

0.0948 g Sbst.: 0.2402 g CO₂, 0.0660 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₃ (208.12). Ber. C 69.19, H 7.75.

Gef. » 69.10, » 7.79.

β -Phenyl-isopropyläther-hydracrylsäure (β -Phenyl- β -isopropoxy-propionsäure), C₆H₅.CH(O C₃H₇).CH₂.COOH.

Diese Säure wurde analog dem bei der vorbeschriebenen Normalverbindung benutzten Verfahren aus der entsprechenden α -Oxyquecksilber-isoverbindung als krystallinische Masse erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus wenig heißem Ligroin weiße, fächerförmig verwachsene Blättchen vom Schmp. 73° bildete. In ihren Eigenschaften unterscheidet sich die Verbindung nicht von ihren vorbeschriebenen Homologen. Die Ausbeute betrug 53 % der Theorie (0.53 g aus 2.0 g der entsprechenden Quecksilberverbindung).

0.1304 g Sbst.: 0.3301 g CO₂, 0.0899 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₃ (208.12). Ber. C 69.19, H 7.75.

Gef. » 69.04, » 7.72.

β -Phenyl-isobutyläther-hydracrylsäure (β -Phenyl- β -isobutyloxy-propionsäure), C₆H₅.CH(O C₄H₉).CH₂.COOH.

Diese Verbindung wurde nach dem vorbeschriebenen Verfahren aus dem Anhydrid der α -Oxyquecksilber- β -phenyl-isobutyläther-hydracrylsäure erhalten. Sie bildet, aus wenig Ligroin umkrystallisiert, ebenfalls weiße Blättchen, die bei 67.5° schmelzen. Die Ausbeute betrug 92 % der Theorie (0.58 g aus 1.2 g der entsprechenden Quecksilberverbindung).

0.1211 g Sbst.: 0.3110 g CO₂, 0.0893 g H₂O.

C₁₃H₁₈O₃ (222.14). Ber. C 70.22, H 8.17.

Gef. » 70.04, » 8.25.

188. R. Weißgerber: Untersuchungen in der Inden-Reihe.

[Mitteilung aus dem Laboratorium der Ges. für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 18. Mai 1911.)

Die Auffindung des Indennatriums¹⁾ und die dadurch bedingte leichte Zugänglichkeit des Indens, welches sich bekanntlich in erheblichen Mengen im sogenannten Schwerbenzol findet, gab zu einer erneuten Bearbeitung des Indens und seiner Derivate Veranlassung.

¹⁾ R. Weißgerber, B. 42, 569 [1909].

Bei der Verfolgung der auf technischem Gebiete liegenden Ziele dieser Arbeiten wurde im Laufe der Untersuchungen eine Reihe von Beobachtungen gemacht, welche allgemeines Interesse verdienen. Diese seien im Folgenden mitgeteilt.

Alkylderivate des Indens.
(Gemeinschaftlich mit F. Kraft.)

In der Arbeit über die Natriumverbindung des Indens (loc. cit.) war die Vermutung ausgesprochen worden, daß sich diese Verbindung, mit geeigneten Halogenderivaten umgesetzt, in neue, vom Inden durch Substitution der Methylengruppe sich ableitende Körper werde überführen lassen. Leider haben zahlreiche in dieser Richtung angestellte Untersuchungen die Anwendbarkeit der Reaktion nur für diejenige Gruppe von Halogenverbindungen dargetan, welche, wie die einfachen Halogenalkyle, frei von Sauerstoff sind. Diese Körper reagieren mit großer Heftigkeit mit Indennatrium, wobei, neben gewissen Mengen hochsiedender, nicht untersuchter Bestandteile, die in der Methylengruppe alkylierten Indene entstehen. Letztere, bereits früher auf anderem Wege von W. Marckwald¹⁾ erhalten, hatten für uns weniger Interesse, so daß die Reaktion nach dieser Richtung weder qualitativ noch quantitativ weiter verfolgt worden ist. Als typisches Beispiel sei die Darstellung des Benzyl-indens herausgegriffen.

Frisch vorbereitetes Indennatrium wurde unter Toluol ziemlich fein zerrieben, hierauf zwischen Fließpapier oberflächlich getrocknet und sogleich unter Toluol (ca. 3 Teile) zur Wägung gebracht. Läßt man hierauf unter Rühren die berechnete Menge Benzylchlorid hinzutropfen, so setzt alsbald eine lebhafte Reaktion ein, die nach der Zugabe des Chlorids durch einstündiges Erwärmen im Wasserbad vollendet wird. Nach dem Abblasen des Toluols hinterbleibt ein dickes, gelbliches Öl, welches im Vakuum fraktioniert wird. Unter 18 mm Druck wird bei etwa 185° Benzyl-inden als dickflüssiges, gelbes, in der Kälte erstarrendes Öl gewonnen. Durch Abpressen der ausgeschiedenen, ziemlich derben Krystalle und durch Umkrystallisieren der letzteren aus Alkohol gelangt man leicht zu der reinen Verbindung, welche auf diese Weise in gelblichen Prismen vom Schmp. 33—34° erhalten wird.

