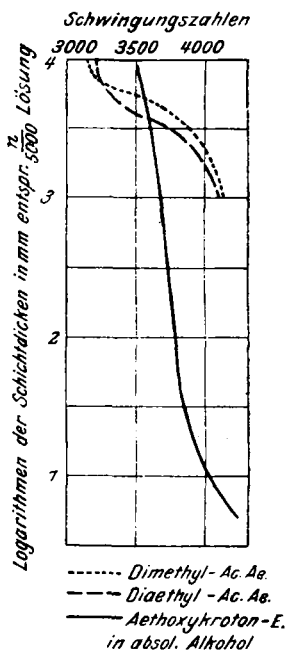


Ester zeigt sich laut beistehender Tafel auch in ihrer Absorption: Die Kurven der beiden Homologen sind nicht, wie in normalen Fällen, einander parallel und fast identisch, sondern verlaufen getrennt und kreuzen sich sogar. Aber auch hier zeigt sich wieder die Überlegenheit der Absorptionsmethode. Denn da die im Äthoxy-crotonester fixierte Enolform im äußersten Ultraviolett mehrere hundert Mal so stark absorbiert (was in der Tafel nur wegen der logarithmischen Verkürzung des Netzes nicht zum Ausdruck kommt), so fällt die optische Verschiedenheit der Dialkylester bei Berechnung der optischen Konstanten und der Keto-Enol-Gleichgewichtes des Acetessigesters als Fehlerquelle weit weniger ins Gewicht, als bei der auch hier viel enger begrenzten refraktometrischen Methode.

Die beiden optischen Methoden gehören daher, trotz der Überlegenheit der Absorptionsmethode gegenüber Tautomerieproblemen und trotz dem Schlußwort von Auwers, »daß man sie nicht in einen Topf werfen darf«, doch zusammen.



#### 74. H. Simonis und O. Kirschten: Über dihalogenierte Indone.

(Eingegangen am 15. Februar 1912.)

Im Jahre 1898 hat C. Liebermann<sup>1)</sup> teils allein, teils in Gemeinschaft mit Schülern eine Reihe prächtiger Farbenreaktionen und Farbstoffe erhalten, indem er Malonsäureester, Acetessigester und ähnliche Verbindungen auf gebromte Chinone und Indone wirken ließ. Namentlich hat er in dieser Hinsicht auch das Dibrom-indon,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CBr} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} \text{CBr}$ , untersucht und festgestellt, daß die leichte Ersetzbarkeit des Bromatoms in solchen Verbindungen die

<sup>1)</sup> B. **31**, 2903 [1898]; **32**, 260, 916 [1899]; **33**, 566, 2418, 2425 [1900].

Folge davon sei, daß die Gruppe  $-\text{CBr}:\text{CBr}:\text{CO}-$ <sup>1)</sup> einem geschlossenen Ring angehört. Diese Regel erwies sich in allen untersuchten Fällen als berechtigt, doch fehlte es bisher an Unterlagen dafür, daß tatsächlich das CO-Radikal in der erwähnten Gruppierung die Labilität des Broms verursache.

Da mit Hilfe der Barbier-Grignardschen Reaktion Carbonylgruppen (auch solche in Ringsystemen) sich jetzt in tertiäre Alkoholgruppen umwandeln lassen, konnte man mit Hilfe des Grignardschen Reagenses die charakteristische Dibrom-enon-Gruppe in die Dibrom-enol-Gruppe verwandeln. Falls diese Verbindungen nun mit Natrium und Malonestern nicht mehr jene prächtigen Farbreaktionen zeigten, war dadurch die von Liebermann aufgestellte Regel bestätigt. Allerdings war zu befürchten, daß die Reaktionen an der Carbonylgruppe beeinträchtigt bzw. die zu erwartenden Verbindungen verunreinigt werden würden durch Nebenreaktionen des labilen Broms im Dibromindon.

Die Herstellung des Dibromindons geschah nach einem Vorschlage I. ansers<sup>2)</sup> derart, daß die beiden isomeren Phenyl-propionsäure-dibromide der Destillation mit Phosphorpentoxyd im Vakuum unterworfen wurden<sup>3)</sup>. Man erhält schöne, orange gelbe Nadeln vom Schmp. 123° in einer Ausbeute von 65 %.

Um zu untersuchen, ob Dibromindon imstande wäre, mit Magnesium nach Art der Halogenaryle zu reagieren, wurden zweckdienliche Versuche in der Art zur Darstellung von Grignardschen Lösungen ausgeführt, doch konnte nur bei Anwendung von »aktiviertem« Magnesium eine Verminderung des letzteren gravimetrisch festgestellt werden, und auch hier führte die Reaktion nur zu unbrauchbaren Harzen.

