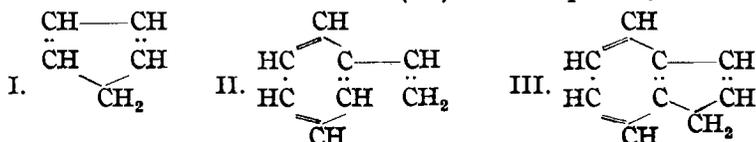


360. Hans Stobbe und Eduard Färber: Polymere des Indens.

(Eingegangen am 1. Februar 1924.)

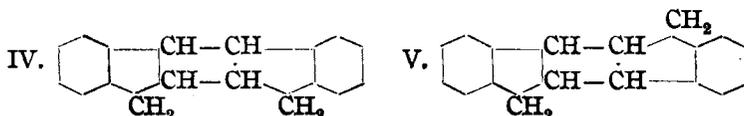
Ähnlich dem Cyclopentadien (I)¹⁾ und dem Styrol (II)²⁾ verwandelt sich das strukturell verwandte Inden (III) sowohl spontan, als auch be-



günstigt durch Licht oder Katalysatoren in Polymere, von denen zwei, ein Diinden und ein hochmolekulares „Parainden“ eingehender beschrieben worden sind. Neben solchen Polymerisationen vollziehen sich je nach den Versuchsbedingungen zwei andere Reaktionen, die von Weger und Billmann³⁾ erkannte Autoxydation und die von G. Krämer⁴⁾, wie bei dem Styrol⁵⁾, beobachtete Autoreduktion.

Diindene.

Ein Diinden ($C_{10}H_{12}$), das Weger⁶⁾ schon früher als Nebenprodukt bei der Gewinnung des Paraindens vermutet hatte, wurde erst später von R. Weißgerber⁷⁾ durch Erhitzen des monomeren Kohlenwasserstoffes mit Eisessig oder mit 50-proz. Phosphorsäure dargestellt. Wegen seiner relativ großen Beständigkeit gegen Oxydationsmittel hielt sein Entdecker dieses Dimere für einen gesättigten Kohlenwasserstoff, der nach IV oder V konstituiert



sei. Diese Formeln sind aber nicht ganz einwandfrei, weil sie experimentell nicht genügend gestützt sind und weil andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch Eisessig oder durch wäßrige Säuren häufig in ungesättigte Dimere verwandelt werden, z. B. Styrol in das flüssige Distyrol, das schon von Erdmann⁸⁾ als α, γ -Diphenyl- α -buten, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$, erkannt worden ist. Um nun zu ermitteln, ob die sonst so ähnlichen Kohlenwasserstoffe Inden und Styrol wirklich diese großen Abweichungen bei ihren Dimerisationen zeigen, haben wir uns etwas eingehender mit dem Diinden beschäftigt.

Wie Eisessig und Phosphorsäure dimerisieren auch verd. Schwefel- und Salzsäure verschiedener Konzentrationen. Dabei ist bemerkenswert, daß die stärkeren Säuren rascher dimerisieren als die schwächeren. Bei sehr hohen Konzentrationen wirkt Schwefelsäure auch noch in anderer Weise ein; so wurde mit 60-proz. Säure neben dem Diinden ein höher siedender und demnach wohl höher polymerer Körper gebildet, dessen Menge von der Erhitzungsdauer fast unabhängig war. Daß die Dimerisation aber nicht, wie man vermuten könnte, nur eine Wirkung der Wasserstoff-Ionen ist, läßt sich daraus

¹⁾ Stobbe u. Reuß, A. **391**, 151 [1912] u. die dortigen Zitate; B. **52**, 1436 [1919].

²⁾ Stobbe u. Posnjak, A. **371**, 259 [1909]; Stobbe, A. **409**, 1 [1915].

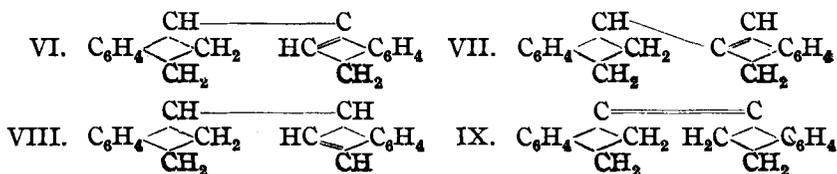
³⁾ B. **36**, 640 [1903]. ⁴⁾ B. **36**, 645 [1903]. ⁵⁾ B. **33**, 2263 [1900].

⁶⁾ Z. Ang. **22**, 345 [1909]. ⁷⁾ B. **44**, 1438 [1911]. ⁸⁾ A. **216**, 187 [1883].

erkennen, daß Zinkchlorid in konz. wäßriger Lösung Inden ebenfalls, wenn auch langsam, in Diinden überführt, und daß 33-proz. Aluminiumchlorid-Lösung ebenso wirkt wie 60-proz. Schwefelsäure. Da nun diese Salzlösungen infolge der Hydrolyse freie Salzsäure enthalten, könnte man meinen, daß diese allein die Polymerisation bewirke. Das trifft jedoch nicht zu; denn eine wäßrige Salzsäure von etwaß höherer Konzentration, als sie in der hydrolysierten Aluminiumchlorid-Lösung höchstens anzunehmen ist⁹⁾, ruft für sich auch bei längerer Einwirkung keine Polymerisation hervor.

Weißgerber erhielt bei der Vakuum-Destillation seines Polymerisationsproduktes das Diinden als ein bei 235—245⁰ (16 mm) übergehendes Öl, das zu Drusen erstarrte und, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 51⁰ schmolz. Wir können diese Angaben bestätigen, haben auch durch mehrfache Extraktion mit 90-proz. Alkohol und durch wiederholte Destillation keine Erhöhung des Schmelzpunktes beobachtet. Krystallisiert man aber mehrfach aus Alkohol oder Eisessig unter Zusatz von wenig Wasser um, so erhält man Produkte mit höheren, schließlich unveränderlich bei 57—58⁰ liegenden Schmelzpunkten. Dieses höherschmelzende Diinden siedet ganz wie das niedrigerschmelzende, behält aber seinen Schmelzpunkt auch nach der Destillation unverändert bei. Beide Präparate entfärben Brom- oder Permanganat-Lösungen mit annähernd gleicher Geschwindigkeit und zeigten bisher einen wesentlichen Unterschied nur bei der Autoxydation insofern, als das tieferschmelzende weit schneller angegriffen wird als das andere. Auch in der Lichtabsorption ihrer ätherischen Lösungen zeigen sich Abweichungen; die Grenze des Bandes ist beim tieferschmelzenden etwas weiter nach dem sichtbaren Spektrum vorgeschoben. Ob hier Isomere vorliegen oder ob das höher schmelzende nur ein reineres Diinden ist, soll vorläufig dahingestellt bleiben. Jedenfalls wurde für alle folgenden Versuche nur das bei 57—58⁰ schmelzende als das betreffs der Reinheit zuverlässigste Präparat verwandt.

