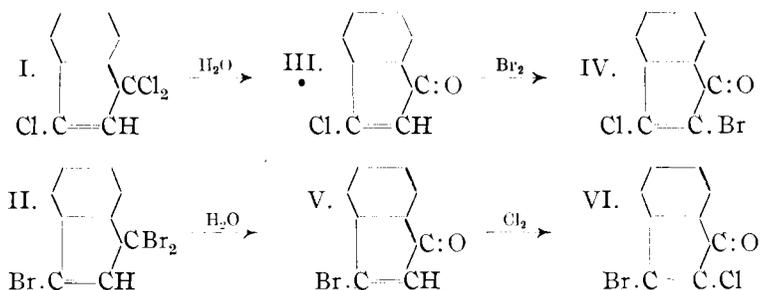


373. Fritz Straus, Ruth Kühnel und Ruth Haensel: Umsetzungen der 1.1.3-Trihalogen-indene (IV. Mitteil.¹⁾ über den Ersatz stark positiven Wasserstoffs durch Halogen).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Breslau.]
(Eingegangen am 3. November 1933.)

1.1.3-Trichlor- und 1.1.3-Tribrom-inden (I bzw. II), die durch den von uns beobachteten Umsatz des Kohlenwasserstoffs mit Hypohalogeniten leicht zugänglich geworden sind²⁾, bilden einen bequemen Zugang zu den Halogen-indonen und haben endlich einen Weg zum 1.1'-Diindenylen geöffnet.

Ihr Halogen ist an und für sich nicht sehr beweglich: aus dem Bromid war z.B. mit 2¹/₂-proz. Methylat in 6 Stdn. nur die 0.5 Atomen, in 24 Stdn. die 1 Atom entsprechende Menge Halogen ausgetreten, und auch der Umsatz mit Jodwasserstoff in Eisessig nach der für die Bestimmung des positiven Halogens der Brom-malonsäuren empfohlenen Methode³⁾ war sehr langsam und entsprach erst nach 8 Stdn. dem Umsatz eines Atoms. Die Hydrolyse zu den 3-Halogen-indonen ist aber durch längeres Kochen mit wäßrigem Aceton⁴⁾ recht glatt durchzuführen; wir haben so auch das noch unbekannte 3-Chlor-indon erhalten. Der in der Brom-Reihe bekannte leichte Ersatz des Wasserstoffs in Stellung 2 durch Halogen⁵⁾ läßt sich verallgemeinern und führt weiter zu den 2.3-Dihalogen-indonen⁶⁾; aus 3-Chlor-indon und Brom, bzw. 3-Brom-indon und Chlor entstehen dabei die beiden isomeren Chlor-brom-indone IV und VI, von denen das letztere bereits auf anderem Wege erhalten wurde⁷⁾.



Da die 3-Stellung des Halogens im Brom-indon gesichert ist, beweist seine Bildung auf diesem Wege gleichzeitig die den Trihalogen-indenen bisher zugeleitete Formel.

Mit Jodnatrium in Aceton-Lösung verliert 1.1.3-Tribrom-inden (II) die beiden Halogenatome am Kohlenstoff 1, ohne daß ein Zwischenprodukt

¹⁾ III. Mitteil. s. S. 1834 dieses Heftes.

²⁾ B. **63**, 1870 [1930]. — Das Chlor-Derivat ist vor kurzem auf einem sehr wenig ergiebigen Wege auch von Hunter u. Jackman erhalten worden; s. Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 2568 [1933].

³⁾ Backes, West u. Whiteley, Journ. chem. Soc. London **119**, 359 [1921].

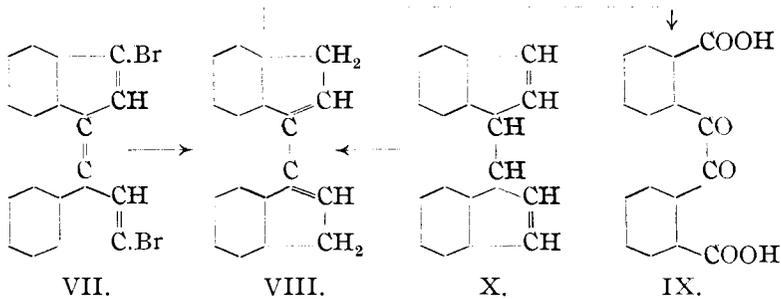
⁴⁾ Über Komplikationen, die in Methylalkohol auftreten, s. d. Versuchs-Teil.

⁵⁾ Schlossberger, B. **33**, 2425 [1900].

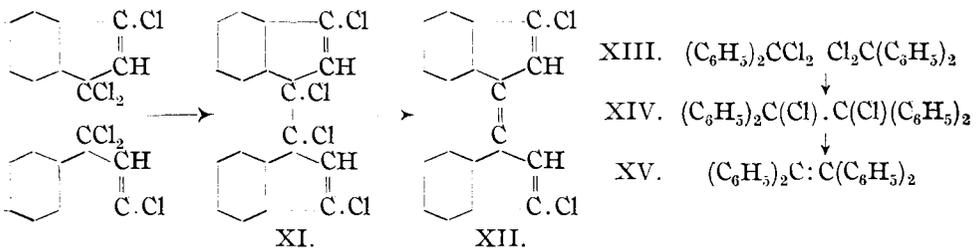
⁶⁾ Zincke, B. **20**, 1265 u. 2053 [1887]; Roser u. Haselhoff, A. **247**, 138 [1888].

⁷⁾ Roser u. Haselhoff, a. a. O., S. 148.

zu fassen wäre. Unter Jod-Abscheidung treten die beiden Reste zum 3,3'-Dibrom-1,1'-diindenylen (VII) zusammen. Seine Konstitution ergibt sich aus den folgenden Beziehungen; sowohl nach der eleganten Methode von Kuhn und Winterstein⁸⁾ mit Zinkstaub in Pyridin (+ Eisessig), als auch beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub nimmt es zwei Wasserstoffatome in 1,6-Stellung auf; gleichzeitig wird das an den gleichen Kohlenstoffatomen haftende Brom durch Wasserstoff ersetzt. Es entsteht 3,3'-Diindenylen (VIII), das weiter zu Benzil-*o, o'*-dicarbonsäure (IX) abgebaut werden kann. Das gleiche 3,3'-Diindenylen bildet sich aber überraschend leicht, als das besser durchkonjugierte Isomere, durch Umlagerung mit Alkali aus 1,1'-Diindenylen (X), das Courtot⁹⁾ durch Kupplung von 1-Jodinden mit Indenyl-1-magnesiumbromid erhalten hat.



Bei dem Chlor-Derivat verläuft diese Reaktion viel weniger glatt; es ist zunächst überraschend, wie stark der Wechsel des Halogens die Geschwindigkeit herabdrückt. Während für den quantitativen Umsatz des Bromids 15 Min. langes Kochen genügt, hat⁸⁾ das Chlorid auch nach 48 Stdn. noch nicht ganz ausreagiert und dem gebildeten 3,3'-Dichlor-diindenylen (XII) bleiben erhebliche Mengen 1,1'.3,3'-Tetrachlor-1,1'-diindenylen (XI) beigemischt, von denen es nur durch recht mühsame Krystallisation getrennt werden kann. Chlorid XI ist Zwischenprodukt auf dem Wege zum Diinde-



nylen und stellt einen Typus dar, der auch bei ähnlich gearteten Verkettungen, wie z. B. dem Übergang XIII \rightarrow XV¹⁰⁾, zu fassen ist, wenn von den Chloriden und nicht von den Bromiden ausgegangen wird. Bei dem Indenyl-Derivat

⁸⁾ B. 65, 646, 1737 [1932].

⁹⁾ Ann. Chim. [10] 4, 79 [1915].