Die Ausbeute an Benzylinden beträgt nur etwa 30% der Theorie. Ein großer Teil des Reaktionsproduktes besteht aus hochsiedenden, bei der Destillation als Rückstand verbleibenden Substanzen, welche nicht weiter untersucht worden sind.

¹⁾ W. Marckwald, B. 33, 1505 [1900].

0.2038 g Sbst.: 0.6991 g CO₂, 0.1238 g H₂O. — 0.2013 g Sbst.: 0.6838 g CO₂, 0.1203 g H₂O.

C₁₆H₁₄. Ber. C 93.20, H 6.80.
Gef. » 93.55, 92.65, » 6.80, 6.69.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode:

0.1994 g Sbst.: 20.0 g Eisessig, 0.195° Gefrierpunkts-Erniedrigung.
0.6064 » » 20.0 » » 0.560° » »
1.0190 » » 20.0 » » 0.895° » »
C₁₆H₁₄. Ber. Mol.-Gew. 216. Gef. Mol.-Gew. 199.4, 210.5, 222.

Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Petroläther und Eisessig, ziemlich schwer dagegen in kaltem Alkohol. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt sie mit orangegelber Farbe auf. Marckwald (loc. cit.) hat diese Verbindung durch Benzylierung des Indens bei Gegenwart von Ätzkali als zähflüssiges Öl von auffallend hohem Siedepunkt erhalten. Es muß dahingestellt bleiben, ob hier ein isomeres Benzylinden, für welches aber u. E. wenig spricht, vorliegt.

Diinden.

(Gemeinschaftlich mit P. Brehme.)

Während bei dem Cyclopentadien zwischen dem monomolekularen Körper und dem harzartigen Polymeren eine wohlcharakterisierte Zwischenstufe, das Dicyclopentadien bekannt ist, wurde bisher bei dem dieser Verbindung verwandten Inden ein solcher Körper, also ein Diinden, nicht beschrieben¹⁾. Neben Inden kennt man im allgemeinen nur das sogenannte Indenharz, ein wenig charakteristisches, amorphes Produkt. Es ist nun gelungen, auch im Falle des Indens die Zwischenstufe, das Diinden als leicht erhaltliche, krystallisierte Verbindung zu gewinnen. Seine Darstellung kann auf verschiedenem Wege und zwar durch Einwirkung mäßig kondensierend wirkender saurer Agenzien bewirkt werden. Sie erfolgt z. B., wenn man 200 g reines Inden und 200 g Eisessig 10—24 Stunden am Rückflußkühler kocht. Nach dem Erkalten trennt sich das Reaktionsgemisch in zwei Schichten, von denen die obere im wesentlichen aus Eisessig, die untere aus Inden und Diinden besteht. Man zieht die Säure ab, wäscht die Indenschicht solange mit Sodalösung, bis keine Kohlensäure mehr entweicht und unterwirft das restierende Öl der fraktionierten Destillation im Vakuum. Je nach der Erhitzungsdauer gehen wechselnde Mengen Inden über, worauf das Thermometer rasch steigt und unter 16 mm Druck bei 235—245° ein hellgelbes Öl erhalten wird, das nach einigem Stehen zu kugeligen Krystalldrüsen erstarrt. Im Destillationskolben bleibt

¹⁾ Eine kurze Andeutung von seiner Existenz findet sich in einer Arbeit von M. Weger, Z. Ang. 22, 338 [1909].

wenig Harz zurück. Die Verbindung läßt sich aus Eisessig umkrystallisieren und schmilzt im reinen Zustande bei 51°. Sie ist sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Eisessig und kaltem verdünnten Alkohol. Aus letzterem scheidet sie sich beim Umkrystallisieren zunächst als Öl ab. Bei Atmosphärendruck destilliert, werden aus dem Diinden nur spärliche Mengen Inden zurückgebildet, vielmehr steigt das Thermometer hierbei schnell auf etwa 340—350°, bei welcher Temperatur unter teilweiser Zersetzung das Diinden als dickes gelbes Öl überdestilliert und aus dem Destillat nach dem Abkühlen in Form der charakteristischen Drusen teilweise wieder auskrystallisiert.