Dieses Diinden bildet mit Brom ohne jedwede Bromwasserstoff-Entwicklung ein Dibromid $C_{18}H_{16}Br_2$, das unter dem Einfluß von Alkalien und bei der Vakuum-Destillation das Halogen wieder vollständig abgibt. Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht α -Hydrindon (X), das zwar selbst auch oxydabel¹⁰⁾ ist, jedoch unter geeigneten Bedingungen in hinreichender Menge gefaßt werden konnte. Hierdurch ist erwiesen, daß das Diinden — im Gegensatz zu Weißgerber — ein ungesättigter Kohlenwasserstoff ist, und daß in ihm ein in α -Stellung substituierter Hydrinden-Kern vorhanden sein muß, ganz sowie der Äthylbenzol-Rest im Distyrol. Demnach sind für das Dimere die vier Formeln VI—IX zu berücksichtigen. Nach



⁹⁾ Schlußfolgerung aus den bei anderen Temperaturen und Konzentrationen gemessenen Daten. Abegg's Handbuch der anorganischen Chemie.

¹⁰⁾ Die von Weißgerber hervorgehobene Beständigkeit des Diindens gegen Oxydationsmittel kann jetzt dadurch erklärt werden, daß das leicht oxydable primäre Oxydationsprodukt gleichsam eine Schutzwirkung auf den Kohlenwasserstoff ausübt.

VI, VII und VIII wäre es ein α - oder β - oder γ -substituiertes Inden, nach IX eine Verbindung mit zwei doppelt gebundenen Hydrinden-Resten, die analog verknüpft sind wie die beiden Benzal-Reste im Stilben. VI und VIII fallen in eine einzige Formel zusammen, wenn man die Thielesche Hypothese¹¹⁾ einer Oszillation der Doppelbindung zwischen den α -, β - und γ -Kohlenstoffatomen des monomeren Indens auf das Diinden überträgt. Zwischen den dann noch übrigbleibenden drei Formeln VI, VII und IX kann eine weitere Auslese auf optischem Wege erfolgen. Das Stilben hat, wie Figur I zeigt, ein tiefes, fast über tausend Schwingungseinheiten reichendes Absorptions-

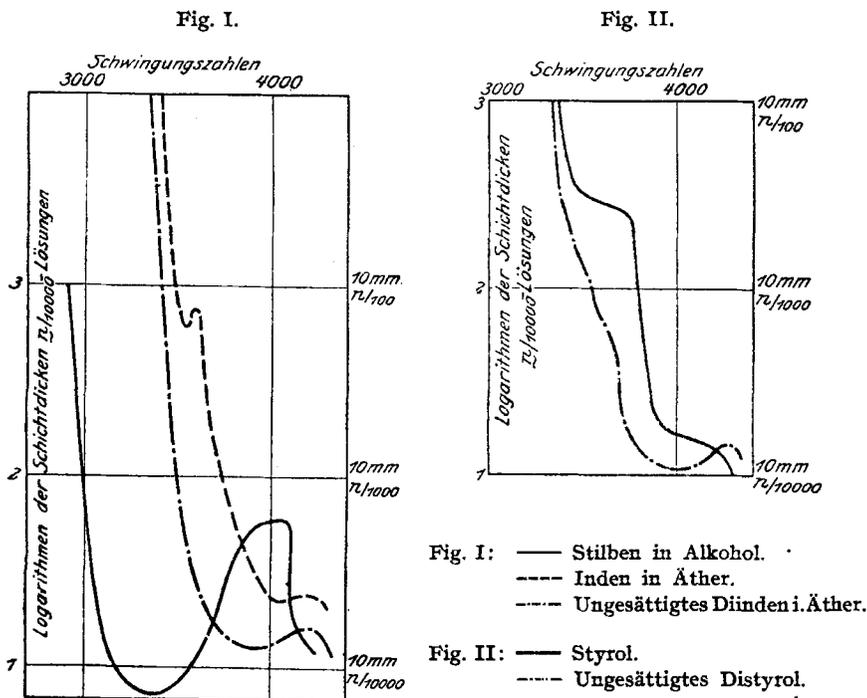


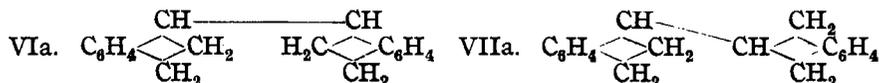
Fig. I: — Stilben in Alkohol.
 ---- Inden in Äther.
 - · - · - · Ungesättigtes Diinden i. Äther.
 Fig. II: — Styrol.
 - · - · - · Ungesättigtes Distyrol.

band; Diinden absorbiert dagegen, ebenso wie das ungesättigte Distyrol (Figur II), fast durchweg kontinuierlich; nur bei sehr geringer Konzentration macht sich ein ganz flaches, schmales Band bemerkbar. Dieser Parallelismus der beiden Dimeren wiederholt sich bei den monomeren Kohlenwasserstoffen, dem Inden und dem Styrol, die beide meist kontinuierlich, aber durchweg schwächer als die Dimeren absorbieren. Aus diesen Beziehungen folgt, daß die Formeln VI oder VII für das Diinden viel zutreffender sind, als die Formel IX, die ohnehin auch aus anderen Gründen wenig Wahrscheinlichkeit hat. Man hat nämlich öfter und gerade auch beim Inden beobachtet, daß Doppelbindungen eine ausgesprochene Neigung haben, in Ringen zu bleiben, ja in sie von außen hinein zu wandern¹²⁾.

¹¹⁾ A. 347, 254 [1906].

¹²⁾ vergl. dazu z. B. Thiele u. Rüdiger, A. 347, 276 [1906]; Hantzsch u. Zortmann, A. 392, 322 [1912]; v. Auwers u. Treppmann, B. 48, 1213 [1915].

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht aus dem Diinden das gesättigte Dihydro-diinden, $C_{18}H_{18}$, ein nur wenige Grade tiefer siedendes, gelbliches Öl von schwach blauer Fluoreszenz. Bei seiner Oxydation mußte, wenn es nach VI a (aus VI) konstituiert wäre, nur α -Hydrindon, nach VII a (aus VII) aber α - und β -Hydrindon auftreten. Leider war nun



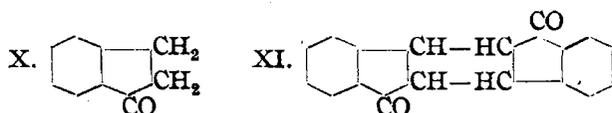
aber die Einwirkung des Chromtrioxyds so weitgehend, daß Ketone überhaupt nur in Spuren nachweisbar waren, und daß also aus dieser Reaktion keine Schlüsse gezogen werden konnten. So muß zunächst die Entscheidung zwischen den Formeln VI und VII aufgeschoben werden. Bewiesen ist nur, daß das Diinden (Schmp. 57–58°) ein durch α -Hydrindenyl substituiertes Inden darstellt.

Damit stehen noch einige weitere Reaktionen in bester Übereinstimmung. So bildet es ein Pikrat, dessen Unbeständigkeit an das ähnliche Verhalten des α -Methyl-inden-Pikrats¹³⁾ anklängt. Schon die tiefrote Färbung, die beim Vermischen von Pikrinsäure- und Diinden-Lösungen eintritt, zeigt seine Entstehung an. Indessen begegnet seine Isolierung Schwierigkeiten, weil es in kurzer Zeit durch Lösungsmittel zerlegt wird.