Bei dem Versuch, die Einwirkung des Magnesiums mittels Äthylbromid in Gang zu bringen, erzielten wir zwar nicht den gewünschten Reaktionsverlauf, konnten aber die Beobachtung machen, daß eine dem Äthylmagnesiumbromid äquivalente Menge des Dibromindons mit diesem in Reaktion gegangen war, woraus folgte, daß unsere weitere Absicht, fertiges Grignardsches Reagens auf Dibromindon zur Einwirkung zu bringen, sich realisieren lassen würde:

In einem Literkolben mit eingeschliffenem Kugelmühler wurden 10 g Dibromindon in absolutem Äther gelöst und dann eine Lösung von 5.8 g Methyljodid und 0.92 g Magnesium in 25 ccm Äther schnell

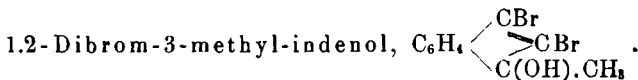
<sup>1)</sup> Brom für Halogen im allgemeinen gesetzt.

<sup>2)</sup> B. **32**, 2477 [1899].

<sup>3)</sup> Die genaue Arbeitsweise ist in der Dissertation C. Kirschten, Berlin, Univ. 1912, beschrieben.

hinzugegossen. Zur Vervollständigung der Umsetzung wurde 1 Stunde auf dem Wasserbade gekocht, das Reaktionsprodukt wie üblich zer-  
setzt, die ätherische Lösung vom Wasser abgehoben und vom freien  
Jod durch Schütteln mit Bisulfit befreit. Nach dem Abdestillieren des  
Äthers wurde das rotbraun gefärbte Rohprodukt (10.8 g) aus abso-  
lutem Alkohol umkrystallisiert.

Hierbei schieden sich zwei Substanzen ab: eine braune  
und eine weiße. Die Trennung derselben gelang mittels Alkohol, in  
welchem die braune Substanz schwerer löslich ist als die weiße. Aus  
einer möglichst konzentrierten alkoholischen Lösung schied sich über  
Nacht nur die braune Substanz ab, und zwar in sehr schön aus-  
gebildeten, rotbraunen, kurzen stumpfen Prismen vom Schmp. 157.5  
—158°. Als die alkoholische Lösung auf die Hälfte eingeeengt wurde,  
schieden sich weitere Mengen der rotbraunen Substanz vom Schmp.  
154—155° aus. Als nunmehr die etwas angewärmte alkoholische  
Lösung mit Wasser bis zur leichten Trübung versetzt wurde, fiel  
hauptsächlich die weiße Substanz aus, die, aus verdünntem Alkohol  
mehrmals umkrystallisiert, schwach gelblich gefärbte, weiße Täfelchen  
bildete, die scharf bei 126.5° schmolzen. Die Ausbeuten betragen:  
braune Substanz (Schmp. 157.5—158°): 1.5 g und (Schmp. 154—155°):  
0.3 g, weiße Substanz (Schmp. 126.5—127°): 3.7 g.

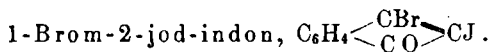


Gestützt auf die Tatsache, daß eine Carbonylgruppe im Ring-  
system im allgemeinen eine Färbung der Substanz veranlaßt und auch  
die erhaltene größere Ausbeute der weißen Täfelchen berücksich-  
tigend, vermuteten wir in diesen den erwarteten tertiären Alkohol,  
was die Analysen auch bestätigten.

0.2002 g Sbst.: 0.2092 g CO<sub>2</sub>, 0.0532 g H<sub>2</sub>O. — 0.1508 g Sbst.: 0.1873 g  
Ag Br.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>O. Ber. C 39.43, H 2.64, Br 52.60.  
Gef. » 39.53, » 2.96, » 52.85.

Die weißen Täfelchen waren jodfrei, zum Unterschied von der  
braunen Substanz, wie weiter unten ausgeführt werden wird. Der  
Körper löste sich in allen organischen Lösungsmitteln außerordentlich  
leicht, in Wasser, Mineralsäuren und Alkalien dagegen gar nicht.



Schon beim vorsichtigen Erwärmen der trocknen braunen Sub-  
stanz im Reagensröhrchen traten Joddämpfe auf. Dieser Befund

zeigte eine Nebenreaktion auf Grund der Labilität eines Bromatoms an. Der Körper konnte ein Bromjodindon eventl. auch Bromjod-methylindenol sein. Die Analyse ergab, daß in den braunen Prismen das schon bekannte und in der Literatur verzeichnete Bromjodindon vorliegt.

0.2042 g Sbst.: 0.2425 g CO<sub>2</sub>, 0.0277 g H<sub>2</sub>O. — 0.1510 g Sbst.: 0.1913 g AgBr + AgJ. — 0.2406 g Sbst.: 0.1694 g AgJ, 0.1375 g AgBr.

C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>BrJO. Ber. C 32.25, H 1.20, Hal 61.77, J 37.90, Br 23.87.

Gef. » 32.39, » 1.51, » 62.04, » 38.04, » 24.32<sup>1)</sup>.

