Truxens insofern identificiren, als beide eine charakteristische Farbenreaction gaben. Erwärmt man das Präparat mit concentrirter Schwefelsäure und tropft die Lösung in concentrirte Salpetersäure, so erhält man eine schöne, intensiv grüne Färbung, die bald missfarbig wird. Das gleich zusammengesetzte, aber viel niedriger schmelzende Chrysen, dessen Entstehen nicht ganz unmöglich gewesen wäre, giebt diese Reaction nicht. Auch die Darstellung des Truxens aus Hydrindon durch Hausmann¹⁾ lässt keinen Zweifel, dass das aus Indenrückstand erhaltene Product Truxen ist, das man sich wohl durch einfache Wasserstoffwanderung entstanden zu denken hat:



Wasserstoffentwicklung scheint nur in geringem Maasse durch weitere Zersetzung einzutreten; wir erhielten nur kleine Mengen brennbaren Gases. Der zuletzt abdestillirte Kohlenwasserstoff siedet in der Hauptsache von 165—185° und enthält noch Inden, doch wird

¹⁾ J. Hausmann, diese Berichte 22, 2019 [1889].

die nähere Untersuchung in ihm unzweifelhaft auch das Hydrinden auffinden lassen.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass diese Umlagerung des Indens schon während der gewöhnlichen Destillationen in gewissem Grade von Statten geht, durch welche Annahme sich der relativ hohe Gehalt von nicht an Pikrinsäure gehenden Verbindungen — ca. 5 pCt. — in unserem Handelsinden besser erklären würde als durch die Annahme, das Hydrinden habe dem Pikrate bei der Darstellung angehaftet.

Nachdem nunmehr die Ursachen erkannt sind, welche, abgesehen von der Schwierigkeit des Wegfractionirens der Cumarone, bisher der Darstellung von reinem Inden hinderlich waren, haben wir von Neuem die Hoffnung gefasst, ein wenigstens annähernd reines Präparat erhalten zu können. Man muss bei der Darstellung darauf ausgehen, thunlichst unter Luftabschluss resp. im Vacuum durch eine möglichst geringe Anzahl von Fractionirungen mit sehr gut wirkender Colonne unter Hintansetzen der Ausbeute eine möglichst eng siedende, cumaronfreie Fraction herauszuschneiden.

Alle bisher ausgeführten, ausserordentlich zahlreichen Versuche, welche dahin zielten, den üblichen Weg der fractionirten Destillation zu vermeiden, sind fehlgeschlagen. Weder fractionirtes Bromiren, noch fractionirte Pikrinsäurefällung, noch fractionirtes Verharzen mit Schwefelsäure führte zum Ziele, und auch die Spaltung des leicht rein zu erhaltenden Oxybenzylbenzylidenindens verlief ergebnisslos.

Wir behalten uns weitere Versuche über die Bildung von Truxen resp. truxenartigen Körpern vor und hoffen, auch durch die Untersuchung der alkoholunlöslichen Oxydations- und Polymerisations-Producte weitere Aufschlüsse zu erhalten.

Erkner, Laboratorium der Theerproductenfabrik, Febr. 1903.

122. G. Krämer: Ueber die Spaltung polymerer Verbindungen; Truxen aus dem Cumaronharz.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die in vorstehender Abhandlung mitgetheilte Beobachtung bietet, wie mir scheint, ein grösseres Interesse als es auf den ersten Blick erkennbar ist. Wenn wir sehen, dass ein ungesättigter Körper wie das Inden die Neigung zeigt, unter Zusammenschluss mehrerer Moleküle Wasserstoff abzuspalten und diesen gleichzeitig zur Reduction anderer Inden-Moleküle zu verwenden, so liegt die Annahme nahe, dass ein solches Verhalten den ungesättigten Stoffen überhaupt zukommt und die grössere oder geringere Neigung dazu nur von dem Grade des Unge-