Als substituiertes Inden sollte das Diinden weiter polymerisierbar sein. Tatsächlich wirkt auch konz. Schwefelsäure unter Rotfärbung und gelinder Erwärmung ein. Dabei werden bräunliche, amorphe, gesättigte Produkte von wechselnden Schmelzpunkten gebildet. Gasförmiger Bromwasserstoff bildet mit Diinden kein Additionsprodukt, sondern ein rotes, bromfreies Öl, das offenbar ein Polymeres ist.

Versuche zur Gewinnung eines gesättigten Diindens.

Als Ausgangsmaterial diente das Truxon¹⁴⁾, dessen Formel mehrere Jahrzehnte zwischen $C_{27}H_{18}O_3$ und $C_{18}H_{12}O_2$ geschwankt hat¹⁵⁾. Unter Zugrundelegung der C_{18} -Formel XI mußte aus Truxon nach der Substitution



der beiden Sauerstoffatome durch vier Wasserstoffatome ein gesättigtes Diinden der eingangs aufgeführten Weißgerberschen Formel V entstehen. In der Tat erhielten wir durch Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure nach der Clemmensen'schen Methode¹⁶⁾ in geringer Ausbeute ein Öl, dessen Analyse nur angenähert, dessen Molekulargewichts-Bestimmungen aber befriedigend auf $C_{18}H_{18}$ stimmte. Da eine weitere Reinigung wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge nicht ausführbar war, haben wir auf die nähere Charakterisierung dieses Reduktionsproduktes verzichten müssen. Erst später ist es Hr. Fritz Zschoch¹⁷⁾ gelungen, diesen Kohlenwasserstoff, also das Truxan in Form tafelförmiger, bei 116°

¹³⁾ Roser, A. **247**, 159 [1880], u. v. Miller u. Rhode, B. **23**, 1882 [1890].

¹⁴⁾ C. Liebermann u. Bergami, B. **22**, 785 [1889].

¹⁵⁾ vergl. B. **52**, 1021 [1919].

¹⁶⁾ B. **46**, 1837 [1913], **47**, 51 und 681 [1914].

¹⁷⁾ Dissertat., Leipzig 1921.

schmelzender Krystalle zu erhalten. Wir kennen nunmehr das ungesättigte und das gesättigte Dimere des Indens. Über letzteres soll demnächst eingehend berichtet werden.

Polyindene.

Unter wechselnden Bedingungen (Temperatur, Licht, Dunkelheit, Gegenwart von Säuren und Salzen) entstehen aus Inden mehrere Polymere verschiedener Molekulargröße.

1. Durch Einwirkung von Schwefelsäure, Aluminium-, Zink- und Calciumchlorid: Krämer und Spilker¹⁸⁾ erhielten bei der Einwirkung der beiden erstgenannten Stoffe auf Inden ein „Parainden“ als farbloses, bei 210° schmelzendes Harz, das sich bei ca. 340° im wesentlichen zu monomerem und wahrscheinlich auch dimerem Inden zersetzt.

Läßt man eine mit Wasser verdünnte Schwefelsäure auf unverdünntes Inden einwirken, so verdoppelt sich, wie wir sahen, sein Molekulargewicht. Verdünnt man dagegen den Kohlenwasserstoff mit Benzol und wendet konz. Schwefelsäure an, so wird nach Wegers¹⁹⁾ Angabe das Molekulargewicht vervierfacht. Hiernach war zu erwarten, daß durch Behandlung des weniger oder gar nicht verdünnten Indens mit reiner Schwefelsäure noch höher polymerisierte Produkte entstehen würden.

Unsere Versuche ergaben das erwartete Resultat. Das aus unverdünntem oder aus hochprozentig gelöstem Inden mit 95-proz. Schwefelsäure erhaltene Harz ist nach häufigem Umfällen aus benzolischer Lösung mit Alkohol ein weißes, amorphes, geruchloses Pulver, das weder mit Brom, noch mit Permanganat reagiert. Sein recht unscharfer Schmelzpunkt schwankt bei verschiedenen Präparaten und nach verschiedenen Reinigungsversuchen innerhalb 220 und 280°. Auch das Molekulargewicht liegt, sowohl nach kryoskopischen, als auch nach ebullioskopischen Bestimmungen, zwischen weiten Grenzen, im wesentlichen zwischen $(C_9H_8)_{16}$ und $(C_9H_8)_{22}$. Wenn hiernach die physikalischen Daten des Polymeren auch nicht scharf bestimmt sind, so bieten sie doch ein Charakteristikum für dieses Produkt, das demnach mit dem besonderen Namen „Metainden“ bezeichnet werden soll.

Das Metainden verändert sich bei längerem Erhitzen auf 200° unter geringer Erhöhung des Molekulargewichtes nur wenig. Erst bei ca. 350° setzt unter gewöhnlichem Luftdruck oder im Vakuum eine langsame Depolymerisation ein. Dabei destilliert zuerst monomeres Inden über, und dann ein gelbliches Öl, das das ungesättigte Diinden enthält. Die Depolymerisation des Metaindens geht also in zwei scharf definierbaren Phasen vor sich; zuerst wird monomeres Inden gebildet, gleichzeitig aber auch andere polymere Indene, die nun viel schwerer, hauptsächlich zu ungesättigtem Diinden depolymerisiert werden.

Viel empfindlicher als gegen Temperaturerhöhung allein ist das Metainden gegen die gleichzeitige Wirkung von Wärme und Druck. Erhitzt man es nämlich im geschlossenen Rohre auf wenig über 200°, so tritt nach einer Zeit, nach der beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke kaum eine Änderung hervorgerufen wurde, weitgehende Zersetzung ein.

¹⁸⁾ B. 23, 3278 [1890], 33, 2257 [1900]; vergl. auch B. 33, 3396 [1900] und Thiele, A. 347, 249 [1906].

¹⁹⁾ Z. Ang. 22, 345 [1909].

In Berührung mit Aluminiumchlorid polymerisiert sich das Inden zu ähnlichen Produkten, wie durch konz. Schwefelsäure. Die Reaktion verläuft aber weit träger. Noch langsamer wirkten Zink- und Calciumchlorid ein.

2. Durch Einwirkung des Lichtes: Weger und Billmann²⁰⁾ belichteten das oben erwähnte 65-proz. Indenpräparat in evakuierten und zugeschmolzenen Glasröhren an der Sonne. Nach einiger Zeit entstand auf Zusatz von Alkohol zu der Reaktionsmasse eine stärkere Flockenbildung, als bei einem dunkel in sonst gleicher Weise aufbewahrten Inden. Bei Luftzutritt wurde das Indenpräparat im Sonnenlichte zähflüssig und gelb und schied spontan sauerstoffreiche Flocken ab. Guntz und Minguin²¹⁾ berichten über das Verhalten des Indens im ultravioletten Lichte mit den Worten: „Inden verharzt, indem es sich wahrscheinlich polymerisiert.“ Ciamician und Silber²²⁾ stellten fest, daß ein unter feuchtem Sauerstoff an der Sonne belichtetes Inden Phthalsäure und vielleicht Homophthalsäure, als Hauptprodukt aber „Harze“ lieferte. Hieraus lassen sich bestimmte Schlüsse auf die Photopolymerisation des Indens nicht ziehen. Bei den Angaben von Weger und Billmann ist wegen der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials, bei denen der anderen Forscher wegen der gleichzeitigen Oxydationsmöglichkeiten zweifelhaft, ob die „Harze“ auch wirklich polymere Indene sind.