0.1162 g Sbst.: 0.3953 g CO₂, 0.0719 g H₂O. — 0.1324 g Sbst.: 0.4524 g CO₂, 0.0825 g H₂O.

C₁₈H₁₆. Ber. C 93.1, H 6.9.
Gef. » 92.78, 93.19, » 6.92, 6.97.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode:

0.1612 g Sbst.: 20.0 g Eisessig, 0.1400° Gefrierpunkts-Erniedrigung.

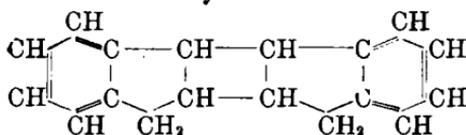
0.2056 » » 20.0 » » 0.170° » »

0.6024 » » 20.0 » » 0.483° » »

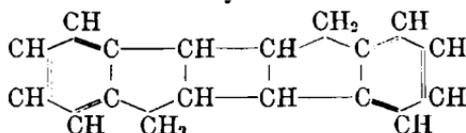
C₁₈H₁₆. Ber. Mol.-Gew. 232. Gef. Mol.-Gew. 224.5, 235, 243.2.

Nach den Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen besteht kein Zweifel, daß in vorstehend beschriebener Verbindung ein Diinden vorliegt, doch ist bisher nicht entschieden worden, ob es sich um die symmetrische oder unsymmetrische Form handelt, die durch folgende Formeln wiedergegeben werden:

symm.:



unsymm.:



Gegen die üblichen Oxydationsmittel ist das Diinden im Gegensatz zum Inden ziemlich beständig, da auch bei ziemlich energischer Einwirkung ein großer Teil des Ausgangsmaterials zurückgewonnen werden konnte. Aus dem angegriffenen Teil konnte eine charakteristische Verbindung nicht abgeschieden werden. Ebenso wenig ließ sich

das Diinden mit Benzaldehyd, mit welchem Inden bekanntlich sehr leicht reagiert, zu einem einheitlichen Körper kondensieren. Es resultierten hierbei meist dicke Öle von unerquicklichen Eigenschaften.

Es sind endlich noch Versuche angestellt worden, das Diinden aus Inden durch anderweitige Kondensation darzustellen; wobei besonders die Einwirkung wäßriger Phosphorsäure recht erfolgreich war.

Wurden 200 g Inden, 200 ccm Wasser und 200 g sirupöse Phosphorsäure 15 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, so war die Bildung von Diinden nahezu quantitativ.

Nach Abzug der Phosphorsäurelösung, die zu weiteren Kondensationen aufgehoben wurde, erstarrte beim Erkalten das Öl vollständig zu den charakteristischen Drusen des Diindens.

Inden-carbonsäure.

(Gemeinschaftlich mit M. Vogel, A. Dombrowsky, F. Kraft.)

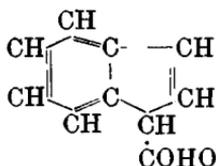
Leitet man in eine durch Erhitzen von indenhaltigem Schwerbenzol mit Natrium gewonnene Indenschmelze trockne Kohlensäure ein, so wird diese lebhaft absorbiert, bis durch die Ausscheidung des festen carbonsauren Salzes die Masse so zäh wird, daß sie vom Rührer nicht mehr bewegt werden kann und eine weitere Einwirkung der Kohlensäure verhindert wird. Läßt man hierauf erkalten, entfernt die neutralen, obenauf schwimmenden Kohlenwasserstoffe und versetzt die Natriumverbindungen mit Wasser, so erhält man neben unverändertem Inden eine dunkle alkalische Lauge, welche, unter Vermeidung längeren Stehens, mit Mineralsäure ausgefällt, die noch ziemlich rohe Inden-carbonsäure als krystallinische, gelbe Masse abscheidet. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen läßt sich diese aus Toluol umkrystallisieren und wird hierbei in gelbbraunen Nadeln vom Schmp. 156—157° (unkorr.) erhalten. Die Ausbeute, welche lediglich durch den Umstand, daß die Ausscheidung des carbonsauren Salzes die weitere Einwirkung der Kohlensäure verhindert, ungünstig beeinflußt wird, beträgt etwa 75% vom angewandten Natrium. Sie läßt sich auf 100% des angewandten Natriums steigern, wenn man das fertige Indennatrium nach dem Erkalten unter Xylol zerreibt und, hierin suspendiert, der mehrstündigen Einwirkung der Kohlensäure in der Kälte unterwirft. Die Indencarbonsäure läßt sich in kleinen Mengen im Vakuum unzersetzt destillieren (Siedepunkt ca. 193—195° bei 12 mm Druck), wobei ein nahezu farbloses Destillat erhalten wird, welches, aus Toluol umkrystallisiert, fast farblose Nadeln von dem oben mitgeteilten Schmelzpunkt liefert. Die Säure ist leicht löslich, besonders in der Wärme, in Alkohol, schwer löslich in kaltem Toluol, Chloroform und Äther.