¹⁰⁾ Schmidlin u. Escher, B. 43, 1153 [1910]; J. F. Norris u. Mitarbeiter, ebenda S. 2940.

ist aber der Widerstand auffallend, den das einmal gebildete Chlorid dem weiteren Halogen-Entzug entgegensetzt, trotzdem die Entstehung der durchlaufend konjugierten Kette die Abstoßung des Halogens begünstigen sollte. Es bleibt bei 24-stdg. Kochen mit Jodnatrium in Aceton praktisch unverändert, reagiert auch mit molekularem Silber oder Kupferbronze in indifferenten Lösungsmitteln nur sehr unglatt, und kann einigermaßen sicher nur durch eine sehr vorsichtig abgestimmte Behandlung mit Zinkwolle und Eisessig entchlort werden, bei der das Indenylen aber nur Durchgangsstufe einer tiefer greifenden Hydrierung ist und wohl nur dadurch teilweise abgefangen wird, weil es sich — ein sehr charakteristisches Bild — als festhaftender Überzug unmittelbar auf der Metall-Oberfläche abscheidet. Mit dieser Methode erfolgt auch, allerdings wenig zufriedenstellend in der Ausbeute, ein unmittelbarer Übergang des Trichlor-indens in das Diindenylen XII, während die übliche Umsetzung mit Metallen, die an dem Übergang XIII → XV sehr eingehend studiert worden ist, nicht brauchbar ist, jedenfalls nur ganz untergeordnet nach der gewünschten Richtung verläuft¹¹⁾. Die Verfestigung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung durch den Schluß des ungesättigten 5-Rings, auf die früher¹²⁾ schon aufmerksam gemacht worden ist, zeigt sich besonders in der Indifferenz des Trichlorids gegen das sonst so umsetzungs-freudige Quecksilber. Jedenfalls bleibt das 3.3'-Dichlor-diindenylen aus diesen Gründen schwer zugänglich.

Die beiden 3.3'-Dihalogen-indenylene bilden prachtvolle, der Chromsäure ähnelnde Krystalle; sie sind schwer löslich und schmelzen sehr hoch unter Zersetzung. Die Formel sieht zwei Raum-Isomere vor; wir sind auf eine zweite, leichter lösliche und niedriger schmelzende Form nur bei dem Chlor-Derivat gestoßen; sie lagert sich beim Schmelzpunkt in das höher schmelzende Isomere um, so daß die normal auftretenden Formen wohl als *trans*-Formen anzusprechen sind. Halogen wird unter Bildung von Tetrahalogeniden addiert; welche der Äthylen-Bindungen dabei abgesättigt werden, und ob nach der Annahme von Bergmann und Christiani¹³⁾ die typische Fulven-Doppelbindung unbeteiligt bleibt, ist nicht geklärt. Dagegen sind keine Beobachtungen gemacht worden, die auf Neigung zur Autoxydation oder auf Licht-Empfindlichkeit hindeuten. Es muß aber vorerst dahingestellt bleiben, ob dieses Verhalten auch dem Kohlenwasserstoff selbst zukommt, und ob sich nicht auch hier die stabilisierende Wirkung der Halogen-Substitution auswirkt, die für den doppelt ungesättigten 5-Ring so charakteristisch ist. Da ein Ersatz des Halogens der Dihalogen-diindenylene durch Wasserstoff ohne gleichzeitige weitergehende Hydrierung nicht durchführbar ist, muß die Darstellung des 1.1'-Diindenylens auf Umwegen versucht werden, deren Gangbarkeit zur Zeit geprüft wird.

Die Lösungen der beiden Dihalogen-diindenylene sind tiefgelb. Die Absorptionskurve des Dibrom-Derivats findet sich in Figur 1, zusammen mit der des Di-biphenylen-äthens, des Indens und der Trihalogen-

¹¹⁾ Aus dem Tribrom-inden gelingt die Darstellung des zugehörigen Indenylens durch Kochen mit molekularem Silber in Benzol; die Ausbeute bleibt aber gegenüber der mit Jodnatrium erzielten erheblich zurück.

¹²⁾ F. Straus, A. **393**, 267 [1912]; Journ. prakt. Chem. [2] **103**, 24 [1921].

¹³⁾ B. **63**, 2559 [1930].

indene. Die bei ungefähr 250 $m\mu$ auftretende Bande darf wohl dem ungesättigten 5-Ring zugeteilt werden, da sie an gleicher Stelle auch beim Cyclopentadien und seinen Halogen-Substitutionsprodukten wiederkehrt¹⁴⁾;

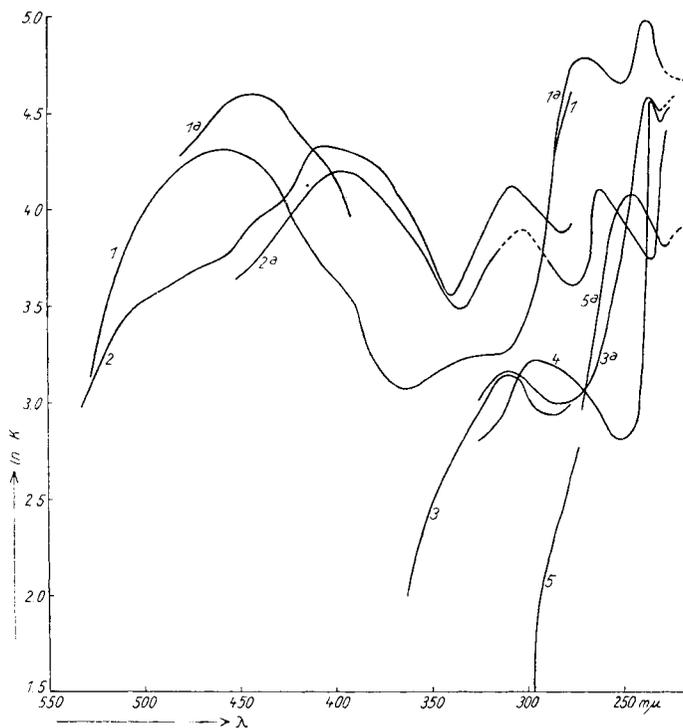


Fig. 1.

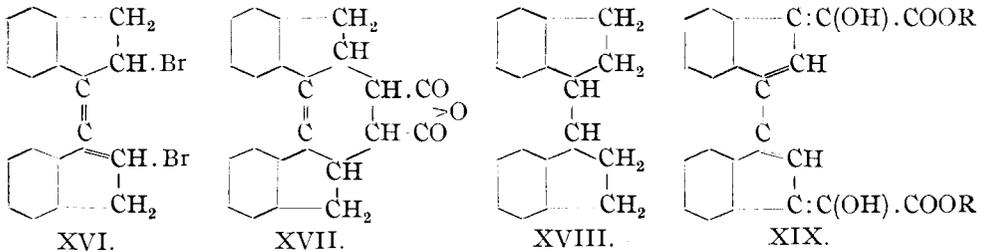
1. Di-biphenyl-äthen in Benzol. — 1a. dsgl. in Hexan. — 2. 3,3'-Dibrom-1,1'-diindenylen (VII) in Benzol. — 2a. dsgl. in Hexan. — 3. 1,1,3-Tribrom-inden (II) in Benzol. — 3a. dsgl. in Hexan. — 4. 1,1,3-Trichlor-inden (I) in Hexan. — 5. Inden in Benzol. — 5a. dsgl. in Hexan.

bei dem beiderseitig anellierte 5-Ring des Fluoren-Derivats erscheint sie aufgespalten. Die stark ausgeprägte Bande im sichtbaren Gebiet gehört der Fulven-Doppelbindung zu; sie ist im gleichen Gebiet und in ähnlicher Gestalt inzwischen auch an einem analog gebauten Abkömmling des Cyclopentadiens festgestellt worden. Inwieweit die Verschiebung der Hauptbanden bei dem Diindenyl-Derivat mit der Brom-Substitution zusammenhängt, kann nur die Untersuchung des Diindenyls entscheiden. Die Messungen sind von Hrn. Prof. Samuel ausgeführt¹⁵⁾, dem wir dafür aufrichtig zu danken haben.

¹⁴⁾ Darüber wird demnächst berichtet werden.

¹⁵⁾ Über die Methode vergl. Ztschr. Physik **70**, 43 [1931]; als Lichtquelle diente das ultraviolette Wasserstoff-Spektrum, für das sichtbare Gebiet eine gas-gefüllte Glühlampe.