Wir untersuchten daher den Verlauf der Photopolymerisation an reinem Inden, das unter Stickstoff in Glasröhren eingeschmolzen und bei ca. 20⁰ durch 2 Bogenlampen belichtet wurde. Und zwar diente als Kriterium der Zustandsänderung die Lichtrefraktion, die schon häufig für ähnliche Versuche herangezogen worden ist²³⁾. Der Brechungsexponent des Indens wuchs nur wenig, aber doch schneller als bei einem dunkel in sonst gleicher Weise aufbewahrten Inden. Damit ist die Beschleunigung der Inden-Polymerisation durch das Licht festgestellt. Nimmt man für das kleine in Betracht kommende Intervall an, daß der Brechungsexponent proportional dem Polymeren-Gehalte zunimmt, so läßt sich aus der in Figur III wiedergegebenen Kurve der Charakter der Polymerisationsreaktion erkennen. Nach einer anfänglichen „Induktionszeit“, in der die Reaktion anomal langsam vor sich geht, folgt eine normale, dem Massenwirkungsgesetze gehorchende, nicht autokatalytische Bildung der Polymeren²⁴⁾.

Durch etwa einjährige Belichtung des Indens unter Stickstoff an der Sonne bildeten sich nur verhältnismäßig geringe Mengen eines achtfach und eines sechzehnfach polymeren Indens, von denen das letztere als identisch mit dem Metainden angesehen werden kann.

Wurde das Inden nicht in einer reinen, sondern in einer Spuren von Luft enthaltenden Stickstoff-Atmosphäre dem Sonnenlichte ausgesetzt, so war nach einem Jahre das Molekulargewicht des braun gewordenen Präparates beträchtlich höher als bei dem ganz luftfrei belichteten Inden; dementsprechend war auch die relative Menge der ganz ähnlichen Polymeren größer. Bei Verwendung einer 50-proz. benzolischen Lösung des Indens statt reinen Indens ist dieser Effekt sehr viel geringer.

Unter Luft belichtetes Inden schied nach baldiger Gelbfärbung krystalline Flocken aus. Der Brechungsexponent der Flüssigkeit nahm verhältnismäßig

²⁰⁾ B. 36, 642 [1903]. ²¹⁾ C. r. 152, 373 [1911]. ²²⁾ B. 46, 420 [1913].

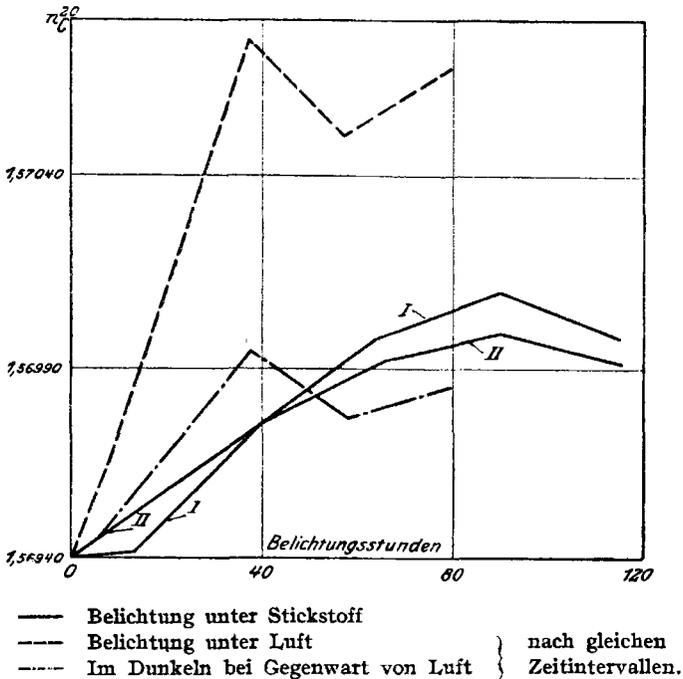
²³⁾ Stobbe und Mitarbeiter, A. 391, 151 [1912], 409, 1 [1915]; J. pr. [2] 90, 277, 336, 554 [1914]; B. 47, 2701 [1914], 52, 1436 [1919].

²⁴⁾ vergl. A. 371, 259 [1909], 409, 1 [1915]; B. 57, 484 [1924].

rasch zu, — eine Tatsache, die wohl eher durch stärkere Polymerisation, als durch den Einfluß von gelösten Oxydationsprodukten zu erklären sein dürfte.

Was früher nur vermutet werden konnte, ist jetzt exakt erwiesen: Das Licht beschleunigt die Polymerisation des Indens, die Anwesenheit von Sauerstoff vergrößert den Effekt. Ob aber die „Harze“ der früheren Forscher identisch sind mit den von uns erhaltenen Polymeren, bleibt noch unentschieden.

Fig. III.
Photopolymerisation bei 19—21°.



3. Dunkelpolymerisationen bei höheren Temperaturen: Beim Erhitzen von reinem Inden unter Stickstoff auf 115—118° ändern sich der Brechungsindex und das chemische Verhalten nur wenig. Erst bei 190 bis 200° im geschlossenen Rohre geht die Reaktion rascher vor sich. Nach 90 Stdn. enthält die kolophonum-artig gewordene Masse nur noch wenig monomeres Inden, etwas Truxen und in der Hauptsache ein Gemisch von Polymeren, darunter ein acht- und ein zwölf-fach Polymeres. Reines Inden wird also im Dunkeln bei Temperaturen bis zu 200° nicht so hoch polymerisiert, als im Lichte bei 20° oder durch Behandeln mit 95-proz. Schwefelsäure (Metainden). Weger und Billmann²⁵⁾ hatten beim 20-stdg. Kochen ihrer 65-proz. Inden-Fraktion neben anderen Produkten das „Parainden“, ein vermutlich tetrameres Inden²⁶⁾, erhalten. Ein solches war beim Erhitzen des reinen Indens im geschlossenen Rohre auf wenig über den Siedepunkt nicht entstanden.

²⁵⁾ B. 36, 643 [1903].

²⁶⁾ Z. Ang. 22, 345 [1909].

4. Polymerisationen durch Jod: Aus Versuchen von Richard Meyer ist bisher nur bekannt²⁷⁾, daß das Inden mit Jod allmählich fest wird und daß es mit wäßriger Jod-Jodkalium-Lösung eine dicke Emulsion liefert.

Bei der Wiederholung der letzteren Reaktion konnten wir aus dem festen Reaktionsprodukte zwei jod-haltige amorphe Substanzen isolieren. Die eine erwies sich als ein Jod-Substitutionsprodukt eines hochpolymeren Indens von der Formel $C_{108}H_{95}J$, das Jod-dodekainden genannt sei. Seine außerordentlich geringe Neigung, das Jod wieder abzuspalten, bestätigt diese Auffassung. Die leichter lösliche und tiefer schmelzende Substanz enthielt so wenig Jod und dieses auch so fest gebunden, daß es offenbar ein durch das oben beschriebene Jodid verunreinigtes polymeres Inden darstellt. Durch wäßrige Jod-Jodkalium-Lösung wird also Inden in hochmolekulare Polymere übergeführt und gleichzeitig zum Teil jodiert.