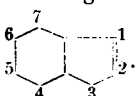
Dadurch war erwiesen, daß das eine Bromatom des Dibromindons mit Hilfe des Alkylmagnesiumjodids durch Jod ersetzt worden war und gleichzeitig auch die Liebermannsche Regel bestätigt, daß die Gruppe —CO.CBr:CB— im geschlossenen Ring ein labiles Bromatom besitze. Wir konnten nachweisen, daß das 2-Bromatom ersetzt ist, die Verbindung also die angegebene Konstitution eines 1-Brom-2-jodindons hat (s. u.). Die braunen Prismen sublimieren von 80° an unter teilweiser Zersetzung und zeigen leichte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Schmp. 158°<sup>2)</sup>. Ausbeuten: Aus 10.8 g Rohprodukt (fast theoretische Menge) konnten im allgemeinen nur 1.5 g Bromjodindon und 3.7 g Dibrom-methylindenol gewonnen werden; doch gelang es, die Ausbeute an letzterem auf 72 % zu steigern durch Vergrößerung der Menge des Grignardschen Reagens auf 9 Äquivalente und andererseits durch Anwendung von Methylbromid (statt -jodid), da hier kein Bromjodindon entstehen konnte.

1.2.3-Tribrom-3-methyl-indon, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\begin{matrix} \diagup \text{CBr} \\ \text{C} \\ \diagdown \text{CBr} \end{matrix}$   $\begin{matrix} \diagup \text{CBr} \\ \text{C} \\ \diagdown \text{CBr} \end{matrix}$   $\begin{matrix} \diagup \text{CBr} \\ \text{C} \\ \diagdown \text{CBr} \end{matrix}$  CH<sub>3</sub>.

Die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe im Dibrommethylindenol konnte durch ihren Ersatz durch Brom und durch die Acetylierung bewiesen werden.

<sup>1)</sup> Die Halogene wurden nach der sehr brauchbaren Methode von Baubigny und Chavanne getrennt; vergl. Ch. Z. 1911, Nr. 50, 450, ferner Weyls Handbuch Bd. 2, S. 1366.

<sup>2)</sup> Nach den Angaben von Roser und Haselhoff (A. 247, 147) soll das von ihnen aus Dibromindon und Jodkalium hergestellte Bromjodindon bei 163° schmelzen, würde also dem unserigen isomer sein. Die nach der Angabe der Genannten hergestellte Substanz erwies sich aber mit der unserigen als völlig identisch. Der Schmelzpunkt betrug scharf 158°.

<sup>3)</sup> Bezifferung der Indenderivate: 

3 g Dibrom-methylindenol wurden in einer Stöpselflasche mit 60 g 33-proz. Eisessig-Bromwasserstofflösung gelöst. Nach kurzer Zeit setzte eine Abscheidung von kleinen, gelblichen Prismen ein. Nach zweitägigem Stehen wurden sie abgenutscht und auf Bromreaktion ausgewaschen. Ausbeute 2.6 g = 72 %. Schwachgelbe, gut ausgebildete Prismen von unangenehmem Geruch. Schmp. 78°.

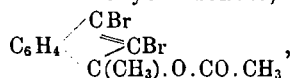
0.2000 g Stbst.: 0.2437 g CO<sub>2</sub>, 0.0395 g H<sub>2</sub>O. — 0.1501 g Stbst.: 0.2301 g AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 32.71, H 1.92, Br 65.36.

Gef. » 33.23, » 2.21, » 65.24 (i. S. 100.68%).

Außerordentlich leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Das Acetat des Dibrom-methyl-indenols,



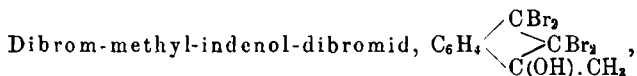
wurde nach Liebermanns Acetylierungsmethode hergestellt mit der als erforderlich erkannten Modifikation, daß das Acetyliergemisch  $\frac{1}{4}$  Stunde am Rückflußkühler gekocht wurde. Nach dem Aufnehmen in Alkohol und Wasser schied sich das Acetylprodukt sogleich in schöner Form ab.

Weiße, seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 82°. Ausbeute 53 %.

0.2053 g Stbst.: 0.3148 g CO<sub>2</sub>, 0.0563 g H<sub>2</sub>O. — 0.1320 g Stbst.: 0.1430 g AgBr.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 41.63, H 2.91, Br 46.21.

Gef. » 41.82, » 3.07, » 46.10.



wurde hergestellt zum Beweise der Doppelbindung im Fünfring des Dibrom-methylindenols.

1 g Dibrommethylindenol (in Chloroform) und 0.53 g Brom ergaben 1.35 g eines öligen Dibromids, das an der Luft Bromwasserstoff abspaltete und deshalb unmittlbar nach dem Trocknen (ohne Wärme!) der Analyse unterworfen wurde:

0.1695 g Stbst.: 0.2730 g AgBr.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>4</sub>O. Ber. Br 68.93. Gef. Br 68.54.

In Ligroin schwer löslich.

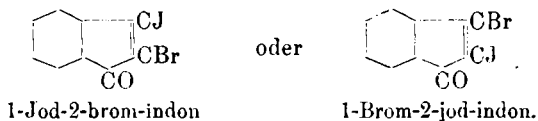
#### Untersuchungen der Labilität der Bromatome in der .CBr:CBr.C(OH)<-Gruppe.