Das merkwürdigste der Diindenyl-Derivate, auf das wir stießen, ist unzweifelhaft das 3,3'-Diindenyl (VIII). Im Gegensatz zu dem farblosen, beständigen 1,1-Isomeren (X) sind seine derben Krystalle orange-gelb und seine Lösungen am Licht schnell autoxydabel. Das farblose Peroxyd ist noch nicht näher untersucht. Diese zunächst ganz unerwartete energetische Unausgeglichenheit seines Lückenbindungs-Systems wird einigermaßen verständlich, wenn man sie zum Verhalten des 2,3-Diphenyl-butadiens, $\text{CH}_2:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5):\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5):\text{CH}_2$, in Beziehung bringt, das eine ähnliche Anordnung enthält und sich durch sehr geringe Stabilität¹⁶⁾ von seinem so überaus beständigen 1,4-Isomeren unterscheidet. Es läßt sich aber auch eine Analogie herstellen mit den ω,ω' -Dihydro-Derivaten der Diphenyl-polyene, insbesondere dem 1,4-Dibenzyl-butadien, die ebenfalls autoxydabel sind¹⁷⁾. Der Kohlenwasserstoff addiert momentan Brom zu einem sehr charakteristischen, schwer löslichen Dibromid, von dem noch eine zweite, leichter lösliche Form beobachtet wurde, und aus dem er leicht wieder regeneriert werden kann. Die weitere Brom-Aufnahme erfolgt aber schwer und nicht glatt, und ein öfters isoliertes Tetrabromid ist nicht immer wieder erhalten worden. Die beiden Dibromide sind hell-citronengelb gefärbt. Die Stellung der Bromatome liegt nicht fest; ihre Farbigkeit bleibt aber selbst unter Annahme einer 1,4-Addition, die zu Formel XVI führen würde, nicht recht verständlich. Der Nachweis des konjugierten Systems mit Maleinsäure-anhydrid gelingt leicht. Das Hauptprodukt, vermut-



lich XVII, begleiten zwei Nebenprodukte von gleicher Zusammensetzung; davon ist das eine farblos und wohl das raum-isomere Anhydrid. Das andere, nur in geringer Menge isolierbare, ist gelb gefärbt und vielleicht aus einer Addition unter Verschiebung von Wasserstoff¹⁸⁾ hervorgegangen. Katalytische Hydrierung des Kohlenwasserstoffs führte zu einem nicht krystallisierenden, schlecht charakterisierten Tetrahydro-Derivat, in dem das 1,1'-Dihydrindenyl (XVIII) vorliegen sollte.

Trotz der geschilderten Sonderheiten ist die dem Inden eigene Kondensationsfähigkeit der Methylengruppe in dem 3,3'-Diindenyl beiderseitig erhalten geblieben. Wir haben ursprünglich dazu das energisch kondensierende Kaliummethylat¹⁹⁾ für notwendig erachtet, uns aber überzeugt, daß die übliche Methode mit Natriummethylat in Alkohol vollkommen ausreicht. Die Reaktion ist bisjetzt mit Oxalester (XIX), Benzaldehyd

¹⁶⁾ A. 391, 150 [1912]; Journ. Amer. chem. Soc. 39, 291 [1917].

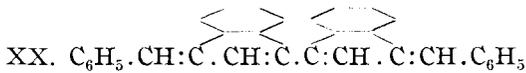
¹⁷⁾ Kuhn u. Winterstein, Helv. chim. Acta 11, 125, 131 [1927].

¹⁸⁾ Diels u. Alder, A. 486, 211 [1931].

¹⁹⁾ W. Wislicenus u. Waldmüller, B. 41, 3334 [1908].

(XX), Zimtaldehyd (XXI) und Anisaldehyd durchgeführt worden; mit Phenyl-pentadienal ist sie einstweilen noch nicht geglückt. Einseitige Kondensation wurde dabei nie beobachtet. Man kann ferner identische Kondensationsprodukte auch ausgehend von 1.1'-Diindenyl (X) erhalten, da Alkali es ja in das 3.3'-Isomere umlagert.

Die Kohlenwasserstoffe XX und XXI enthalten die Kohlenstoff-Kette der Diphenyl-polyene; nur ist bei ihnen die gleichmäßige Durchkonjugierung der Strepto-vinyl-en-kette durch die seitliche Angliederung der beiden Phenylkerne eigenartig gestört. Sie sind daher mit der Einstellung auf die Folge dieser Störung zu betrachten, und das Interesse, das sie bieten, ergibt sich aus diesem Vergleich. Wir möchten das auch in der Nomenklatur zum Ausdruck bringen, die ja eine weitere, durchaus mögliche Ketten-Verlängerung mit erfassen muß, und sie als 1.8-Diphenyl-2.4,5,7-diphenylen-oktateetraen bzw. 1.12-Diphenyl-4.6,7,9-diphenylen-dodekahexaen bezeichnen.



Der Vergleich ergibt folgendes Bild: Die chemische Beständigkeit ist ebenfalls groß. Die Kohlenwasserstoffe schmelzen bei 217⁰ bzw. 251⁰, also um rund 15⁰ tiefer als die korrespondierenden Diphenyl-polyene mit der gleichen Anzahl Vinylgruppen²⁰⁾, und anscheinend nicht ohne Zersetzung. Sie sind, in ausgesprochenem Gegensatz zum 3.3'-Diindenyl, nicht autoxydabel; wir haben uns an einer Benzol-Lösung des Dibenzyliden-Derivats überzeugt, daß auch bei Belichtung mit einer starken Bogenlampe reiner Sauerstoff nicht aufgenommen wird. Ihre Löslichkeit ist um ein Vielfaches größer²¹⁾. Raum-isomere Formen sind bis jetzt nicht in Erscheinung getreten. Vor allem fällt bei beiden Kohlenwasserstoffen eine ausgesprochen geringere Neigung zur Bildung von Molekülverbindungen auf, die in der Diphenyl-polyen-Reihe in so großer Mannigfaltigkeit dargestellt, bzw. durch die mit ihrer Bildung verbundenen Färbungen nachgewiesen, worden sind²²⁾.

Verbindungen mit Pikrinsäure und Trinitro-benzol waren nicht zu erhalten. Schmelzendes Antimontrichlorid löste beide Kohlenwasserstoffe mit grüner Farbe. Nur das Hexaen XXI gab mit Überschlorsäure in Essigsäure-anhydrid, nicht schon in Eisessig, eine grüne Lösung und mit Zinntetrachlorid in Chloroform ein grünes, unlösliches Produkt. Dagegen lösen Thionylchlorid, Arsentrichlorid, Trichlor-essigsäure, Chinon und Chloranil wieder beide Kohlenwasserstoffe ohne charakteristische Färbungen, und auch in Berührung mit Brom-Dampf oder Jod ist das Auftreten tieffarbiger Molekülverbindungen, wie sie bei den Diphenyl-polyenen mit vier und mehr Doppelbindungen entstehen, nicht zu beobachten.

Die Körperfarbe ist durch die angegliederten Kerne vertieft, und zwar entspricht deren Farbwert ungefähr der Verlängerung der offenen Kette um zwei Doppelbindungen. Der Kohlenwasserstoff XX bildet prächtige,

²⁰⁾ Kuhn u. Winterstein, *Helv. chim. Acta* **11**, 98 [1927].

²¹⁾ ebenda S. 101.

²²⁾ ebenda S. 130 u. 144; ferner *Helv. chim. Acta* **12**, 505 [1929], **13**, 9 [1930].

dunkelbraunorangefarbige Nadeln mit starkem Oberflächenglanz, deren Strich gelborange ist, erreicht also etwa das Hexaen der Diphenyl-Reihe, Kohlenwasserstoff XXI kristallisiert in hellblutroten Nadelchen mit rot-oranger Strich. Die gleiche Vertiefung gilt für die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure; sie ist bei XX blau, bei XXI grün. Eine genauere Fixierung etwa durch den Schwerpunkt ausgeprägter Banden, nach dem Beispiel von Kuhn und Winterstein, ist hier bei qualitativer Betrachtung²³⁾ nicht möglich, weil die Lösungen nur Grenzabsorption gegen beide Enden des Spektrums und keine beiderseitig begrenzten Banden zeigen, wie sie z. B. unter gleichen Bedingungen beim Diphenyl-tetradekaheptaen sehr schön zu beobachten waren.