0.2492 g Sbst.: 0.6832 g CO₂, 0.1128 g H₂O.
 C₁₀H₈O₂. Ber. C 75.00, H 5.00.
 Gef. » 74.76, » 5.01.

Titration.

0.500 g Sbst. in absolutem Alkohol und 2 Tropfen Phenolphthalein auf Färbung titriert: 31.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH = 100.16%.

Aus Analogiegründen wird man in der Indencarbonsäure die Carboxylgruppe an demjenigen Kohlenstoff annehmen müssen, welches in dem Indennatrium mit dem Metall verbunden ist. Es wäre die Säure demnach wie folgt zu formulieren:



Mit der bereits bekannten β -Indencarbonsäure¹⁾ hat die vorliegende Verbindung nichts zu tun²⁾.

Der ungesättigte Charakter tritt in der Indencarbonsäure schwächer hervor. Während Inden in ätherischer Lösung Brom mit fast titrimetrischer Schärfe addiert, verschwindet das gleiche Halogen in einer die äquivalente Menge Carbonsäure enthaltenden, ätherischen Lösung nur allmählich. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt das Bromid als krystallinische Masse, welche beim Umlösen aus Benzol Krystalldrusen vom Schmp. 136—137° unter Zersetzung liefert.

Indencarbonsäure-methylester wird erhalten, wenn man die Carbonsäure mit der vierfachen Menge Methylalkohol übergießt, in letzteren 3% Salzsäuregas einleitet und das Ganze hierauf 3 Stunden unter Rückflußkühlung kocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterbleibt der Ester als Öl, welches bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt siedet. Nach der Destillation im Vakuum (Sdp. 153—154° bei 23 mm Druck) erhält man den Methylester der Indencarbonsäure als schwach gelbliches Öl von anhaftendem angenehmem Geruch. Die Ausbeute beträgt 69% der Theorie. Durch kurzes Kochen mit starker Natronlauge wird der Ester leicht verseift. Sein ungesättigter Charakter zeigt sich durch seine Fähigkeit, in ätherischer Lösung Brom sofort zu addieren.

0.2677 g Sbst.: 0.7459 g CO₂, 0.1396 g H₂O. — 0.2024 g Sbst.: 0.5598 g CO₂, 0.1074 g H₂O.

¹⁾ Perkin, Révay, Soc. 65, 238.

²⁾ Nach Abschluß der Arbeit ersahen wir aus der neuesten Literatur, C. 1911, I, 885, daß diese Säure auf anderem Wege jetzt auch von Grignard und Courtot erhalten worden ist.

$C_{11}H_{10}O_2$. Ber. C 75.86, H 5.74.
Gef. » 75.99, 75.43 » 5.84, 5.94.

Indencarbonsäure-äthylester wird in der gleichen Weise wie der Methylester erhalten, indem man Indencarbonsäure in der vierfachen Menge absoluten Äthylalkohols löst, Salzsäure einleitet und wie oben aufarbeitet. Auch dieser Ester wird als schwach gelbliches Öl vom Sdp. 164° bei 24 mm Druck erhalten. Ausbeute 74 % der Theorie. Er besitzt einen ausgesprochenen Anisgeruch und verhält sich gegenüber Ätzalkalien und Brom wie der Methylester.

0.254 g Sbst.: 0.7096 g CO_2 , 0.145 g H_2O .
 $C_{12}H_{12}O_2$. Ber. C 76.55, H 6.43.
Gef. » 76.18, » 6.33.

Eine interessante Umlagerung erfährt die Indencarbonsäure, wenn man sie einige Stunden im Ölbad auf 180° erhitzt. Aus der anfänglich geschmolzenen Säure scheiden sich bald wohl ausgebildete Krystalle aus, welche durch Auswaschen mit Toluol leicht von beigemengten Verunreinigungen befreit werden können. In einer Ausbeute von 60 % der angewandten Carbonsäure erhält man auf diese Weise schwach gelbliche Krystalle, welche bei ca. 265° unter Gasentwicklung schmelzen und in allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind. Durch Umkrystallisieren aus kochendem Eisessig lassen sich schöne, derbe Nadeln erhalten. Diese Substanz zeigt noch den sauren Charakter der Carbonsäure, ist aber zweifellos von höherem Molekulargewicht als das Ausgangsmaterial und dürfte ein Carboxylderivat des Diindens sein.