Eine Reihe von Kondensationsversuchen, die bezweckten, zu erkennen, ob die Dibromenol-Gruppe ein ebenso labiles Bromatom besäße wie die Dibromenon-Gruppe, führte zum Nachweis des Gegen-

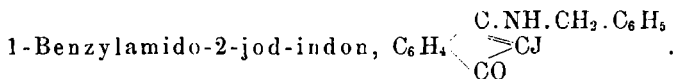
teils, denn weder Jodkalium war imstande, ein Brom durch Jod zu ersetzen, noch gelang es, malonesterartige Verbindungen mit Hilfe von Natriumäthylat mit dem Dibrommethylindenol zu kondensieren — eine Reaktion, die beim Dibromindon selbst zu den erwähnten prächtigen Farbenercheinungen führt und den Vorteil großer Empfindlichkeit besitzt. Selbst basische Körper, wie Benzylamin, vermögen nicht, das Brom zu eliminieren. Die mehrfach erwähnte Liebermannsche Regel findet dadurch eine Bestätigung, und es ist der Nachweis erbracht, daß die Labilität des Broms durch die CO-Gruppe bedingt ist.

Ortsbestimmung der Halogenatome im Brom-jod-indon.

Dem durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Dibromindon oder auch nach Roser und Haselhoff erhaltenen Bromjodindon konnten zwei Formeln zugesprochen werden:



Zur Entscheidung kondensierten wir zunächst das Bromjodindon mit aromatischen und aliphatischen Aminen, in der Annahme, daß hierbei das Jod, das schon das labilere Bromatom ersetzt hatte, eliminiert werden würde, und wir so zu einem seiner Konstitution nach bekannten, amidierten Dibromindon kommen würden oder aber zu dem isomeren, woraus wir dann einen sicheren Schluß auf die Konstitution des Bromjodindons hätten ziehen können. Leider verliefen diese Reaktionen anders: es wurde regelmäßig nicht das Jod, sondern das Brom eliminiert, und wir erhielten bisher unbekannte amidierete Jod-indone.



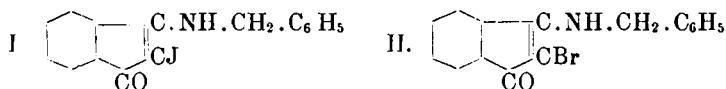
2 g Bromjodindon wurden in absolutem Alkohol angeschlämmt und in der Wärme mit 1.4 g (2 Mol. = 1.28) Benzylamin versetzt. Nach einiger Zeit gingen die Bromjodindon-Krystalle in Lösung, und über Nacht schieden sich lange, lebhaft rot gefärbte Nadeln aus. Diese Nadeln waren im Gegensatz zum Benzylamido-bromindon, das wir zum Vergleich aus Dibromindon herstellten und das orange-rot ist, ausgesprochen lebhaft rot gefärbt und zeigten einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt. Die Anwesenheit von Jod in der Substanz konnte schon beim vorsichtigen Erhitzen im Reagensröhrchen durch das Auftreten von Joddämpfen nachgewiesen werden. Nach mehr-

fachem Umkrystallisieren schmolzen die Nadeln bei  $138^{\circ}$  (zu einer schwarzen Masse). Ausbeute: 1.2 g.

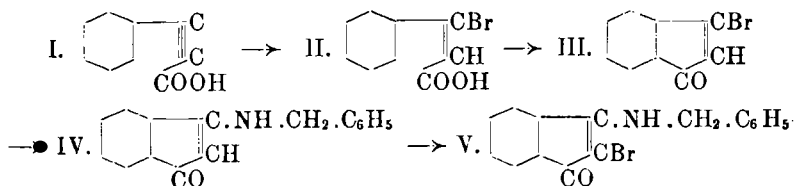
0.1841 g Sbst.: 0.3548 g  $\text{CO}_2$ , 0.0551 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1802 g Sbst.: 6.6 ccm N ( $21^{\circ}$ , 758 mm). — 0.1949 g Sbst.: 0.1264 g AgJ<sup>1)</sup>.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}$  JN. Ber. C 53.18, H 3.35, N 3.88, J 35.16.  
Gef. » 52.51, » 3.32, » 4.18, » 35.03.