Am ausgesprochensten tritt der Unterschied beider Reihen als bedingt durch eine Störung der Konjugation in den Absorptionskurven in Erscheinung, für deren Aufnahme wir den HHrn. R. Kuhn und K. W. Hausser zu Dank verpflichtet sind (s. Fig. 2). Nach der uns freundlichst

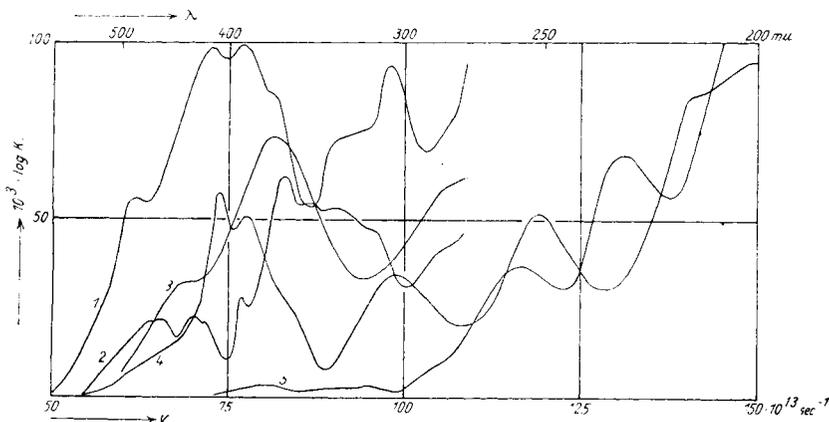


Fig. 2.

1. 1.12-Diphenyl-4,6,7,9-diphenylen-dodekahexaen (XXI) in Benzol. — 2. 3,3'-Diindenylyl + Oxalester (XIX) in Benzol. — 3. 1.8-Diphenyl-2,4,5,7-diphenylen-oktatetraen (XX) in Benzol. — 4. 3,3'-Dibrom-1,1'-diindenylyl (VII) in Hexan. — 5. 3,3'-Diindenylyl (VIII) in Hexan.

übermittelten Beurteilung durch Hrn. R. Kuhn sind die Absorptionsspektren der neuen Verbindungen von denen der Diphenyl-polyene außerordentlich verschieden, insbesondere in der Aufspaltung der Hauptbanden; diese tritt erwartungsgemäß bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs noch viel schöner hervor. Die Ursache ist in einer Störung der inneren Schwingungen der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome durch den Anbau der Ringe zu vermuten.

Beschreibung der Versuche.

3-Brom-indon (V) (Haensel).

5 g 1.1.3-Tribrom-inden werden mit 120 ccm wäßrigem Aceton (1:1) 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung ist jetzt gelborange,

²³⁾ Gitter-Handspektroskop der Firma Zeiss.

bis auf wenige Flocken klar und riecht stechend und chinon-artig. Die Aufarbeitung ist wegen der großen Empfindlichkeit des Indons gegen Licht und Luft möglichst rasch durchzuführen. Man gießt in Wasser, nimmt in Äther auf, schüttelt 30 Min. mit Chlorcalcium und bringt bei 30° im Vakuum zur Trockne. Der dunkelgelbe, krystalline Rückstand wird in viel Petroläther (Sdp. 30—50°) aufgenommen, von etwas ungelöster Schmiere dekantiert, kalt mit Tierkohle kurz geschüttelt — die Lösung wird hell citronengelb — und im Vakuum bei Zimmer-Temperatur bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. In Kältemischung krystallisiert das Indon jetzt in feinen, gelben Nadeln, die rein sind. Ausbeute: 83 %. Schmp. 57.5—58° (im offenen Becherglas unter dauerndem Rühren)²⁴). Die Schwefelsäure-Reaktion ist tiefviolett, nach kurzem Stehen rot.

38.01 mg Sbst.: 71.97 mg CO₂, 8.5 mg H₂O. — 0.1000 g Sbst.: 0.0894 g AgBr.

C₉H₅OBr. Ber. C 51.64, H 2.44, Br 38.28.

Gef. „ 51.64, „ 2.50, „ 38.05.

Das zur Identifizierung dargestellte 3-Anilino-indon²⁵) bildete bronze-glänzende Blättchen. Schmp. 205—206° unt. Zers. Ber. N 6.33. Gef. N 6.47.

Überführung in 2,3-Dibrom-indon: 0.5 g in 10 ccm Eisessig, dazu 0.15 ccm (= 1 Mol) Brom in 5 ccm Eisessig. Die Brom-Farbe verschwand langsam. Nach 12 Stdn. wurde mit Wasser gefällt und der gelbe Niederschlag aus Alkohol krystallisiert. Lange, goldgelbe Nadeln, die stechend chinon-artig riechen. Schmp. 123°. Schwefelsäure-Reaktion: wenig charakteristisches, beständiges Rotbraun. Ausbeute fast quantitativ.

C₉H₄OBr₂. Ber. Br 55.55. Gef. Br 55.43.

Überführung in 2-Chlor-3-brom-indon (VI): Man versetzt in Eisessig mit der für 1 Mol. berechneten Menge einer titrierten Chlor-Eisessig-Lösung und arbeitet nach einigen Stunden, wie voranstehend beschrieben, auf. Feine, seidige, goldgelbe Nadeln aus Methylalkohol; Schmp. 98°. Ausbeute an umkrystallisiertem Produkt: 80% d. Th. Schwefelsäure-Reaktion rot-braun.

34.95 mg Sbst.: 47.37 mg AgCl + AgBr.

C₉H₄OClBr. Ber. Cl + Br 47.23. Gef. Cl + Br 47.45.

3-Chlor-indon (III) (Haensel).

Man behandelt 1,1,3-Trichlor-inden nach der für die Darstellung des Brom-indons gegebenen Vorschrift. Das Chlor-Derivat scheint etwas beständiger zu sein. Gelbe, feine Nadeln. Schmp. 57—57.5°. Ausbeute 90% d. Th. Farbe der Lösung in konz. Schwefelsäure wie die des Brom-Derivats. Mit Anilin in Alkohol entsteht das gleiche 3-Anilino-indon.

35.57 mg Sbst.: 85.60 mg CO₂, 9.8 mg H₂O. — 0.1199 g Sbst.: 0.1033 g AgCl.

C₉H₅OCl. Ber. C 65.60, H 3.04, Cl 21.51.

Gef. „ 65.63, „ 3.08, „ 21.32.

Überführung in 2,3-Dichlor-indon²⁶) mit der berechneten Menge Chlor in Eisessig. Goldgelbe Nadeln aus Methylalkohol; Schmp. 89°.

C₉H₄OCl₂. Ber. Cl 35.68. Gef. Cl 35.89.

²⁴) Den von Schloßberger (a. a. O.) angegebenen höheren Schmp. von 64° konnten wir nie beobachten, trotzdem unsere Präparate nach der Analyse wesentlich reiner gewesen sein müssen.

²⁵) B. 33, 2427 [1900].

²⁶) Roser u. Haselhoff, a. a. O.

Überführung in 2-Brom-3-chlor-indon (IV)²⁶⁾ mit der berechneten Menge Brom in Eisessig. Die Brom-Farbe verschwindet momentan. Goldgelbe Nadeln aus Methylalkohol; Schmp. 111–112°. Die Gemische der beiden isomeren Chlor-brom-indone zeigen keine Depression des Schmelzpunktes.

C_9H_4OClBr . Ber. Cl + Br 47.23. Gef. Cl + Br 47.43.

Werden die beiden Trihalogen-indene 24 Stdn. mit Methylalkohol gekocht, so krystallisieren prachtvolle, tiefdunkelrote Nadeln, die bei 210° schmelzen. Sie enthielten Methoxyl, aber auch schwankend einige Procente Halogen, sind sichtlich nicht einheitlich und waren trotz vieler darauf verwandter Mühe nicht rein zu erhalten. Ähnlich aussehende, davon aber sicher verschiedene und gleichfalls hochschmelzende Körper entstehen, wenn man die Hydrolyse der Trihalogen-indene durch Kochen mit 50-proz. Methylalkohol vornimmt. Der Chlor- bzw. Brom-Gehalt gehört zu ihrem Molekül, das auch noch Sauerstoff enthält, aber nicht als Methoxyl. Sie sind nicht aufgeklärt. Da sie unter ähnlichen Bedingungen auch aus den Halogen-indonen gebildet werden, dürften diese bei ihrer Entstehung als Zwischenprodukte eine Rolle spielen.