0.1994 g Sbst.: 0.5474 g CO_2 , 0.0909 g H_2O . — 0.1999 g Sbst.: 0.5492 g CO_2 , 0.0909 g H_2O .
 $[C_{10}H_8O_2]_2$. Ber. C 75.00, H 5.00.
Gef. » 74.83, 74.93, » 5.10, 5.09.

Titration.

0.5000 g Sbst. in absolutem Alkohol und 2 Tropfen Phenolphthalein auf Färbung titriert: 31.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH = 100.16 %.

Anlagerungsprodukte des Indens.

(Gemeinschaftlich mit P. Brehme.)

Chlor-oxy-hydrinden ist bereits von A. Spilker¹⁾ aus dem Indendichlorid durch Kochen mit 20-prozentigem Alkohol dargestellt worden. In außerordentlich glatt verlaufender Reaktion läßt sich die gleiche Verbindung durch Anlagerung von unterchloriger Säure an Inden erhalten. Man verfährt zu dem Zweck wie folgt:

¹⁾ B. 26, 1541 [1893].

Man stellt nach den Angaben von A. Wohl und H. Schweitzer¹⁾ eine Lösung von unterchloriger Säure dar und läßt reines Inden, das gut gekühlt und mit der gleichen Menge Eiswasser durchgeschüttelt ist, in kleinen Portionen zufließen, wobei man gleichzeitig die Tourenzahl des kräftigen Rührwerks so weit steigert, daß die wäßrige Flüssigkeit und die sich bald abscheidenden, noch öligen Krystallmassen gut zerteilt und durchgerührt werden. Wir erhielten die beste Ausbeute von 77 % an Chloroxyhydrinden, wenn wir 90 g Inden und 90 ccm Eiswasser in eine aus 150 g Natriumbicarbonat, 1800 ccm Wasser und der nötigen Menge Chlor hergestellte Lösung von unterchloriger Säure eintrugen. Die Reaktion vollzog sich dann zwischen $\pm 0^\circ$ und $+5^\circ$ und wurde fortgeführt, bis die Flüssigkeit auf Jodkalium-Stärke-Papier nicht mehr reagierte. Der abgeschiedene Krystallbrei wurde abgesaugt und zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmp. 126° . Aus dem abgesaugten Öl lassen sich, wenn man vorerst einen geringen Vorlauf an Inden abnimmt, durch Wasserdampf-Destillation weitere Mengen Chloroxyhydrinden gewinnen.

0.2000 g Sbst.: 0.1715 g AgCl. — 0.2000 g Sbst.: 0.1730 g AgCl.
 C_9H_9ClO . Ber. Cl 21.09. Gef. Cl 21.20, 21.39.

Es wurde versucht, aus Chloroxyhydrinden sowohl das Mono- wie das Diacetat des Hydrindenglykols darzustellen.

1. 40 g Chloroxyhydrinden wurden mit 25 g Kaliumacetat und 250 g Eisessig 48 Stunden am Rückflußkühler gekocht.

2. 30 g Chloroxyhydrinden wurden mit 25 g Kaliumacetat und 250 g Essigsäureanhydrid 36 Stunden am Rückflußkühler gekocht. In beiden Fällen wurde, nachdem sich reichliche Mengen Chlorkalium abgeschieden hatten, mit Wasser verdünnt und mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Sodalösung gewaschen, über Pottasche getrocknet, der Äther abgetrieben und das zurückbleibende Öl der Vakuumdestillation unterworfen. In beiden Fällen wurden Öle von ziemlich einheitlichem Siedepunkt erhalten, deren Analysen jedoch auch nach mehrmaliger fraktionierter Destillation keine stimmenden Zahlen ergaben. Durch Verseifung der beiden Öle mit mäßig starker Kalilauge (spez. Gewicht 1.3) gelingt es jedoch leicht, wenn auch in nicht eben guter Ausbeute (etwa 30 % bei dem unreinen Diacetat), einen Körper zu isolieren, den wir als Hydrindenglykol ansprechen müssen. Wenn man 30 g unreines Diacetat mit 30 ccm Kalilauge (1.3 spez. Gewicht) $\frac{1}{2}$ Stunde unter Rückfluß kocht, darauf mit 100 ccm Wasser verdünnt und heiß filtriert, so

¹⁾ B. 40, 94 [1907].

krystallisieren aus dem Filtrat schöne Nadeln aus, die nach vorsichtigem Auswaschen mit Wasser und verdünnter Salzsäure und mehrmaligem Umkrystallisieren scharf bei 158° schmelzen. Die hiervon abweichenden Schmelzpunktsangaben des Hydrindenglykols von Spilker¹⁾ [etwa 120°] und Heusler und Schieffer²⁾ [$98-99^{\circ}$] sind wohl daraus zu erklären, daß diesen Forschern nur unreines, cumaronhaltiges Inden als Ausgangsmaterial zur Verfügung stand, während das von uns angewandte Inden den Anspruch der chemischen Reinheit machen kann.