Die Nadeln lösten sich leicht in Aceton, Chloroform, beim Erwärmen auch in Alkohol, Eisessig, Benzol; sie waren schwer löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Salzsäure, unlöslich in Wasser und Ligroin. Die Konstitution dieses Benzylamido-jodindons konnten wir vollständig aufklären, und zwar liegt hier das 1-Benzylamido-2-jod-indon (I) vor; denn es gelang uns, dieselbe Verbindung auf einem anderen Wege darzustellen, nämlich durch Einwirkung von Jodkalium auf das von Schloßberg hergestellte Benzylamido-brom-indon, dessen Konstitution (II) festgelegt ist<sup>2)</sup>:



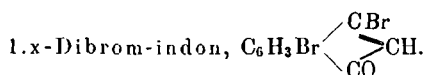
Wir verfahren derart, daß wir das Dibromindon nach den Angaben Schloßbergs mit Benzylamin kondensierten. Das gewonnene 1-Benzylamido-2-brom-indon ließen wir in absolut-alkoholischer Lösung mit Jodkaliumkrystallen reagieren. Beim Kochen der Lösung zerfiel das Jodkalium unter Abscheidung von Bromkaliumkryställchen. Aus dem Filtrat krystallisierte eine Substanz aus, die denselben Schmelzpunkt, dasselbe sehr charakteristische Aussehen und dieselben Eigenschaften, wie das nach der ersten Methode erhaltene Benzylamido-jodindon besaß; letzteres ist demnach also auch 1-Benzylamido-2-jod-indon. Daraus folgt auch für das Bromjodindon, daß es 1-Brom-2-jod-indon (s. oben) ist. Um einen weiteren Beweis für die Konstitution des 1-Benzylamido-2-brom-indons (V) zu erbringen, wollten wir das von Schloßberg aus Phenylpropionsäure-hydrobromid (II) hergestellte 1-Benzylamido-indon (IV) bromieren:



<sup>1)</sup> Nach Baubigny und Chavanne.

<sup>2)</sup> Schloßberg, B. 33, 2428 [1900]; ferner entsprechende Chlorverbindung, Lanser und Wiedermann, B. 33, 2423 [1900].

Die Bromierung ergab nun aber ein unerwartetes Resultat: es wurde der Benzylamin-Rest erst abgespalten, und wir erhielten nicht das 1-Benzylamido-2-bromindon, sondern ein dem bisher einzig bekannten 1.2-Dibromindon isomeres Dibromindon. Wir konnten beweisen, daß in diesem das eine Bromatom sich im Fünfring in 1-Stellung und das zweite sich im Benzolkern befindet.

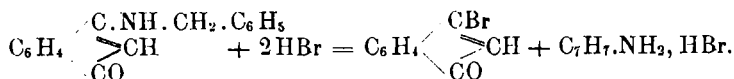


Die Bromierung des Benzylamido-bromindons wurde in der Siedehitze mit überschüssigem Brom in Chloroformlösung ausgeführt. Die Reaktion setzte erst nach längerem Kochen ein, und sie konnte nicht nur an der Abscheidung eines feinen, krystallinischen Niederschlages, sondern auch am Auftreten weißer Nebel von Bromwasserstoff konstatiert werden. Nach zweistündigem Kochen wurde der weiße Niederschlag abfiltriert und an seinen Eigenschaften (Schmp. 206°) als Benzylamin-bromhydrat<sup>1)</sup>,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HBr$ , erkannt. Das Filtrat wurde eingedampft, der rotbraune Rückstand mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Nach kurzer Zeit schieden sich aus der konzentrierten Lösung lange Nadeln von weißer, etwas rötlich-brauner Farbe ab. Abgesehen von der Farbe sahen sie dem 1.2-Dibromindon nicht unähnlich, zeigten aber unter dem Mikroskop dachförmig abgeschrägte Längsflächen. Bei der qualitativen Untersuchung wurde festgestellt, daß sie keinen Stickstoff, wohl aber noch Brom enthielten. Der Schmelzpunkt lag scharf bei 177° (das bekannte Dibromindon schmilzt bei 123°). Die folgende Analyse zeigt, daß in den Nadeln ein neues Dibromindon vorliegt.

0.1857 g Sbst.: 0.2542 g  $CO_2$ , 0.0345 g  $H_2O$ . — 0.1500 g Sbst.: 0.1949 g AgBr.

$C_9H_4Br_2O$ . Ber. C 37.52, H 1.39, Br 55.53.  
Gef. » 37.33, » 2.05, » 55.30.

Die Nadeln waren sehr leicht löslich in Eisessig, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Ligroin, Äther, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Konzentrierte Schwefelsäure löste in der Kälte, Kalilauge beim Erwärmen. Die Stellung der beiden Bromatome ergibt sich aus folgender Überlegung: Bei der Bromierung des 1-Benzylamido-indons tritt eine Abspaltung von Benzylamin-bromhydrat ein. Sie kann in diesem Falle nur durch Aufnahme von Bromwasserstoff, also nach folgender Gleichung vor sich gehen:

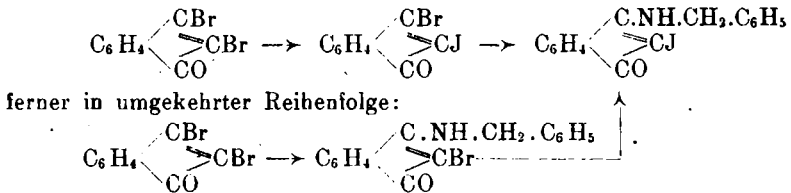


<sup>1)</sup> Limpricht, A. 144, 319; Bischoff, B. 30, 3170 [1897].