Im Sonnenlichte bildet das Inden durch benzolische Jodlösungen zumeist jod-haltige Harze. Bei Luftausschluß wurde wohl $\frac{1}{200}$, aber noch nicht $\frac{1}{100}$ der für das Inden-dijodid berechneten Menge des Halogens gebunden. Hierbei schied sich unter gewissen Bedingungen ein krystallines Jodid, wahrscheinlich das Inden-dijodid, ab.

Beschreibung der Versuche²⁸⁾.

Monomeres Inden: Das von der Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg, bezogene Inden war fast farblos, blieb auf Alkohol-Zusatz klar und schmolz bei -2° . Es wurde in dem früher beschriebenen Kolben²⁹⁾ destilliert; Temperatur in der siedenden Flüssigkeit $183-184^{\circ}$, im Dampf 179° .

0.1170 g Sbst.: 0.3994 g CO_2 , 0.074 g H_2O .

C_9H_8 . Ber. C 93.05, H 6.95. Gef. C 93.11, H 7.07.

Mol.-Gew.-Bestimmung, kryoskopisch in Benzol: $E = 5.0$. 22.0 g Benzol, 0.546 g Inden, $\Delta = 1.110^{\circ}$. Mol.-Gew. Gef. 112. Mol.-Gew. ber. für C_9H_8 ; 116.

Das Inden ist also in Benzol monomolekular.

Der Brechungsexponent³⁰⁾ blieb von der zweiten Destillation ab konstant $n_D^{20} 1.56940$.

Spez. Gew. $d_4^{18} 1.0060$ (frisch destilliert); $d_4^{18} 0.9975$ (4 Tage nach der Destillation, Präparat dunkel in voller Flasche aufbewahrt); $d_4^{20} 0.9915$ (frisch destilliert). — $M_n = 38.36$. Ber. für C_9H_8 $\left[\frac{1}{4}\right]$: 37.20³¹⁾.

Da weder eine Alkylsubstitution im Benzolkerne, noch die Bildung eines Fünfringes optische Anomalien hervorrufen, kann man das Inden spektrochemisch dem β -Methyl-styrole vergleichen. Die Exaltationen der beiden sind denn auch untereinander und von der des Styrols wenig verschieden.

Inden: $\Sigma_{\alpha} = +1.00$. β -Methyl-styrol: $\Sigma_{\alpha} = +1.09$ ³²⁾. (Styrol: $\Sigma_{\alpha} = +1.10$.)

Inden-Pikrat: Trägt man eine heiß gesättigte alkoholische oder benzolische Pikrinsäure-Lösung in die berechnete Menge reinen Indens³³⁾ ein, so erhält man beim

²⁷⁾ B. 45, 1629 [1912].

²⁸⁾ Über Einzelheiten der Versuche s. E. Färber, Dissertat., Leipzig 1916.

²⁹⁾ A. 391, 154 [1912].

³⁰⁾ Frühere recht abweichende Konstanten: Perkin u. Révay, B. 26, 2251 [1893]; Gennari, G. 24, I 468 [1894]; Spilker u. Dombrowsky, B. 42, 573 [1909].

³¹⁾ Berechnet nach „Spektrochemie organischer Verbindungen“ von Eisenlohr, Enke 1912, S. 48.

³²⁾ Ebenda S. 124.

³³⁾ Krämer u. Spilker, B. 23, 3277 [1890], stellten das Pikrat dar aus indenhaltiger Rohbenzol-Fraktion. Schmp. 98°.

Einengen immer ein mit freier Pikrinsäure vermisches Präparat. Erst bei Verwendung der doppelten Menge Inden entsteht das reine, bei 96° unter vorherigem gelinden Erweichen schmelzende Pikrat.

0.3179 g verbrauchten 9.18 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH³⁴).

C_8H_8 , $C_8H_8O_7N_3$. Ber. Pikrinsäure 66.38. Gef. Pikrinsäure 66.15.

Es wird durch feuchte Luft schon nach 2 Tagen vollkommen zerlegt, ebenso auch durch alle solche Flüssigkeiten, in denen die Löslichkeiten seiner beiden Komponenten, Pikrinsäure und Inden, verschieden sind, beispielsweise Petroläther, Benzol und Alkohol.

Gewinnung des ungesättigten Diindens (VI oder VII) durch Einwirkung von Säuren und Salzlösungen auf Inden.

a) Mit Phosphorsäure: Wurde Inden nach Weißgerber³⁵) mit dem gleichen Gewichte krystallisierter Phosphorsäure 16 Stdn. erhitzt, so blieb es trotz heftigen Siedens im wesentlichen unverändert; es nahm nur eine etwas dunklere Färbung an. Im Gegensatz hierzu wird bei reichlicher Zugabe von Bimsteinstücken, die die Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten stark vergrößerte, die Inden-Schicht schon nach 17-stdg. Kochen dickflüssig. Sie wurde in Äther aufgenommen, gewaschen und bei 25 mm Druck destilliert. Erste Fraktion: t in der siedenden Flüssigkeit 120°, im Dampf 85—95°; enthält zur Hauptsache unverändertes Inden (etwa 20%). Zweite Fraktion: t in der Flüssigkeit 250—280°, im Dampf 245—255°. Das Destillat erstarrt beim Reiben und Kühlen zu Krystallen vom Schmp. 50—51°.

b) Mit Salzsäure: 23-proz. Salzsäure dimerisierte das Inden unter Verwendung von Bimsteinstücken schon nach 10-stdg. Kochen fast vollständig. Bei Zimmertemperatur werden nach vierteljährigem Stehen unter gelegentlichem Schütteln aus 10 g des Monomeren nur 2 g Diinden gebildet. 7-proz. Salzsäure ist nach 14-stdg. Sieden fast ohne Wirkung.

c) Mit Schwefelsäure: 24-proz. Säure lieferte nach 10-stdg. Erhitzen mit dem gleichen Gewichte Inden etwa $\frac{2}{5}$ unverändertes und $\frac{3}{5}$ dimerisiertes Inden. 20 g 48-proz. Säure hatten 20 g Kohlenwasserstoff schon nach 9-stdg. Sieden bis auf ca. 2 g Monomeres in Diinden verwandelt. Während also 48-proz. Säure rascher, aber in derselben Weise wirkt wie verdünntere, geht die Reaktion mit ca. 60-proz. Säure noch schneller, aber teilweise in anderer Richtung vor sich. Schon nach 2 $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen gleicher Volumina Inden, Wasser und konz. Schwefelsäure war kein Monomeres mehr vorhanden. Etwa $\frac{3}{5}$ ging zwischen 230—240° (20 mm) als Diinden über, darauf folgte, recht unscharf siedend, ein rotes, dickflüssiges Öl zwischen 250—310°.