0.1076 g Sbst.: 0.2852 g CO_2 , 0.0664 g H_2O . — 0.0996 g Sbst.: 0.2640 g CO_2 , 0.0618 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ber. C 72.00, H 6.66.
Gef. » 72.29, 72.29, » 6.91, 6.94.

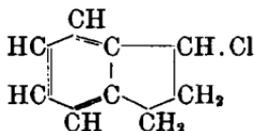
Ein unzweideutiger Beweis dafür, daß in dem eben beschriebenen Körper reines Hydrindenglykol vorliegt, wird dadurch erbracht, daß aus ihm durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure glatt und in guter Ausbeute β -Hydrindon entsteht, welches leicht durch Wasserdampf-Destillation und Umkrystallisieren gereinigt und identifiziert werden konnte³⁾. Es ist übrigens auch gelungen, aus dem schwarzen, schmierigen, zur weiteren Verarbeitung nicht einladenden Reaktionsprodukt zwischen Chloroxyhydrinden und heißer Kalilauge das Hydrindenglykol vom Schmp. 158° zu gewinnen.

Fast mit der gleichen Leichtigkeit, mit welcher die Halogene sich an Inden anlagern, findet, was bisher noch nicht beobachtet war, auch die Anlagerung von Halogenwasserstoff an Inden statt. Leitet man z. B. trocknes Salzsäuregas in ein durch Kältemischung gekühltes Inden, so wird ersteres glatt absorbiert, bis nahezu die theoretische Menge Salzsäure vom Inden aufgenommen ist. Destilliert man hierauf das Reaktionsprodukt im Vakuum, so geht bei einem Druck von 22 mm und bei einer Temperatur von 105° das α -Chlorhydrinden als farbloses, an der Luft schwach rauchendes Öl über und wird auf diese Weise in einer Ausbeute von 86 % der theoretischen erhalten. Chlorhydrinden zeigt besonders auch bezüglich seines Geruches manche Ähnlichkeit mit dem Benzylchlorid, doch ist es noch weit mehr wie dieses empfindlich gegen Wasser, mit dem es sich in unten beschriebener Weise leicht umsetzt. Wegen seiner großen Empfindlichkeit schon gegen den Wassergehalt der Luft wurde von einer Analyse abgesehen, doch kann über seine Zusammensetzung, sowie seine Kon-

¹⁾ B. 26, 1538 [1893]. ²⁾ B. 32, 28 [1892].

³⁾ Vergl. Heusler und Schieffer, B. 32, 30 [1899].

stitution kein Zweifel sein. In Rücksicht auf seine nachstehend beschriebenen Umwandlungen ist ihm wohl mit Sicherheit die Formel:



zuzuschreiben.

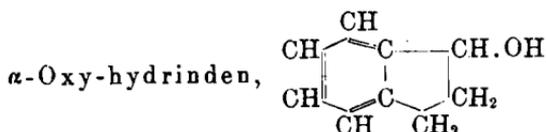
α -Oxy-hydrinden.

Wie wiederholt bemerkt, reagiert das Chloratom des α -Chlorhydrindens außerordentlich leicht mit Wasser, doch verläuft die Reaktion nicht einheitlich, sondern — obschon in der Hauptsache die Bildung des entsprechenden Alkohols, des α -Oxyhydrindens, stattfindet — in nicht weniger denn drei Richtungen. Es entsteht:

1. in geringer Menge unter Abspaltung von Salzsäure: Inden;
2. unter Austausch des Chlors gegen Hydroxyl: das α -Oxyhydrinden;
3. ein hochsiedendes krystallisiertes Produkt, welches den Charakter eines α -Hydrindyläthers besitzt.