3.3'-Dibrom-1.1'-diindenylen (VII) (Kühnel).

a) Mit Jodnatrium in Aceton: 50 g 1.1.3-Tribrom-inden werden in Aceton heiß gelöst und mit 350 ccm einer 15-proz. Lösung von Jodnatrium in Aceton²⁷⁾ 15 Min. gekocht. Die Jod-Abscheidung setzt sofort ein und ist quantitativ (Gef. durch Titration der Lauge: 35.72 g, statt ber. 36 g). Man läßt erkalten, bringt das ausgeschiedene Natriumbromid durch Wasser-Zusatz in Lösung, saugt ab, wäscht mit verd. Aceton, dann gut mit Wasser und krystallisiert aus viel Benzol (80 ccm/1 g), vorteilhaft in Anteilen und unter Wiederbenutzung der Mutterlauge, um. Ausbeute: 90% d. Th. an umkrystallisiertem Produkt. Nebenprodukte wurden nicht beobachtet. Prachtvolle, lange, granatrote Nadeln. Schmp.: färbt sich von etwa 300° ab zunehmend dunkel, ist aber bis 400° ungeschmolzen. Ziemlich schwer löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, auch in der Wärme; Löslichkeit in kaltem Benzol etwa 0.1%. Konz. Schwefelsäure löst schwer mit rotstichig-gelber Farbe und grüner Fluorescenz; Absorptionsgrenzen der Lösung ab 670 und sehr scharf ab 485 μ .

30.77 mg Sbst.: 63.11 mg CO_2 , 7.5 mg H_2O . — 0.1115 g Sbst.: 0.1087 g AgBr.

$C_{18}H_{10}Br_2$. Ber. C 55.97, H 2.62, Br 41.41.

Gef. „ 55.94, „ 2.73, „ 41.49.

Geringe Mengen Diindenylen (etwa 5% d. Th.) entstanden auch bei 36-stdg. Kochen von Tribrom-inden mit reinem Aceton; der Rest war unverändert.

b) Mit Silber: 5 g wurden in 25 ccm Benzol mit 5 g molekularem Silber 15 Min. gekocht. Die Lösung färbte sich rasch tief dunkelrot; sie wurde heiß abgesaugt, mit Auskochungen des Silber-Rückstands vereinigt und schied, hinreichend konzentriert, 1.1 g = 40% d. Th. der roten Nadeln des Indenylen ab.

Tetrabromid: 2 g fein gepulvertes Diindenylen waren nach 10-stdg. Schütteln mit 0.58 ccm Brom (= > 2 Mole) in 60 ccm Tetrachlorkohlenstoff in ein hellgelbes, feinkrystallines Pulver verwandelt; eine weitere, kleine Menge ist aus dem Rückstand der Mutterlauge durch Anreiben mit

²⁷⁾ B. 43, 1528 [1910].

Äther zu gewinnen. Gelblichweiße, blau irisierende, stark glänzende Prismen aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther (1:1). Schmp. 179° unt. Zers. (allmähliches Dunkelwerden ab 145°). Ausbeute: 75% d. Th.

$C_{18}H_{10}Br_6$. Ber. C 30.60, H 1.42, Br 67.98. Gef. C 30.79, H 1.38, Br 68.21.

Beim Zusammenbringen von 1.5 g in 100 ccm Aceton mit 10 g Zinkwolle färbte sich die Lösung auf Zugabe von 30 Tropfen Eisessig unter schwachem Erwärmen orange. Nach dem Erkalten war in fast quantitativer Ausbeute 3.3'-Diindanyl (VIII) entstanden. Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther: 129.5–130.5° (Mischprobe). Die Reaktion ging also, gegensätzlich zur Chlor-Reihe (s. später), über die Abspaltung des addierten Halogens hinaus.

Umsetzung von 1.1.3-Trichlor-inden mit Jodnatrium (Haensel).

a) 3.3'-Dichlor-1.1'-diindanyl (XII).

20 g Trichlor-inden werden in heißem Aceton gelöst und mit 200 ccm Jodnatrium in Aceton (15-proz. Lösung) 48 Stdn. gekocht. Der gebildete Niederschlag wird nach dem Erkalten abgesaugt und mit Wasser von Kochsalz befreit; er besteht überwiegend aus dem Diindanyl. Man wäscht nach dem Trocknen mit wenig kaltem Äther und krystallisiert aus Benzol unt. Äther und Benzol-Mutterlauge gehen nach b). Ausbeute: 15–16% d. Th. Prachtvolle, scharlachrote Nadeln, etwas leichter löslich als das Brom-Derivat. Schmp. 231.5–232.5° unt. Zers.; ab 185° tritt zunehmende Dunkelfärbung ein.

36.09 mg Sbst.: 96.02 mg CO_2 , 10.3 mg H_2O . — 0.1161 g Sbst.: 0.1119 g $AgCl$. — 0.2341 g Sbst. in 17.6 g Benzol: $\Delta = +0.121^\circ$.

$C_{18}H_{10}Cl_2$. Ber. C 72.73, H 3.37, Cl 23.91, Molgew. 297.

Gef. „ 72.56, „ 3.19, „ 23.85, „ 285.

Tetrachlorid: 1 g wird mit 35 ccm Tetrachlorkohlenstoff, der die für 2 Mole berechnete Chlor-Menge enthält, geschüttelt. Nach 4 Stdn. ist alles hellgelb gelöst. Man läßt noch 12 Stdn. stehen und bringt im Vakuum zur Trockne; der zunächst ölige Rückstand krystallisierte beim Anreiben mit Äther. Weiße, glitzernde, 4-eckige Prismen aus Essigester. Die Lösungen färben sich bei längerem Stehen gelblich. Schmp. 209–211° unt. Zers.; allmählich Dunkelfärbung schon ab 155°.

$C_{18}H_{10}Cl_4$. Ber. C 49.50, H 2.18, Cl 48.15. Gef. C 49.55, H 2.04, Cl 48.25.

Die Addition verläuft nicht glatt; der Äther entzog dem Rohprodukt sehr uneinheitliche Krystallite, die mühselig zu trennen waren. Einigermaßen rein ließen sich wenige Procente gelblicher Nadelchen, Zers.-Pkt. 160–162°, fassen, deren Zusammensetzung auf begleitende Substitution deutete ($C_{18}H_9Cl_7$. Ber. Cl 52.49. Gef. Cl 51.72).

Wurde das Tetrachlorid in Aceton mit Zinkwolle unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure in der Kälte umgesetzt, so krystallisierten aus der sich rasch rotgelb färbenden Lösung die roten Nadeln des 3.3'-Diindanyls (85% d. Th.). Schmp. 232.5° unt. Zers. (Mischprobe). In der Mutterlauge war die Anwesenheit von 3.3'-Diindanyl eben nachzuweisen.

b) 1.1'.3.3'-Tetrachlor-1.1'-diindanyl (XI).