Beim Übergießen dieses Öles mit Eisessig hinterblieb eine geringe Menge eines hellgelben, auch in Benzol unlöslichen Krystallpulvers. Durch seinen Schmelzpunkt, ca. 320° (unt. Zers.), sowie durch die Farbreaktion mit Salpetersäure in seiner schwefelsauren Lösung³⁶) wurde es als Truxen erkannt. Es ist wohl durch das lange Erhitzen bei der Destillation entstanden. Die eingehendere Untersuchung des mit Truxen übergehenden Öles, das, wie später gezeigt werden wird, wiederholt bei Destillationen polymerer Indene gewonnen wurde, steht noch aus.

³⁴) Bei der Analyse durch Zerlegen mit überschüssiger Natronlauge unter Zusatz einiger Tropfen Chloroform muß bei gewöhnlicher Temperatur und ziemlich rasch gearbeitet werden. Die alkalische Lösung färbt sich nämlich bei Zimmertemperatur nach etwa 1 Stde., beim Erwärmen auf dem Wasserbade nach wenigen Sekunden tiefrot, offenbar unter Bildung von Pikraminsäure. Das Inden wird dabei oxydiert, die Oxydationsprodukte lösen sich in der alkalischen Flüssigkeit auf.

³⁵) B. 44, 1440 [1911]. ³⁶) vergl. Weger u. Billmann, B. 36, 640 [1903].

d) Mit Aluminiumchlorid-Lösungen: Kochen mit 25-proz. wäßriger Aluminiumchlorid-Lösung veränderte Inden in 14 Stdn. fast gar nicht. Vierstündiges Erhitzen mit einer etwa 33-proz. Lösung hatte ein ähnliches Ergebnis wie das Erhitzen mit 60-proz. Schwefelsäure. Eine Lösung von 1.25 g wasserfreien Aluminiumchlorids in 20 ccm Äther verwandelte 10 g Inden in etwa 2 Stdn. fast vollständig ohne merkliche Erwärmung in ein weißes, zähes Harz. Die Vakuum-Destillation dieses Harzes gab neben einigen Tropfen des Monomeren zwei an Menge fast gleiche Fraktionen: Diinden und das rote Öl.

e) Mit Zinkchlorid-Lösung: Nach 14-stdg. Kochen mit 66-proz. wäßriger Zinkchlorid-Lösung war nur etwa $\frac{1}{4}$ des Indens dimerisiert. Der hochsiedende Anteil war hier nur sehr gering.

Diinden-dibromid, $C_{18}H_{16}Br_2$ (Strukturformel ableitbar nach Formel VI oder VII): 5 g in 40 ccm Chloroform gelösten Diindens wurden unter Kühlung in Eis-Kochsalz-Gemisch langsam mit 3.5 g Brom in 30 ccm Chloroform versetzt. Rasche Entfärbung ohne jede Entwicklung von Bromwasserstoff. Beim Eindunsten im Vakuum hinterblieb ein dunkelbraunes, sehr zähes Öl. Man extrahierte mit Äther dunkle, ölige, wenig charakteristische Bestandteile. Als Rückstand hinterblieb das Dibromid, das aus Äther in derben, bei 120 bis 121° schmelzenden Formen auskrystallisiert. Ausbeute 60%.

0.1434 g Sbst.: 0.1378 g AgBr. — $C_{18}H_{16}Br_2$. Ber. Br 40.79. Gef. Br 40.89.

Das Dibromid ist in den meisten Flüssigkeiten löslich: Nach 3-tägigem Stehen mit alkohol. Kaliumacetat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur blieb es unverändert. Dagegen schieden sich mit alkohol. Kalilauge schon nach einigen Minuten Kaliumbromid-Krystalle aus. Nach Verdunsten der Hauptmenge des Alkohols fällte Wasser ein rotviolettes, bromfreies Pulver. Beim Erhitzen im Vakuum spaltete Diinden-dibromid ebenfalls das ganze Brom ab unter Rückbildung des überdestillierenden Diindens, während etwa die Hälfte als sehr hochsiedender Rückstand im Kolben zurückblieb.

Oxydation des Diindens: Eine Eisessig-Lösung von 15 g Diinden wird bei 50° langsam mit der berechneten Menge (ca. 24 g) in Eisessig gelösten Chromtrioxyds versetzt. Man dampft aus der erhaltenen grünen Flüssigkeit die Hauptmenge des Eisessigs im Vakuum ab, schüttelt die mit Wasser verd. Lösung nacheinander mit Benzol und mit Äther aus. Der Ätherextrakt hinterließ beim Verdampfen rotbraune, amorphe, saure Produkte. Der Benzolextrakt gab beim Eindampfen 5 g eines roten, harzigen Rückstandes, der in warmem, 90-proz. Alkohol fast ganz löslich war. Beim Erwärmen dieser Lösung mit je 3 g Semicarbazid-Hydrochlorid und Kaliumacetat entstand ein Niederschlag von 2 g gelbstichigem Semicarbazon, das nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verd. Essigsäure und nach dem Waschen mit Benzol bei $235-237^{\circ}$ unter vorheriger Bräunung schmilzt.

0.1087 g Sbst.: 22.00 ccm N (16° , 742 mm). — $C_{16}H_{11}ON_3$. Ber. N 22.64. Gef. N 22.91.

Das Semicarbazon des β -Hydrindons schmilzt bei $203-205^{\circ}$, das des α -Hydrindons bei 239° (unt. Zers.)³⁷⁾. Das hier gewonnene Semicarbazon ist also das des α -Hydrindons.

Nach 4-stdg. Einwirkung überschüssigen Kaliumpermanganates auf eine kalte wäßrige Aceton-Lösung von 7 g Diinden blieben 5 g unverändert; der übrige Teil erleidet tiefgehende Zersetzung bis zu der reichlich aufgefundenen Oxalsäure.

³⁷⁾ Revis u. Kipping, Soc. 71, 241 [1897].

³⁸⁾ im Kupferschiffchen, mit Kupferoxyd bedeckt, verbrannt.

Reduktion des Diindens. Gewinnung des Dihydro-diindens, $C_{18}H_{18}$.

Die durch Einwirkung von Natrium auf eine siedende alkohol. Diinden-Lösung entstehende Flüssigkeit wird eingedampft und dem Rückstande das Reduktionsprodukt mit Benzol entzogen. Beim Eindampfen der benzolischen Lösung hinterbleibt eine Masse, die, weil vielleicht Diinden enthaltend, noch 2-mal auf gleiche Weise mit Natrium reduziert wurde. Das hierbei gewonnene Dihydro-diinden siedet bei $225-226^{\circ}$ (20 mm) oder $239-241^{\circ}$ (50 mm).

0.1833 g Sbst.³⁸⁾: 0.6198 g CO_2 , 0.1251 g H_2O . — 0.1477 g Sbst.: 0.4978 g CO_2 , 0.1006 g H_2O .

$C_{18}H_{18}$. Ber. C 92.26, H 7.74. Gef. C 92.21, 91.94, H 7.64, 7.62.