Vom größten Interesse war hierbei die Bildung des α -Oxyhydrindens. Dieser Alkohol ist bereits von Wislicenus und König¹⁾ auf weit umständlicheren Wegen hergestellt worden. Doch ist die Identität der beiden Körper, da ihr Schmelzpunkt und ihr gesamtes Verhalten übereinstimmen, nicht zweifelhaft. Nicht bestätigt konnte allerdings der von seinen ersten Darstellern beobachtete naphthalinartige Geruch der Krystalle werden. Das aus Inden erhaltene α -Oxyhydrinden ist vielmehr geruchlos. Zur Bereitung dieses durch seine große Krystallisationsfähigkeit ausgezeichneten cyclischen Alkohols bringt man 122 g α -Chlorhydrinden unter gutem Rühren mit einer Auflösung von 65 g Kaliumcarbonat in ca. 1 1/2 l Wasser bei einer Temperatur von etwa 60° während 4 Stunden in Reaktion, äthert aus und destilliert das nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibende Öl im Vakuum. Nachdem etwa 13 g Inden, als Vorlauf gewonnen sind, steigt das Thermometer schnell, und bei einem Druck von 12 mm siedet bei 128° das α -Oxyhydrinden, als bald erstarrendes, farbloses Öl, in einer Menge von etwa 56 g über. Zum Schluß folgt nach abermaligem Steigen der Temperatur auf über 200° ein Nachlauf, aus welchem der später zu beschreibende Äther des Oxyhydrindens krystallisiert.

¹⁾ A. 275, 351.



wird aus Petroläther in langen stark lichtbrechenden Säulen erhalten, welche den schon von seinem Entdecker ermittelten scharfen Schmelzpunkt von 54° aufweisen. Es ist leichtlöslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwerlöslich in kaltem Petroläther und Wasser.

0.2017 g Sbst.: 0.5958 g CO_2 , 0.1406 g H_2O . — 0.2012 g Sbst.: 0.5955 g CO_2 , 0.1386 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$. Ber. C 80.59, H 7.47.
Gef. » 80.56, 80.72, » 7.80, 7.71.

Bei der Oxydation, selbst mit sehr verdünnter Chromatlösung, geht α -Oxyhydrinden bereits in der Kälte, schneller bei schwachem Erwärmen, völlig glatt in α -Hydrindon über, welches, auf diesem Wege gewonnen, als leicht und billig erhältlicher Körper bezeichnet werden kann. Durch ihren intensiven und eigenartigen Geruch sind die Äther und Ester dieses cyclischen Alkohols bemerkenswert.

α -Oxyhydrinden-methyläther wird am besten erhalten, wenn man α -Chlorhydrinden in eine Lösung der berechneten Menge Natrium in Methylalkohol eintropft und zur Vollendung der Reaktion noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das in üblicher Weise aufgearbeitete Reaktionsprodukt liefert in einer Ausbeute von 84% der Theorie den α -Oxyhydrinden-methyläther als ein farbloses Öl (Siedepunkt etwa 98° bei 10 mm Druck) von intensivem, acetalartigem Geruch.

0.2002 g Sbst.: 0.5972 g CO_2 , 0.1457 g H_2O . — 0.2002 g Sbst.: 0.5934 g CO_2 , 0.1451 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$. Ber. C 81.08, H 8.10.
Gef. » 81.35, 81.03, » 8.14, 8.11.

Bei der Oxydation mit verdünnter Chromsäuremischung geht auch diese Verbindung, wenn auch nicht ganz so leicht wie das Oxyhydrinden selber, in α -Hydrindon über.

α -Oxyhydrinden-äthyläther wird unter anderem erhalten, wenn man α -Chlorhydrinden auf Äthylalkohol bei Gegenwart von trockenem Natriumacetat einwirken läßt.

Kocht man 50 g α -Chlorhydrinden und 50 g entwässertes Natriumacetat in 200 ccm Äthylalkohol am Rückflußkühler, so wird nicht, wie man erwarten sollte, das Chlor gegen den Acetoxyrest ausgetauscht, sondern es wird nach der Aufarbeitung in guter Ausbeute ein angenehm riechendes, bei 16 mm Druck bei 106 – 109° siedendes Öl erhalten, das nach der Analyse als α -Oxyhydrinden-äthyläther angesprochen werden muß und bei der Oxydation ebenfalls α -Hydrindon liefert.

0.1994 g Sbst.: 0.5922 g CO₂, 0.1532 g H₂O. — 0.2120 g Sbst.: 0.6330 g CO₂, 0.1626 g H₂O.

C₁₁H₁₄O. Ber. C 81.4, H 8.64.
Gef. » 81.00, 81.43, » 8.6, 8.58.