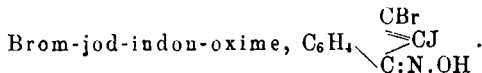


Es tritt demnach ein Bromatom in die 1-Stellung, dann kann aber das andere Bromatom nicht in 2-Stellung treten, denn sonst hätte sich das schon bekannte Dibromindon vom Schmp. 123° und orangeroter Farbe bilden müssen. Ein zu dem bekannten 1,2-Dibromindon (stereo-?)isomeres mit der gleichen Stellung der Bromatome ist der Theorie nach nicht möglich. Für das andere Bromatom bleibt demnach keine andere als die 4-, 5-, 6- oder 7-Stellung im Benzolkern. Die Stellung des Bromatoms im Kern wurde wegen der Kostbarkeit des Materials noch nicht ermittelt. Ganz analoge Umsetzungen des Brom-jod-indons wie mit dem Benzylamin führten wir mit dem Äthylamin und mit Anilin durch. In beiden Fällen wurde wiederum das Brom und nicht das Jod durch den Aminrest substituiert. Denn die erhaltenen, schön orangerot gefärbten Verbindungen waren frei von Brom und nur jodhaltig.

Die Ergebnisse berechtigen zu der Schlußfolgerung, daß in der Kette .CX: CX.CO (X = Halogen) eines geschlossenen Ringsystems nicht nur ein Halogenatom, sondern unter Umständen, wie übrigens Liebermann schon nachgewiesen hat<sup>1)</sup>, beide labil sind, und zwar reagieren beide Bromatome des 1,2-Dibromindons mit nahezu derselben Leichtigkeit, nur mit der Einschränkung, daß jedes der Bromatome bestimmte Gruppen beim Austausch bevorzugt. Dies ist im Vorstehenden für den Benzylaminrest einerseits und für Jod andererseits bewiesen worden:



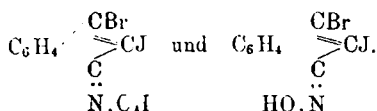
Nach diesem Befunde tritt also das Jod stets an dieselbe Stelle, und zwar ist es für die Reaktionsfähigkeit gleichgültig, ob das andere Bromatom zuvor durch einen Aminrest substituiert ist oder nicht. Das Gleiche gilt umgekehrt auch von den Aminresten.



2 g Bromjodindon werden in wenig Alkohol angeschlämmt und mit 0.6 g (theoret. 0.42 g) Hydroxylaminchlorhydrat mindestens 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die über Nacht ausgeschiedenen gelben Nadeln wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Da aber unter den Nadeln sich ver-

<sup>1)</sup> Liebermann, B. **32**, 923 [1899]; **33**, 567 [1900].

einzelte gelbe, quadratische Tafeln befanden, wurde das Krystallgemisch einer nochmaligen Krystallisation aus möglichst konzentrierter Lösung unterworfen. Hierbei schieden sich zunächst nur die quadratischen Tafeln (0.5 g) vom Schmp. 195—197° aus, während die Mutterlauge wiederum Nadeln ergab (0.6 g), die bei 206° schmolzen. Beide Substanzen erwiesen sich durch die Analyse als das gesuchte Oxim. Die naheliegendste Erklärung für das Auftreten zweier Oxime ist die, daß die beiden in Krystallform und Schmelzpunkt verschiedenen Substanzen stereoisomer sind, und zwar eine *cis-trans*-Isomerie vorliegt:



Analysen der bei 206° schmelzenden Nadeln:

0.1976 g Subst.: 0.2285 g CO<sub>2</sub>, 0.0351 g H<sub>2</sub>O. — 0.1490 g Subst.: 0.1785 g Halogensilber. — 0.2992 g Subst.: 0.2009 g AgJ, 0.1598 g AgBr<sup>1)</sup>.

C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>BrJNO. Ber. C 30.88, H 1.44, Hal 59.12, J 36.28, Br 22.84.

Gef. » 31.54, » 1.96, » 58.63, » 36.28, » 22.60.

Analysen der bei 202° schmelzenden Tafeln:

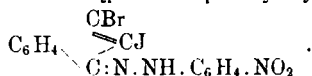
0.1863 g Subst.: 0.2138 g CO<sub>2</sub>, 0.0322 g H<sub>2</sub>O. — 0.1814 g Subst.: 6.2 ccm N (18°, 764.4 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>BrJNO. Ber. C 30.88, H 1.44, N 4.00.

Gef. » 31.29, » 1.92, » 4.00.

Die gelben Nadeln waren in Wasser unlöslich, in Ligroin schwer löslich, in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol mit gelber Farbe leicht löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löste die Nadeln mit blutroter Farbe schon in der Kälte, Kalilauge dagegen erst in der Wärme und farblos. Die Tafeln lösten sich schwer in Alkohol, Äther, sehr schwer in Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, sie waren unlöslich in Wasser und Ligroin, dagegen leicht löslich in Aceton. Konzentrierte Schwefelsäure färbte die Tafeln beim Übergießen sofort blutrot und löste sie dann mit roter Farbe, die in der Wärme abblaßte. Kalilauge löste farblos.