Das Chlorid bleibt nach der Umsetzung des Trichlor-indens (s. a)) in Aceton gelöst. Man fällt mit Wasser, entfernt das Jod mit Bisulfit und äthert aus. Dem Rückstand werden 15–20% unverändertes Trichlor-

inden mit kaltem Petroläther entzogen. Er besteht dann im wesentlichen aus dem Diindenyl, dem aber, leicht erkennbar, noch nicht unbedeutliche Mengen der roten Nadeln des Diindenylens (XII) beigemischt sind. Die Trennung gelingt trotz der etwas leichteren Löslichkeit von XI nur mühsam durch Ausnutzung der Unterschiede in Krystallisations- und Lösungsgeschwindigkeit, gelegentlich unterstützt durch mechanische Abtrennung der feinen, roten Nadeln bei in geeigneter Form angefallenen Fraktionen, ist aber im einzelnen sehr von den Mengen-Verhältnissen abhängig. Bewährt hat sich bei stark überwiegendem Diindenyl folgendes Verfahren: Lösen in heißem Essigester, Abkühlen unter Rühren in Eis, bis über der Hauptmenge farbloser Krystalle die feinen, roten Nadelchen erscheinen, die dann beim Anwärmen auf Zimmer-Temperatur sich größtenteils wieder zu lösen pflegen, und jetzt sofort absaugen; diese Krystallisation ist aber mehrmals zu wiederholen. Das Diindenyl bildet farblose, dicktaflige, rhombische Prismen. Schmp. 172.2—173.2° ohne Zers. Ausbeute: 55—60% d. Th. Chlor wird in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung nicht aufgenommen.

35.88 mg Sbst.: 77.31 mg CO₂, 8.8 mg H₂O. — 0.1181 g Sbst.: 0.1829 g AgCl. — 0.2071 g Sbst. in 17.6 g Benzol: Δ = —0.171°.

C₁₈H₁₆Cl₄. Ber. C 58.70, H 2.72, Cl 38.58, Molgew. 368.
Gef. „ 58.76, „ 2.81, „ 38.31, „ 351.

Überführung in 3.3'-Dichlor-diindenylen (XII): 3 g in 100 ccm Aceton werden nach Zugabe von 45 Tropfen Eisessig auf 5 g Zinkwolle gegossen. Das Zink überzieht sich mit einem roten Überzug unter Steigerung der Temperatur auf 25—30°. Sobald die Reaktion, erkenntlich am Temperatur-Rückgang, nach 10—15 Min. abgeklungen ist, gießt man nun auf 5 g frische Zinkwolle und wiederholt das Spiel ein 3. Mal. Eine 4. Portion Zink bleibt in der Regel blank. Durch Auskochen mit Benzol kann man von der Zink-Oberfläche 35—40% d. Th. an Diindenylen ablösen. Die Aceton-Lösung wird mit Wasser gefällt und ausgeäthert. Dem Äther-Rückstand entzieht Petroläther (Sdp. 60—80°) in der Kälte ein isomeres 3.3'-Diindenylen, das beim starken Kühlen aus der hinreichend konzentrierten Lösung in orangefarbenen, häufig sternförmig angeordneten Nadelchen krystallisiert. Schmp. 165.5—166.5°. Ausbeute: 15% d. Th.

33.10 mg Sbst.: 88.37 mg CO₂, 9.1 mg H₂O. — 38.30 mg Sbst.: 37.11 mg AgCl.

C₁₈H₁₀Cl₂. Ber. C 72.73, H 3.37, Cl 23.91.
Gef. „ 72.73, „ 3.18, „ 23.97.

Die Benzol-Lösung des Diindenyls färbt sich beim Kochen mit mol. Silber zwar schon nach wenigen Minuten intensiv rotbraun, man erhält aber keinesfalls über 25% d. Th. an Indenylen, der Rest ist verschmiert; das Indenylen wird unter diesen Bedingungen nicht weiter verändert.

Trichlor-inden selbst wurde, in Benzol gelöst, nach 10-stdg. Schütteln mit Quecksilber unverändert wiedergewonnen; beim Kochen mit seinem Gewicht an mol. Silber waren nach 1 Stde. 60—70% unangegriffen und nur 10% als Gemisch von XI und XII isolierbar. Kupferbronze statt Silber verschmierte. Brachte man seine 20-proz. Lösung in Aceton oder Äther mit seinem 3-fachen Gewicht an Zinkspänen (chem. rein) zusammen, so trat auf Zusatz von 15—20 Tropfen Eisessig unter Rotfärbung mehr oder weniger schnell Reaktion unter Erwärmung ein. Das Zink bedeckte sich mit roten Krystallen des Diindenylens, die fest an der Oberfläche hafteten. Isoliert mit heißem Benzol: 12—14% d. Th.; die Lösung enthielt, neben unverändertem Trichlor-inden, ein Öl, anscheinend Inden.

3,3'-Diindenyl (VIII) (Haensel und Kühnel).

10 g feinst gepulvertes 3,3'-Dibrom-diindenyl (VII) werden in 200 ccm Alkohol mit 50 g Zinkstaub 2 Stdn. gekocht; die Lösung ist dann rein gelb. Die Reaktions-Geschwindigkeit ist von der Qualität des Zinkstaubs ungewöhnlich abhängig; wir sind gelegentlich auf Sorten gestoßen, die 10–12-stdg. Kochen verlangten. Man saugt heiß ab, fällt mit Wasser und äthert aus. Der Kohlenwasserstoff hinterbleibt in gelben Krusten, die aus Petroläther (Sdp. 60–80°, 30 ccm/1 g) umkrystallisiert werden; hierbei ist Licht und Luft möglichst fernzuhalten. Etwa gebildetes Peroxyd bleibt als hellgelbliches Pulver ungelöst. Einengen der Lösung lohnt sich. Derbe, meist radial angeordnete, tief citronengelbe bis orangefarbene Prismen. Schmp. 130.5–131.5°. Ausbeute: 80% an umkryst. Produkt. Scharf getrocknet, sind die Krystalle auch an der Luft haltbar. Leicht löslich in der Wärme in den üblichen Lösungsmitteln, außer Petroläther und Methylalkohol; aus Eisessig (1:10) krystallisieren glänzende, bräunlich-gelbe, schuppige Blättchen vom gleichen Schmelzpunkt; zum Umkrystallisieren größerer Mengen ist er nicht zu empfehlen. Konz. Schwefelsäure löst zunächst schmutzig rötlich-braun, bald nach olivbraun umschlagend.

33.45 mg Sbst.: 114.59 mg CO₂, 18.3 mg H₂O. — 0.1114 g Sbst. in 17.6 g Benzol: Δ = —0.137°.

C₁₈H₁₄. Ber. C 93.91, H 6.09, Molgew. 230.
Gef. „ 93.72, „ 6.13, „ 233.

Der Kohlenwasserstoff entstand sehr rein und in fast quantitativer Ausbeute auch nach dem von Kuhn und Winterstein²⁸⁾ angegebenen Hydrierungs-Verfahren: 5 g 3,3'-Dibrom-diindenyl, in 200 ccm Pyridin und 5 ccm Eisessig suspendiert, gingen auf Zugabe von 15 g Zinkstaub unter beträchtlicher Erwärmung in wenigen Augenblicken goldgelb in Lösung; nach üblicher Aufarbeitung krystallisierten aus dem stark konzentrierten Äther goldgelbe, quadratische Blättchen des Kohlenwasserstoffs. Schmp. 130–131°.

Die Lösung von 0.6 g 3,3'-Diindenyl in 75 ccm Petroläther blieb beim Schütteln in der Ente unter Sauerstoff im Dunkeln klar; beim Belichten mit einer starken Bogenlampe trübte sie sich schon nach 5 Min. durch abgeschiedenes Peroxyd, dessen Menge weiter zunahm. Sauerstoff-Verbrauch in 80 Min.: 9 ccm = etwa 0.15 Mol. Unter reinem Stickstoff blieben die Lösungen auch belichtet klar und unverändert, trübten sich aber sofort bei Umschaltung auf Sauerstoff.

Abbau zu Benzil-*o, o'*-dicarbonsäure (IX): 3.6 g wurden durch Aufgießen ihrer warmen Eisessig-Lösung auf Eis feinst verteilt, säure-frei gewaschen und mit 10 ccm 2-proz. Sodalösung und 20 g Permanganat (ber. für 12 O: 19.5 g) in 700 ccm Wasser 38 Stdn. bis zur Entfärbung gekocht²⁹⁾. Dem Braunstein waren noch 1.5 g unangegriffener, etwas verschmierter Kohlenwasserstoff beigemischt. Die klare, alkalische Lösung gab beim Übersäuern 0.45 g schwerlösliche Blättchen von Diphthalylsäure (entspr. 0.35 g = 20% des angegriffenen Kohlenwasserstoffs) und beim Erschöpfen mit Äther 2.2 g Phthalsäure (Schmp. 199° unt. Zers., entspr. 1.41 g Kohlenwasserstoff). Die Diphthalylsäure krystallisierte aus siedendem Phenol in farblosen, glasklaren, rhombischen Blättchen, in Aussehen und Schmelzpunkt mit einem synthetisch aus Diphthalyl hergestellten Präparat³⁰⁾ identisch. Schmp. 253° unt. Zers.

