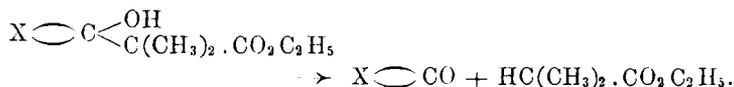


214. J. v. Braun: Untersuchungen in der Inden-Reihe. V.

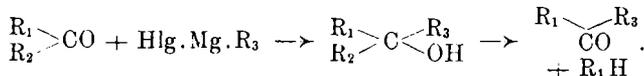
[Aus dem Chem. Institut der Universität und Techn. Hochschule Warschau.]

(Eingegangen am 4. Oktober 1917.)

Vor einer Reihe von Jahren stellte ich ¹⁾ gelegentlich der ersten Anwendung der Saytzev-Reformatskyschen Methode auf cyclische Ketone fest, daß die aus Methyl-hexanon, Zink und gebromten Säureestern entstehenden Oxysäureester durch Alkali eine Rückwärts-spaltung erleiden, wobei vorwiegend das Ausgangsketon und ein Säureester entsteht, z. B.:

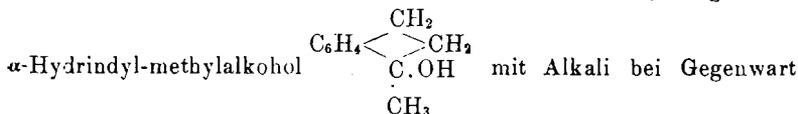


Als dann bald darauf die Methode von Grignard Eingang in die Chemie fand und eine große Anzahl von tertiären Alkoholen zugänglich machte, versuchte ich verschiedentlich zu ermitteln, ob nicht auch hier in dem einen oder anderen Fall eine gleiche Spaltung sich durchführen ließe, die dann unter Umständen die Umwandlung eines bestimmten Ketons in ein neues Keton bedeutet hätte:



Eine solche Umwandlung konnte ich lange Zeit bei einer ganzen Reihe von Tastversuchen nicht realisieren, und auch von anderer Seite scheint sie nicht beobachtet worden zu sein. Sie ist offenbar an ganz bestimmte strukturelle Bedingungen geknüpft und wird wohl nur in vereinzelt Fällen auftreten. Ein solcher Fall liegt nun, wie ich neuerdings bei Untersuchungen im Gebiete des Indens feststellte, bei tertiären Alkoholen vor, die man aus dem α -Hydrindon gewinnen kann.

Wird der kürzlich von mir und G. Kirschbaum ²⁾ dargestellte



von Methylalkohol erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit bald dunkel. Leitet man Wasserdampf durch, so verflüchtigt sich das mit Semicarbazid leicht nachweisbare α -Hydrindon. Seine Menge ist sehr gering, da ein großer Teil unter dem Einfluß des Alkalis eine Selbstkondensation erleidet und in Form eines dunklen, halböligen Körpers

¹⁾ A. 314, 168 [1901].²⁾ B. 46, 3041 [1913].

im Rückstand bleibt. Diese Veränderung läßt sich vermeiden und der Vorgang der Spaltung genauer verfolgen, wenn man dem Gemisch von vornherein einen Stoff zusetzt, der das gebildete Keton wegfangt: als solcher eignet sich besonders gut der Anisaldehyd. Versetzt man das Gemisch von Hydrindyl-methylalkohol und Anisaldehyd in methylalkoholischer Lösung mit einigen Tropfen Natronlauge und läßt bei Zimmertemperatur stehen, so beginnt sehr bald die Abscheidung von hellgelben Nadeln des Kondensationsproduktes, dessen Menge nach mehrstündigem Stehen 30 % der Theorie erreicht. Darüber hinaus konnte die Ausbeute nicht gebracht werden. Die Verbindung ist sofort rein und zeigt den Schmp. 143°, der auch dem Kondensationsprodukt aus Anisaldehyd und reinem Hydrindon zukommt. In ähnlicher Weise kann mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd das bei 165° schmelzende Kondensationsprodukt¹⁾ gewonnen werden.