α -Acetoxy-hydrinden. Dieser durch seinen angenehmen Geruch ausgezeichnete Körper wird erhalten, wenn man α -Oxyhydrinden mit etwas mehr als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Fraktionieren des mit Sodalösung ausgeschüttelten Reaktionsgemisches im Vakuum zeigt sich ein nicht unbeträchtlicher Vorlauf, der aus regeneriertem Inden besteht. Demgemäß wird nur in mäßiger Ausbeute (ca. 40%) das Acetoxyhydrinden als ziemlich leichtflüssiges, unter 15 mm Druck bei etwa 135° siedendes Öl von angenehmem Fruchtgeruch erhalten. Unter Atmosphärendruck siedet das neue Acetat bei ca. 241°, unkor. Durch Oxydationsmittel geht der Körper, wie zu erwarten, leicht in α -Hydrindon über.

0.2079 g Sbst.: 0.5696 g CO₂, 0.1240 g H₂O. — 0.2052 g Sbst.: 0.5615 g CO₂, 0.1280 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₂. Ber. C 75.00, H 6.82.
Gef. » 74.79, 74.63, » 6.68, 6.98.

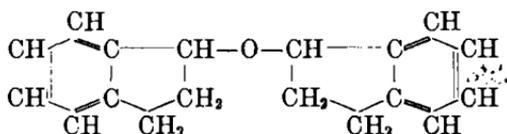
α -Hydrindyläther.

Diese Verbindung wird, wie schon oben bemerkt, erhalten bei der Einwirkung von α -Chlorhydrinden auf verdünnte Kaliumcarbonatlösung. Bei der Aufarbeitung des hierbei entstehenden Reaktionsproduktes findet sich in den hochsiedenden Nachläufen des α -Oxyhydrindens ein krystallisierter Körper, welcher leicht aus Alkohol in weißen Krystallen vom Schmp. 51—53° erhalten werden kann.

0.2010 g Sbst.: 0.6343 g CO₂, 0.1326 g H₂O. — 0.2032 g Sbst.: 0.6468 g CO₂, 0.1304 g H₂O.

C₁₈H₁₈O. Ber. C 86.4, H 7.2.
Gef. » 86.26, 86.81, » 7.38, 7.18.

Da die Analyse auf die Zusammensetzung eines Äthers des Oxyhydrindens stimmt und andererseits die Verbindung beim Erwärmen mit Chromsäure-Gemisch, wenn auch schwieriger, in α -Hydrindon übergeht, so ist wohl die Annahme berechtigt, daß hier eine Verbindung von folgender Konstitution vorliegt.



Es darf aber nicht verschwiegen werden, daß die Substanz bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol Neigung zeigt, ihren Schmelzpunkt zu erhöhen, so daß es nicht ausgeschlossen ist, daß hier ein schwer trennbares Gemisch isomerer Körper vorliegt.

189. R. Scholl: Kolloidchemische und andere Beobachtungen an der Pyranthron-Küpe.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 20. April 1911.)

Pyranthron (Indanthren-Goldorange des Handels) gibt, wie ich früher mitgeteilt habe, mit heißem alkalischem Natriumhydrosulfid eine fuchsinrote Küpe, aus der man mittels *p*-Brom-benzoylchlorids Di-*p*-brombenzoyl-tetrahydro-pyranthron erhält, in der somit das Natriumsalz des Tetrahydro-pyranthrons angenommen werden darf¹⁾.

Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik hat mich nun darauf aufmerksam gemacht, daß Pyranthron zwei verschiedenfarbige Küpen gibt, bei gewöhnlicher Temperatur eine schwach gelbstichig kirschrote und erst in der Hitze die fuchsinrote. Sie hat ferner meine Aufmerksamkeit auf eine mir bis dahin unbekannte Eigenschaft der Pyranthron-Färbungen gelenkt, die darin besteht, daß die nicht geseiften Färbungen sowohl aus der kalt als auch aus der heiß bereiteten Küpe, soweit die Erfahrung reicht, dauernd ein röteres Orange aufweisen, als die kochend geseiften Färbungen.

Ich habe diese Angaben bestätigt gefunden und teile im Folgenden das Ergebnis einiger dadurch veranlaßter Versuche und Betrachtungen mit.

Was zunächst die Verschiedenheit der beiden Küpen betrifft, so lag angesichts der Entstehung des Di-*p*-brombenzoyl-derivates aus der heißen fuchsinroten Küpe bezw. des daraus gezogenen Schlusses, daß in dieser Küpe das Natriumsalz des Tetrahydro-pyranthrons (II.) enthalten sei, von vornherein die Annahme nahe, daß die kalt bereitete,

¹⁾ B. 43, 351 [1910].