C₁₆H₁₀O₆. Ber. C 64.42, H 3.38. Gef. C 64.38, H 3.35.

²⁸⁾ a. a. O.

²⁹⁾ vergl. A. **311**, 264 [1900], **418**, 23 [1919].

³⁰⁾ Graebe u. Juillard, A. **242**, 221 [1887]; über den Zers.-Pkt. s. ebenda S. 224. Über 260–262° sind wir nie hinausgekommen.

Der über das Silbersalz hergestellte Dimethylester³¹⁾ bildete aus Methylalkohol gelbe, glänzende, irisierende Tafeln. Schmp. 187.3⁰. Mischprobe mit einem Ester aus synthetischer Säure.

$C_{18}H_{14}O_6$. Ber. C 66.24, H 4.33. Gef. C 66.11, H 4.33.

Kondensation mit Maleinsäure-anhydrid zu XVII: 1.5 g werden mit 0.8 g Maleinsäure-anhydrid in 10 ccm Xylol 1 Stde. gekocht; schon nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung hellgelblicher Krystalle, die kalt abgesaugt werden (1.2 g) und unscharf schmelzen. Man trennt durch Auskochen mit 200 ccm Essigester; das ungelöst Gebliebene, identisch mit dem in der Kälte sich Ausscheidenden, zusammen über die Hälfte, ist schon fast rein und krystallisiert aus viel Xylol (275 ccm/1 g) in farblosen Nadeln. Zers.-Pkt. gegen 310⁰ (Cu-Block).

3.190 mg Sbst.: 9.410 mg CO₂, 1.400 mg H₂O.

$C_{22}H_{16}O_3$. Ber. C 80.46, H 4.91. Gef. C 80.63, H 4.92.

Aus der stark konzentrierten Essigester-Lauge krystallisiert ein Gemisch farbloser Nadeln mit citronengelben Prismen, aus dem man erstere durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzol rein erhält. Schmp. 254–256⁰ (ohne Zers.).

3.885 mg Sbst.: 11.380 mg CO₂, 1.705 mg H₂O. — $C_{22}H_{16}O_3$. Gef. C 80.10, H 4.92.

Aus den leicht löslichen Fraktionen läßt sich das derb ausgebildete, gelbe Begleitprodukt leicht durch mechanische Auslese anreichern und durch mehrfache Krystallisation aus Benzol reinigen. Vollkommen einheitliche, derbe, citronengelbe Prismen. Schmp. 258.5–261⁰ (ohne Zers.).

3.972 mg Sbst.: 11.605 mg CO₂, 1.735 mg H₂O. — $C_{22}H_{16}O_3$. Gef. C 80.13, H 4.92.

Katalytische Hydrierung zu 1.1'-Dihydrindenyl (XVIII): 5 g Kohlenwasserstoff, in 200 ccm Alkohol teilweise gelöst, und 1.9 g Palladium Kalle. Beim Schütteln unter Atmosphären-Druck kam die Wasserstoff-Aufnahme nach 11 Stdn. zum Stillstand; die Lösung blieb schwach gelblich. Die Isolierung war die übliche, Sdp.₁₄ 194–195⁰ (freie Flamme). Farbloses, ziemlich leicht flüssiges Öl mit noch ganz schwach gelblichem Schimmer, schwer löslich in Alkohol, leicht in Petroläther, unlöslich in konz. H₂SO₄, gesättigt gegen Permanganat. $d_4^{24} = 1.0669$.

29.99 mg Sbst.: 101.41 mg CO₂, 20.0 mg H₂O.

$C_{18}H_{18}$. Ber. C 92.25, H 7.75. Gef. C 92.23, H 7.46.

3.3'-Diindenyl und Brom.

a) Mit 1 Mol Brom: Zur Lösung von 1 g Kohlenwasserstoff in 20 ccm Schwefelkohlenstoff tropft man bei –10⁰ bis –12⁰ 0.22 ccm (= 1 Mol) Brom in 8 ccm Schwefelkohlenstoff. Die Abscheidung des Dibromids beginnt sofort. Man saugt ab und wäscht gut mit Schwefelkohlenstoff, dann mit Äther. Das Rohprodukt ist analysenrein. Ausbeute: 0.55 g. Sehr schwer und langsam löslich, auch in der Wärme, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Kleinere Mengen krystallisieren aus Benzol in sternförmig angeordneten Prismen, aus Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff in feinen, hellgelben Nadeln. Längeres Kochen wird nicht vertragen, so daß

³¹⁾ 12-stdg. Erhitzen mit überschüssigem Jodmethyl im Einschmelzrohr auf 90–100⁰.

das Umkrystallisieren auch einiger Zehntelgramme häufig mißglückt. Schmp. 135—136° unt. Zers., vorher allmähliche Bräunung.

31.31 mg Sbst.: 63.97 mg CO₂, 10.6 mg H₂O. — 0.1195 g Sbst.: 0.1160 g AgBr.
 C₁₈H₁₄Br₂. Ber. C 55.42, H 3.62, Br 41.01.
 Gef. „ 55.72, „ 3.79, „ 41.30.

Der Rückstand der im Vakuum zur Trockne gebrachten Schwefelkohlenstoff-Lauge krystallisiert beim Anreiben mit wenig Äther (0.55 g). Man kocht mit 110 ccm Petroläther (Sdp. 40—60°) aus. Aus der stark konzentrierten Lösung krystallisiert ein zweites Dibromid in bernsteingelben, derben, durchsichtigen Prismen. Schmp. 106—106.5° unt. Zers.

31.18 mg Sbst.: 63.60 mg CO₂, 9.5 mg H₂O. — 0.1207 g Sbst.: 0.1169 g AgBr.
 C₁₈H₁₄Br₂. Gef. C 55.63, H 3.41, Br 40.89.

Bei 2-stdg. Kochen des höherschmelzenden Bromids mit Alkohol und Zinkstaub wurde 3,3'-Diindenyl sehr rein zurückgewonnen. Schmp. 128—130° (Mischprobe).

b) Mit überschüssigem Brom: Eine weitere Brom-Aufnahme erfolgte langsam und nicht glatt; die Lösungen rauchten stark. Zuerst erfolgte meist Ausscheidung des Dibromids, das nach einiger Zeit wieder in Lösung ging. Als bei einem Versuch 0.5 g Kohlenwasserstoff in 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff mit 0.4 ccm Brom (= 3 Molen) 24 Stdn. geschüttelt wurden, hatte sich ein hellgelber Körper abgeschieden (0.3 g), der wegen seiner Schwerlöslichkeit nur durch Auskochen mit Essigester zu reinigen war und die Zusammensetzung eines Tetrabromids hatte. Schmp.: ab 150° Bräunung, bei 250° ungeschmolzen.

C₁₈H₁₄Br₄. Ber. C 39.52, H 2.54, Br 58.18. Gef. C 39.36, H 2.66, Br 58.44.

Er wurde noch ein zweites Mal mit 2 Molen Brom unter sonst gleichen Bedingungen erhalten, trat aber bei Wiederholungen nicht mehr oder nur in Spuren auf. Die stets stark rauchenden Lösungen blieben klar und enthielten noch Brom; ihr Rückstand krystallisierte beim Anreiben mit Äther. Kocht man ihn mit Petroläther (Sdp. 40—60°) aus und konzentriert stark, so erhält man bräunlich schimmernde, farblose Blättchen eines dritten Dibromids. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Petroläther: Schmp. 184—186° unt. Zers.

C₁₈H₁₄Br₂. Ber. C 55.42, H 3.62, Br 41.01. Gef. C 55.68, H 3.79, Br 40.85.

Kondensationen mit 3,3'-Diindenyl.