Brom-jod-indon-[*p*-nitro-phenylhydrazon],



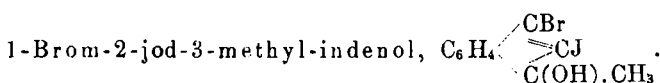
2 g Bromjodindon wurden in Alkohol gelöst und mit 1.2 g *p*-Nitrophenylhydrazin, die ebenfalls in Alkohol gelöst waren, versetzt. Die Lösung färbte sich sofort dunkelrot, und nach einigen Minuten krystallisierte eine rötliche Substanz. Unter dem Mikroskop wurde sie als aus winzigen, zu Büscheln geordneten Nadelchen von braunroter Farbe bestehend erkannt. Sie wurden aus Aceton umkrystallisiert und zeigten den Schmp. 212—214°.

<sup>1)</sup> Nach Baubigny und Chavanne.

0.1843 g Sbst.: 0.2654 g CO<sub>2</sub>, 0.0421 g H<sub>2</sub>O. — 0.2028 g Sbst.: 0.1006 g AgJ, 0.0796 g AgBr<sup>1)</sup>.

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>JBrN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 38.30, H 1.93, J 27.01, Br 17.01.  
Gef. » 39.28, » 2.54, » 26.80, » 16.70.

Zum Beweise des Vorhandenseins einer Doppelbindung bei dem mit Hilfe der Grignardschen Reaktion hergestellten Brom-jod-indon versuchten wir denselben Weg einzuschlagen, wie beim Dibrommethylindon, nämlich die Doppelbindung durch Addition von Brom abzusättigen; wir erhielten aber nicht das erwartete Bromjodindondibromid, sondern infolge Resubstitution des Jods durch Brom bei Anwendung von überschüssigem Brom, das schon von Roser und Haselhoff aus Dibromindon hergestellte Dibromindon-dibromid; mit genau einem Molekül Brom entstand sogar das Dibromindon selbst<sup>2)</sup>.



Der Ansatz wurde in diesem Falle mit folgenden Gewichtsverhältnissen gemacht: 10 g Bromjodindon, 1.44 g Magnesium, 8.5 g Methyljodid. Das Bromjodindon ist in Äther bedeutend schwerer löslich als das Dibromindon. Es wurde daher zu dem Methylmagnesiumjodid durch einen Tropftrichter teils gelöst, teils feinst pulverisiert zugesetzt. Beim Zusammentreten der beiden Reaktionskompetenten trat sofort die Reaktion ein, die sich an dem Auftreten der für alle ähnlichen Reaktionen mit halogenierten Indonen typischen bordeauxroten Färbung kundtat; gleichzeitig schied sich eine rötliche Substanz ab. Selbst das in festem Zustand (in großen Krystallen) zugesetzte Bromjodindon reagierte momentan, was aus der sofortigen Lösung zu ersehen war. Nach 1/2-stündigem Kochen wurde die Mischung in der üblichen Weise aufgearbeitet und der schwach gelbgefärbte Ätherrückstand aus Alkohol umkrystallisiert, wobei sich fast weiße Blättchen vom Schmp. 137° abschieden.

Ausbeute 8.5 g = 81 %. Die Anwesenheit von Jod konnte schon beim Erhitzen der Substanz im Reagensrohr erkannt werden.

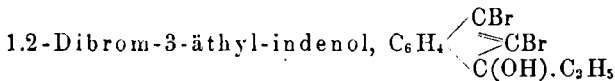
0.2053 g Sbst.: 0.2584 g CO<sub>2</sub>, 0.0460 g H<sub>2</sub>O. — 0.3846 g Sbst.: 0.2570 g AgJ, 0.2053 g AgBr<sup>1)</sup>.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>OBrJ. Ber. C 34.20, H 2.30, J 36.17, Br 22.77.  
Gef. » 34.37, » 2.51, » 36.10, » 22.72.

<sup>1)</sup> Nach Baubigny und Chavaune.

<sup>2)</sup> Näheres hierüber in der Dissertation Kirschten.

Die Blättchen lösten sich leicht in den üblichen organischen Solvenzien. Beim Übergießen mit Schwefelsäure färbten sie sich hellgrün.



Zur Gewinnung des reinen Dibrom-äthylindenols mußte eine ganze Reihe von Versuchen angesetzt werden, da es nach beendeter Einwirkung des Äthylmagnesiumbromids stets durch Öle verunreinigt war und nicht krystallisierte. Die schließlich erhaltenen, prächtig ausgebildeten Krystalle wurden bei dem Ansätze gewonnen, bei dem wir zwei Moleküle (9.26 g) Äthylmagnesiumbromid auf (10 g) Dibromindon anwandten und das Reaktionsprodukt eine halbe Stunde kochten. Das in einer Ausbeute von 85 % entstehende Indenol ist auch hierbei zunächst ölig, krystallisiert aber nach mehrwöchigem Stehen aus; es läßt sich dann auf Ton streichen und aus Ligroin umkrystallisieren. Farblose, gut ausgebildete Prismen, bis  $\frac{1}{2}$  cm lang. Sie gehören dem rhombischen System an. Hr. Prof. Dr. Fock hatte die große Liebenswürdigkeit, die Krystalle zu messen<sup>1)</sup>. Schmp. 77—78°.