Mol.-Gew.-Bestimmung, kryoskopisch in Benzol:

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. ber., $C_{18}H_{18} = 234$.
22.0 g	0.071	0.067	240	
22.0 g	0.179	0.187	217	
22.0 g	0.299	0.307	221	

Das Dihydro-diinden fluoresciert sehr stark blau und erstarrt nicht bei -25° . Seine Löslichkeit ist im wesentlichen der des Diindens ähnlich. Mit konz. Schwefelsäure wird es hellrot, ohne sich zu lösen; beim Erwärmen tritt Dunkelfärbung und Geruch nach schwefliger Säure auf. Das ungesättigte Diinden färbt sich dagegen mit konz. Schwefelsäure tiefer rot und liefert beim Erwärmen ein Harz. Bei der Oxydation, die ähnlich wie beim Diinden, mit Chromtrioxyd in Eisessig-Lösung bei $50-55^{\circ}$ ausgeführt wurde, entstanden aus dem Dihydro-diinden Benzoesäure und indifferente, z. T. harzige Produkte, aus denen nur Spuren eines Semicarbazons gewonnen werden konnten.

Polymerisationen des Diindens: Wenn man Diinden in Benzol-Lösung mit 95-proz. Schwefelsäure schüttelt, tritt ähnlich, aber nicht so stark wie beim Inden, eine Rotfärbung ein; sie verblaßt auf Wasserzusatz und verschwindet bald ganz, während die rote Farbe des Inden-Harzes gegen Wasser beständig ist. Zum Vergleich der beiden Reaktionen wurden 3 g Diinden und 3 g Inden je in 9 ccm Benzol gelöst und bei 16° mit 9 ccm konz. Schwefelsäure in möglichst gleicher Weise unter Schütteln versetzt. In der Diinden-Lösung stieg die Temperatur allmählich auf 20° , nach Zusatz der gesamten 9 ccm auf 21° . In der inden-haltigen Flüssigkeit erreichte sie nach Zugabe der ersten Tropfen Schwefelsäure sofort 50° , sank aber bei weiterem Zusatze ziemlich rasch; die Schwefelsäure wirkte dann also kühlend. Aus dem Diinden erhält man auf solche Weise mehr oder weniger aus Benzol-Lösung mit Alkohol fällbare, schwefelfreie Harze von stark wechselnden Schmelzpunkten ($150-230^{\circ}$). Bei Zusatz von konz. Schwefelsäure unter Kühlung bleibt das Diinden größtenteils unverändert. Beim Einleiten von Bromwasserstoffgas in eine 10-proz. ätherische Inden-Lösung bei Zimmertemperatur bildet sich in geringer Menge ein rotes, bromfreies, in 90-proz. Alkohol unlösliches Öl.

Metainden $(C_9H_8)_{16} - (C_9H_8)_{22}$.

Polymerisation des Indens durch konz. Schwefelsäure: Gibt man konz. Schwefelsäure zu Inden, oder besser umgekehrt Inden zu Schwefelsäure, so umhüllt sich jeder einfallende Tropfen mit einer dicken Schicht von rotem Harz. Die Wärmeentwicklung ist dabei so stark, daß bei ungenügender Kühlung das Inden lokal zum Sieden gerät. In diesem Falle tritt außerdem eine sehr starke Oxydation durch die Schwefelsäure ein, die zur Bildung von schwefliger Säure und von schwarzen teerigen Produkten führt. Bei guter

Kühlung ist der Schwefligsäure-Geruch nur schwach, der Niederschlag fleckig, hell- bis dunkelrot und pulverisierbar. Aus seiner mit Wasser gewaschenen Benzol-Lösung entsteht mit absol. Alkohol eine schwammige Fällung, die bald körnig wird. Nach mehrfach wiederholtem Umfällen erhält man aus der anfangs rötlichen Masse das Metainden als ein weißes, amorphes, geruchloses Pulver.

Zur Analyse wurde ein bei ca. 265° schmelzendes Präparat verwandt.

0.1591 g Sbst.: 0.5143 g CO₂, 0.0964 g H₂O.

(C₉H₈). Ber. C 93.05, H 6.95. Gef. C 92.84, H 6.78.

Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, weniger in Äther und Essigester, sehr schwer in siedendem Alkohol und Eisessig. Die Schmelzpunkte verschiedener Präparate schwanken zwischen 230—280°, die Molekulargewichte in benzolischer Lösung (aus 12 Bestimmungen) zwischen 1850 und 2500 unabhängig von der Konzentration.

Metainden entfärbt weder Brom-Chloroform-, noch Permanganat-Eisessig-Lösung. Es läßt sich ohne starke Veränderung 70 Stdn. auf 200° erhitzen, liefert im geschlossenen Rohr bei 200—220° nach 66 Stdn. ein Harz, in das verhältnismäßig viel Nadeln von Truxen eingebettet sind.

Destillation des Metaindens bei Atmosphärendruck: Bei einer Heizbadtemperatur von ca. 350° entstanden aus 15 g Metainden zunächst ca. 6 g eines bis 190° übergehenden Destillates, aus Inden, eventuell Hydrinden bestehend. Dann mußte mit freier Flamme erhitzt werden, um zwischen 200—310° weitere 6 g rotgelbes, zähes Öl überzutreiben. Aus dieser Fraktion fällte Eisessig einige orange Nadelchen, die sich durch Schmelzpunkt und Löslichkeit als Truxen erwiesen. Die essigsäure Lösung enthielt etwas ungesättigtes Diinden. Im Ansatzrohre des Destillierkölbchens schieden sich grüne, fluoreszierende Krystalle ab, die, aus Eisessig umkrystalliert, bei 205° schmolzen.

Destillation des Metaindens bei 20 mm Druck: Bei einer Heizbadtemperatur von 320—350° destilliert unter geringer Nebelbildung zwischen 90—100° ein gelbliches Inden, zwischen 200—250° ein zähflüssigeres, stärker gelbes Öl über, dem durch siedenden Alkohol Diinden (Schmp. 52—53°) entzogen werden kann. Man erhält aus 10 g Metainden rund 2.5 g Destillat. Der Destillationsrückstand besteht aus Truxen (unlöslich in Benzol) und einem benzol-löslichen, gelben, amorphen, bei etwa 155° schmelzenden Pulver.

0.1253 g Sbst.: 0.4290 g CO₂, 0.0784 g H₂O.

(C₉H₈)_x. Ber. C 93.05, H 6.95. Gef. C 93.39, H 7.00.

Mol.-Gew.-Bestimmung, kryoskopisch in Benzol: Gef. 748, 708, 686. Ber für (C₉H₈)₆ 696.

Polymerisation des Indens durch Aluminium-, Calcium- und Zinkchlorid: Ein Körnchen Aluminiumchlorid färbte sich in unverdünntem Inden oder in seiner Benzol-Lösung an den vorspringenden Punkten der Oberfläche rot bis schwarz, quoll, besonders bei leichtem Erwärmen, auf und verwandelte die wasserhelle Flüssigkeit bald in ein rotes, zähes Harz. Chlorcalcium wirkte ohne starke Farbvertiefung sehr langsam polymerisierend. Über Chlorzink wird Inden allmählich gelb und außerordentlich zähflüssig.