Von den Homologen des Hydrindyl-methylalkohols ließ sich die Spaltung nur noch an der Äthylverbindung $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \\ \dots \dots \dots C \begin{array}{l} \swarrow OH \\ \searrow C_2H_5 \end{array} \end{array} \right.$ verfol-

gen, da nur sie in reinem Zustande zu fassen war; die noch höheren Alkohole erleiden — genau wie der aus Hydrindon, Zink und Bromessigester primär entstehende Oxyester²⁾ — schon beim Fraktionieren im Vakuum eine mehr oder weniger weitgehende Veränderung, indem sie unter Wasserabspaltung in α -äthylierte Indene übergehen.

α -Hydrindyl-äthylalkohol läßt sich rein gewinnen, wenn man α -Hydrindon unter sehr guter Kühlung mit ätherischem Magnesiumjod-äthyl zusammenbringt, unter Kühlung mit verdünnter Essigsäure versetzt und in gutem Vakuum fraktioniert. Er siedet unter 9 mm bei 123—125°, nur einen geringen Rückstand hinterlassend:

0.1609 g Sbst.: 0.4825 g CO₂, 0.1250 g H₂O.

C₁₁H₁₄O. Ber. C 81.43, H 3.71,

Gef. » 81.78, » 3.69,

und stellt eine farblose, dicke Flüssigkeit von angenehmem Geruch dar, die schwerer als Wasser ist ($d_4^{20} = 1.063$). Mit Phenylisocyanat ließ er sich nicht in Reaktion bringen. Gegen Alkali verhält er sich genau wie die Methylverbindung.

Während diese letztere nicht im Vakuum, sondern sogar auch bei gewöhnlichem Druck fast ohne Veränderung destilliert werden kann, findet bei der Äthylverbindung beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck sehr weitgehende Wasserabspaltung statt. Um sie

¹⁾ Feuerstein, B. 34, 412 [1901].

²⁾ J. v. Braun, E. Danziger, Z. Köhler, B. 50, 56 [1917].

vollständig zu machen, kocht man etwa $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler, nimmt mit Äther auf, trocknet mit Chlorcalcium und destilliert über einem Körnchen Natrium. Das entstandene α -Äthyl-inden siedet bei 226° als leichtbewegliche Flüssigkeit von indenartigem Geruch:

0.1378 g Sbst.: 0.4613 g CO_2 , 0.1048 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}$. Ber. C 91.61, H 8.39,

Gef. » 91.30, » 8.45,

ist leichter als Wasser ($d_4^{22} = 0.9732$) und gibt, wenn man einen Tropfen mit konzentrierter Schwefelsäure übergießt, eine Abscheidung von einigen harzigen Flocken und daneben, wie α -Methylinden¹⁾, eine bräunlich-rote Lösung mit schwach grüner Fluorescenz.

Aus Hydrindon und *n*-Butylmagnesiumjodid erhält man unter den oben angegebenen Bedingungen ein bei 115 – 123° unter 10 mm siedendes Produkt, das der Analyse zufolge ein nahezu äquimolekulares Gemisch von Hydrindyl-butylalkohol und α -Butyl-inden darstellt. Dieses läßt sich leicht rein durch Kochen unter Rückfluß, Überdestillieren bei gewöhnlichem Druck (Sdp. 252 – 255°), Trocknen mit Chlorcalcium und Rektifizieren im Vakuum gewinnen. Es siedet unter 10 mm der Hauptsache nach bei 120° und stellt eine farblose, recht angenehm riechende Flüssigkeit dar. $d_4^{23} = 0.9552$.

0.1298 g Sbst.: 0.4309 g CO_2 , 0.1088 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}$. Ber. C 90.63, H 9.17.

Gef. » 90.47, » 9.38.

Vollständig findet schon beim Destillieren im Vakuum die Kohlenwasserstoff-Bildung statt, wenn man Hydrindon und Phenylmagnesiumjodid als Komponenten anwendet. Das Reaktionsprodukt liefert beim Fraktionieren unter 29 mm unterhalb von 200° einen kleinen Vorlauf (Benzol und Diphenyl) und als Hauptprodukt (70 % der Theorie) bei 200 – 201° das sofort reine α -Phenyl-inden:

0.1344 g Sbst.: 0.4604 g CO_2 , 0.0784 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}$. Ber. C 93.70, H 6.30,

Gef. » 93.43, » 6.52,

als schwach gelb gefärbte, sehr dicke Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist ($d_4^{27} = 1.0829$). Zur Krystallisation konnte sie noch nicht gebracht werden.

¹⁾ Marckwald, B. 33, 1504 [1900].