Bei den folgenden Ansätzen kamen stets 2 Atome Metall und 2 Mole des zu kondensierenden Moleküls bei Zimmer-Temperatur zur Einwirkung. Beim Arbeiten in Äther wurde festes Natriumäthylat oder gelöstes, nach der Vorschrift von Wislicenus und Waldmüller³²⁾ bereitetes Kaliummethylat verwendet. Die Vorschriften sind aus der ursprünglichen Einstellung entstanden, daß die Kondensation schwer und vermutlich nur mit Kalium zu erzwingen sei; sie sind nicht so aufzufassen, als sei für den Einzelfall das beschriebene Verfahren das allein mögliche; vermutlich gelingen alle nach der für die Benzaldehyd-Kondensation gegebenen Vorschrift auch mit Natriummethylat in Alkohol. Der Kohlenwasserstoff wird schon für sich von dem Kondensationsmittel verändert, am schnellsten von Kaliummethylat

³²⁾ a. a. O.

in Äther, unter Abscheidung dunkler, fester Produkte, langsamer, nach der Dunkelfärbung zu schließen, in Alkohol; er darf daher in Abwesenheit des Partners nicht mit dem Kondensationsmittel in Berührung kommen. Diese dunkelgefärbten Nebenprodukte mengen sich stets bei und verschlechtern die Ausbeute, sind aber leicht zu entfernen. Wieweit die Ausbeuten größerer Ansätze durch sie ungünstiger beeinflußt werden, ist nicht festgestellt. Mit 1–2 g Kohlenwasserstoff schwankten sie um 60–70% d. Th.

a) Mit Benzaldehyd (XX): Die auf 40–50° abgekühlte alkohol. Lösung von 2 g Kohlenwasserstoff und 2 g Aldehyd zu 10 ccm 2-proz. Natriummethylat-Lösung geben, 2 Stdn. bei dieser Temperatur halten und weitere 3 Stdn. stehen lassen. Das tiefdunkelbraune, krystalline Pulver wird abgesaugt — geringe Mengen sind durch Aufarbeiten der Mutterlauge mit Äther zu gewinnen — und aus Benzol (15 ccm/1 g) umkrystallisiert. Derbe, braunrote, radial angeordnete Prismen mit starkem Oberflächenglanz. Schmp. 217.5°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, sehr leicht in warmem Chloroform und Pyridin.

29.28 mg Sbst.: 101.36 mg CO₂, 13.8 mg H₂O. — 0.1840 g Sbst. in 23.6 g Nitrobenzol: Δ = —0.148³³⁾.

C₃₂H₂₂. Ber. C 94.54, H 5.46, Molgew. 406.2.

Gef. „ 94.41, „ 5.28, „ 395.

Konz. Schwefelsäure löst indigoblau; Absorption tritt ab etwa 440 mμ und ab etwa 650 mμ auf; bei nicht zu verdünnten Lösungen erscheint eine schwache Bande mit dem Schwerpunkt bei etwa 550 mμ. Über sonstige Halochromie-Erscheinungen s. den theoretischen Teil.

b) Mit Zimtaldehyd (XXI): Man verfährt wie unter a) unter Verwendung von Kaliummethylat und entsprechender Änderung der Mengen-Verhältnisse. Das dunkelrotbraune, noch nicht sehr reine Rohprodukt (Ausbeute: 50% d. Th.) wird aus Benzol (50 ccm/1 g) umkrystallisiert. Hell blutrote bis dunkelrote, seidig glänzende Nadelchen. Schmp. 251°. Die Löslichkeiten bleiben etwas unter denen des Dibenzyliden-Derivats; das als Krystallisationsmittel sich sehr eignende Pyridin scheint nach dem Schmelzpunkt zu verändern.

30.79 mg Sbst.: 106.44 mg CO₂, 14.9 mg H₂O.

C₃₀H₂₆. Ber. C 94.28, H 5.72. Gef. C 94.28, H 5.42.

Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte langsam, besser bei gelindem Erwärmen, mit grüner Farbe; Absorption ab etwa 440 mμ und ab etwa 630 mμ; eine beidseitig begrenzte Bande trat nicht auf.

c) Mit Anisaldehyd: 1 g Kohlenwasserstoff und 1.2 g Aldehyd in 60 ccm Äther zu ätherischer Kaliummethylat-Lösung aus 0.35 g Metall. Aus der dunklen Lösung setzte rasch die Krystall-Abscheidung ein. Nach 12-stdg. Stehen Verdünnen mit viel Äther und Durchschütteln mit Wasser. Der dunkelrotbraune Äther-Rückstand krystallisierte aus Benzol in sehr feinen, unregelmäßig durcheinandergewachsenen, platten Nadelchen; Farbe braunorange mit bläulichem Oberflächenschimmer. Schmp. 214°. Konz. Schwefel-

³³⁾ Die Bestimmung des Molgew. ist hier wichtig, da die Analyse die Kondensationsprodukte mit 1 und 2 Molen Benzaldehyd nicht zu unterscheiden gestattet.

säure löst grün; Absorptionsgrenze ab 650 und ab 450 $m\mu$ ohne ausgeprägte Bande.

31.76 g Sbst.: 101.58 mg CO_2 , 15.2 mg H_2O . — 15.25 mg Sbst.: 4.23 ccm $Na_2S_2O_3$.
 $C_{34}H_{26}O_2$. Ber. C 87.52, H 5.62, OCH_3 13.30.
 Gef. „ 87.23, „ 5.36, „ 14.35.

d) Mit Oxalester (XIX): Zu trockenem Äthylat aus 0.2 g Natrium wurden 1.3 g Oxalester und 1 g Kohlenwasserstoff in 70 ccm Äther gegeben³⁴⁾. Nach 12 Stdn. enthielt die dunkelbraunrote Lösung reichlich schwarzbraune, undeutlich krystalline Abscheidungen. Es wurde mit Eiswasser zersetzt, vom Äther getrennt und in überschüssige gekühlte Salzsäure eingetragen. Die ausfallenden, braunroten Flocken des Esters krystallisierten aus Benzol in kupferroten, seidig glänzenden Prismen. Schmp. 195—197° unter Braunfärbung. Lösung in konz. Schwefelsäure: blau mit Absorptionsgrenzen bei 450 und 600 $m\mu$ und einer deutlichen Bande bei 502 $m\mu$.

30.82 mg Sbst.: 82.20 mg CO_2 , 13.8 H_2O .
 $C_{26}H_{22}O_6$. Ber. C 72.54, H 5.15. Gef. C 72.74, H 5.01.

Umlagerung und Kondensation von 1,1-Diindenyl (X).

0.1 g (Schmp. 98°)³⁵⁾ wurden in 2 ccm Alkohol heiß gelöst, nach Zugabe von 6 Tropfen 5-proz. Methylat-Lösung kurz aufgeköcht und rasch in Eis gekühlt. Nach wenigen Augenblicken krystallisierten aus der braunen Lösung 0.05 g ockergelbe Blättchen des 3,3'-Diindenyls. Schmp. 127—130°, nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther, der geringe braune Verunreinigungen ungelöst ließ, 130—131.5° (Mischprobe). Der Versuch wurde öfters mit dem gleichen Ergebnis wiederholt; störend für die Verwendung größerer Mengen ist die Alkali-Empfindlichkeit des gebildeten 3,3'-Isomeren.

Zur kalten Lösung von 0.6 g 1,1'-Diindenyl und 0.6 g Benzaldehyd in 100 ccm Alkohol wurden 0.15 g Natrium, in 20 ccm Alkohol gelöst, langsam zugegeben. Unter zunehmender Färbung nach Braunrot begann bald die Abscheidung des Kondensationsproduktes als dunkelroter, krystalliner Niederschlag, der nach 5 Stdn. abgesaugt wurde und sofort rein war. Schmp. 217° (Mischprobe). Dunkle Nebenprodukte, wie sie die Kondensation des 3,3'-Diindenyls zu begleiten pflegen, traten nicht auf.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

³⁴⁾ vergl. W. Wislicenus, B. 33, 771 [1900].

³⁵⁾ Nach Courtot, a. a. O. — Die von uns erzielbaren Ausbeuten waren leider sehr schlecht und betragen nur wenige Prozente.