Photopolymerisationen des Indens: In einem flachen Glas-kölbchen hatte sich Inden nach fast einjähriger Sonnenbelichtung unter Stickstoff nur schwach gelblich gefärbt.

n_D^{20} : 1.57523; $n_{(F)}^{20}$ 1.59840; $n_{(F)} - n_c$ 0.02317

Mol.-Gew.-Bestimmung, kryoskopisch in Benzol:

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
22.0 g	0.206 g	0.390	120	$C_9H_8 = 116$.
22.0 g	0.477 g	0.885	123	

Aus 50 g Reaktionsmasse fielen auf Zusatz von 250 ccm Alkohol etwa 4.0 g (8%) weißes Harz aus. Beim Abpressen auf Ton wurde es körnig, begann bei 145° zu sintern und schmolz unscharf bei 160°. Essigester löste in der Siedehitze, beim Abkühlen schied sich ein zähes Harz ab, das nach starkem Kneten und Pressen auf Ton Lösungsmittelreste verlor. Dann war es wieder weiß und körnig, begann bei 200° zu sintern und bei 220° zu schmelzen. Die Ausbeute betrug 1 g.

Mol.-Gew.-Bestimmung, kryoskopisch in Benzol:

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
17.6 g	0.322 g	0.050	1830	$(C_9H_8)_{18} = 1856$.
17.6 g	0.867 g	0.133	1850	

Aus dem Essigester entstand darauf durch Fällen mit Alkohol 1 g eines gelblichen, sandigen Produktes; Schmp. unscharf 170°.

Mol.-Gew.-Bestimmung, kryoskopisch in Benzol:

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
8.8 g	0.316 g	0.200	895	$(C_9H_8)_8 = 928$.
8.8 g	0.560 g	0.360	884	

Dunkel-Polymerisationen bei höheren Temperaturen: Das im zugeschmolzenen Rohre unter Stickstoff erhitzte Inden hatte sich bei 190 bis 200° nach etwa 90 Stdn. in eine rotbraune Masse verwandelt, aus der mit Wasserdampf geringe Mengen unveränderten Indens (aus 50 g nicht mehr als 3—4 ccm) übergetrieben werden konnten. Der nicht flüchtige, kolophonium-ähnliche Anteil ist bis auf einen kleinen Anteil an Truxen (Schmp. bei 330° unter Schwärzung, charakteristische Färbung mit Schwefelsäure und Salpetersäure) sehr leicht löslich in Benzol. Aus dieser Lösung wurden durch fraktionierte Fällung mit Alkohol hellgelbe, amorphe Pulver erhalten, die unscharf bei 80—90°, 120—130°, 150—170°, 190—200° schmolzen und bei weiterem Umfällen ihre Schmelzpunkte immer wieder änderten. Sie bildeten keine Pikrate.

Mol.-Gew.-Bestimmung, kryoskopisch in Benzol:

a) Hellgelbes, amorphes, gesättigtes Polymeres, Schmp. ca. 155°:

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
22.0 g	0.326 g	0.080	928	$(C_9H_8)_8 = 928$.
22.0 g	0.848 g	0.200	965	

b) Hellgelbes, amorphes, gesättigtes Polymeres, Schmp. ca. 220°:

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
8.8 g	0.136 g	0.055	1400	$(C_9H_8)_{12} = 1328$.
8.8 g	0.201 g	0.085	1320	

Wird der Verdampfungsrückstand der obigen Benzol-Lösung fraktioniert mit Petroläther (Sdp. ca. 33°) ausgekocht, so enthalten die Extrakte verschiedenartige, nicht einheitliche Produkte (Schmp. 120—125°, 155°, 190 bis 200°, 200—208°), von denen die niedrigst schmelzenden eine Eisessig-Permanganat-Lösung und eine Brom-Chloroform-Lösung (ca. 1/4 Mol. Brom auf 2 C₉H₈) entfärbten.

Verhalten des Indens gegen Jod in Jodkalium-Lösung: Beim Schütteln mit dieser Lösung verwandelte sich Inden nach 1—2 Stdn. in einen braunen, pulverisierbaren Kuchen, dem das noch anhaftende freie Jod durch kaltes Aceton entzogen wurde. Das rückständige gelbbraune Harz war größtenteils in heißem Aceton löslich. Der aceton-unlösliche weiße Anteil lieferte beim Fällen seiner benzolischen Lösung mit Alkohol schwammige Flocken eines Jod-dodekaindens, das zwischen 200—210° unter Gasentwicklung schmolz.

0.2446 g Subst.: 0.0408 g AgJ⁸⁹⁾. — C₁₀₈H₉₆J. Ber. J 8.36. Gef. J 9.01.

Mol.-Gew.-Bestimmung, kryoskopisch in Benzol:

Lösungsmittel	Substanz	Δ	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
17.6 g	0.221 g	0.042	1495	C ₁₀₈ H ₉₆ J = 1519
17.6 g	0.450 g	0.087	1470	

Das Jod-dodekainden bildet mit Benzol, Chloroform und anderen Flüssigkeiten schwach gelbliche, violett fluoreszierende Lösungen. Beim Kochen mit Benzol bleibt es unverändert. In siedendem Paraffinöl tritt geringe Zersetzung unter Gelbfärbung ein, die beim Abkühlen bestehen bleibt. Ähnlich ist das Ergebnis bei der Belichtung der benzolischen Lösung, die eine gelbe, im Dunkeln beständige Färbung annimmt. Freies Jod ist in allen diesen Fällen nicht nachzuweisen.

Sonnenbestrahlung des Indens in Gegenwart von Jod: 1. 1 g Inden in 50-proz. benzolischer oder ätherischer Lösung, versetzt mit 2.5 g Jod in dem entsprechenden Lösungsmittel: Erwärmung, Abscheidung von viel dunklem, zähem Harz. 2. 5 g Inden in 25-proz. benzolischer Lösung, dazu 0.5 g in Benzol gelöstes Jod unter Kohlendioxyd: ganz wenig dunkles Harz; die Lösung enthält nach 3 Tagen noch freies Jod. Alkohol fällt aus der von freiem Jod und überschüssigem Benzol befreiten Lösung viel braunes, sehr zähes Harz von nur geringer Löslichkeit in Aceton; es ist jod-haltig und vielleicht dem Jod-dodekainden ähnlich. 3. Zwei 50-proz. benzolische Lösungen von je 15 g Inden wurden mit je 0.1 g Jod unter Stickstoff in ein Glas und in ein Uviolglasrohr eingeschmolzen. Nach etwa einjähriger Belichtung befanden sich geringe Mengen krystallinischer Abscheidungen in beiden Röhren. Die noch Jod enthaltenden Filtrate gaben (nach dessen Entfernung) mit Alkohol schwache, braune, amorphe Fällungen; Schmp. ca. 200°. Die dunkelbraunen, mit Benzol gewaschenen Krystalle, insgesamt 0.2 g, wiesen viel Jod auf. In Benzol, Äther, Essigester schwer, in Alkohol leichter löslich, aber nicht daraus umkrystallisierbar. Nach einigen Stunden färben sich die anfänglich gelben Lösungen rot oder rotviolett durch das aus dem Jodid gebildete freie Jod. Niedrigsiedender Petroläther färbt sich bei gelindem Erwärmen mit dem Jodid sofort rotviolett. Dieses Verhalten läßt vermuten, daß in dem krystallisierten Körper ein Inden-dijodid vorlag. Es konnte nicht wieder hergestellt werden.

⁸⁹⁾ nach der Methode von Baubigny u. Chavanne; vergl. Emde, Ch. Z. 35, 450 [1911].