0.2092 g Sbst.: 0.3179 g CO<sub>2</sub>, 0.0605 g H<sub>2</sub>O. — 0.1548 g Sbst.: 0.1815 g AgBr.

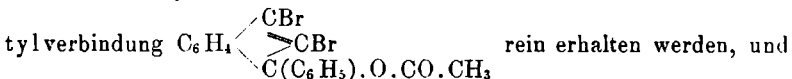
C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>OBr<sub>2</sub>. Ber. C 41.52, H 3.17, Br 50.28.  
Gef. » 41.44, » 3.24, » 49.90.

Das Acetylprodukt, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>.O.CO.CH<sub>3</sub>, bildet gut ausgebildete Prismen vom Schmp. 91°, die in Eisessig schwer, in Wasser unlöslich sind.

0.1972 g Sbst.: 0.3126 g CO<sub>2</sub>, 0.0610 g H<sub>2</sub>O. — 0.1700 g Sbst.: 0.1748 g AgBr.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 43.34, H 3.36, Br 44.41.  
Gef. » 43.23, » 3.47, » 43.76.

Das Phenyl-dibrom-indenol konnte nur in Form seiner Acetyl-



zwar dadurch, daß das aus Dibromindon und Phenylmagnesiumbromid erzielte und den Analysen zufolge nicht ganz einheitliche ölige Reaktionsprodukt acetyliert und dadurch in krystallisierte Form gebracht wurde. Das Acetylprodukt bildet prismatische, schwach graue Nadeln vom Schmp. 138—140°, die in Alkohol und Eisessig schwer löslich sind.

<sup>1)</sup> Das Ergebnis ist in der Dissertation C. Kirschten, Berlin 1912 niedergelegt.

0.1988 g Sbst.: 0.3660 g CO<sub>2</sub>, 0.0550 g H<sub>2</sub>O. — 0.1767 g Sbst.: 0.1602 g AgBr.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 50.01, H 2.97, Br 39.18.

Gef. » 50.21, » 3.10, » 38.58.

Konzentrierte Schwefelsäure färbt die Nadeln in der Kälte zunächst rot unter Erzeugung einer grasgrünen Lösung.

Berlin, Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule.

## 75. R. Zsigmondy, E. Wilke-Dörfurt und A. v. Galecki: Anwendung der Ultrafiltration in der analytischen Chemie.

(Eingegangen am 26. Januar 1912.)

Es schien naheliegend, die mit außerordentlichem Vorteile in der Kolloidchemie angewandte Methode der Ultrafiltration<sup>1)</sup> durch Kolloidumhäute auch für Zwecke der quantitativen Analyse zu verwenden; nur fehlte bisher eine geeignete Versuchsanordnung, welche es ermöglichte, bei genügend schneller Filtration den Niederschlag auch quantitativ auf das Filter zu bringen und bequem auswaschen zu können.

Beides wird erreicht durch Anwendung der folgenden Einrichtung:

Der Siebboden eines Porzellantrichters wird mit einem gewöhnlichen, benetzten, aschenfreien Papierfilter bedeckt. Hierauf wird in den Trichter das Kolloidumfilter gelegt, dessen Herstellung sich weiter unten angegeben findet. Mittels einer Wasserstrahlpumpe saugt man Luft aus der Filtrierflasche und drückt das Filter ein wenig gegen die Trichterwand; auf diese Weise wird es festgesogen und erhält von vornherein die richtige Lage im Trichter, dessen Boden es vollständig und dessen Wand es teilweise bedeckt. Durch weiteres Andrücken der Kolloidumhaut an die Trichterwandung sorgt man für möglichst luftdichten Abschluß. Nunmehr kann filtriert werden wie durch ein gewöhnliches Filter; die Filtration erfolgt zwar beträchtlich langsamer als durch ein Papierfilter, kann aber durch kräftiges Evakuieren beschleunigt werden.

Zur Herstellung der Kolloidumfilter gießt man etwas verdünntes<sup>2)</sup> käufliches Kolloidum auf eine Spiegelglasplatte, sorgt durch Schwenken für eine gleichmäßige Verteilung des Ausgegossenen auf der Platte<sup>3)</sup> und wartet,

<sup>1)</sup> G. Malfitano, C. r. 139, 1221 [1904]. J. Duclaux, C. r. 140, 1468 und 1544 [1905]; Journ. de chim. phys. 7, 430 [1909]. Bechhold, Ph. Ch. 60, 257 [1907]; 64, 328 [1908].

<sup>2)</sup> 200 ccm 6-prozentiges Kolloidum, 200 ccm Äther, 500 ccm absoluter Alkohol.

<sup>3)</sup> Beim Ausgießen der Kolloidumlösung ist die Bildung von Luftblasen sorgfältig zu vermeiden (langsam und aus nicht zu großer Höhe gießen!).