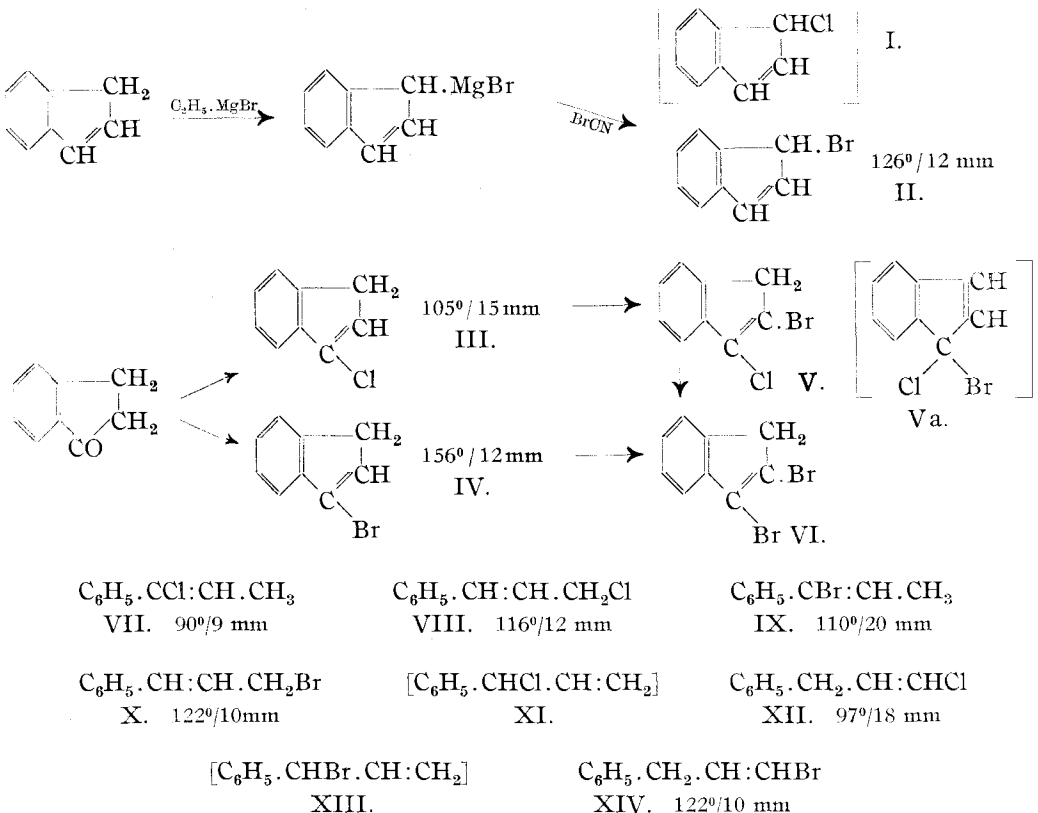


180. Julius v. Braun und Hans Ostermayer: Zur Kenntnis der Halogenderivate des Indens.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 23. März 1937.)

Als wir uns im Rahmen der in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Versuche entschlossen, auch das 1-Chlor-inden (III) auf sein Vermögen, durch CrCl_2 enthalogeniert zu werden, zu prüfen, mußten wir feststellen, daß es bisher auffallenderweise noch gar nicht dargestellt worden ist: seine naheliegende Gewinnung aus α -Hydrindon mit PCl_5 bot Hausmann¹⁾ unerwartete Schwierigkeiten, denn er erhielt — allerdings bei einer Arbeitsweise, die wohl nicht vorsichtig genug war — nur ein in seiner Konstitution nicht aufgeklärtes Dichlor-inden.



Die Chlorierung von α -Hydrindon verläuft in der Tat sehr energisch; wenn man aber mit Benzol verdünnt und unter Kühlung arbeitet, kann man unschwer III, das sich wieder rückwärts zum α -Hydrindon hydrolysieren läßt, fassen. Schwieriger erweist sich die Reinsolierung der leichter veränderlichen 1-Brom-Verbindung IV; unter den richtigen Bedingungen kann

¹⁾ B. 22, 2019 [1889].

man aber auch dieses prachtvoll krystallisierende Indenderivat gut gewinnen. III und IV führen weiter durch Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoff zu den 1.2-Dihalogen-Derivaten des Indens V und VI, die bedeutend beständiger als III und IV sind und eine weitere Anlagerung von Br_2 und Abspaltung von BrH nicht mehr zulassen; es wird unter der Einwirkung von Brom V lediglich in VI übergeführt.

Was in dieser Reihe von cyclischen Verbindungen im Vergleich zu den offenen charakteristisch ist, das ist die relative Lage der Siedepunkte: in der Propenyl-Reihe (VII bis X) erhöht der Übergang des Halogens von dem einmal angekreuzten C-Atom zum zweimal angekreuzten ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}^\times=\text{C}-\text{C}^{\times\times}$) den Siedepunkt; in der cyclischen erniedrigt er ihn bedeutend, soweit es sich wenigstens um die Bromide handelt, denn das Chlorid I ist leider noch unbekannt. In der Allylreihe (XI bis XIV) ist leider ein Vergleich, der vielleicht eine Erklärung für diese Diskrepanz geben könnte, noch nicht möglich, da die α -Halogen-Verbindungen XI und XIII noch fehlen. Es wäre auch aus diesem Grunde wichtig, diese Lücke in der Phenylallyl-Reihe auszufüllen.

Beschreibung der Versuche.

Wenn man reines, in Benzol gelöstes α -Hydrindon in kleinen Mengen zu in Benzol suspendiertem PCl_5 (1 Mol.) gibt, so erfolgt lebhaftere HCl -Entwicklung. Man mäßigt die Reaktion durch Kühlung mit Eiswasser, entfernt, nachdem sich alles PCl_5 gelöst hat, aus der rotbraun gefärbten Flüssigkeit das Benzol im Vak. und destilliert die Flüssigkeit, wobei sie, nur einen kleinen Rückstand hinterlassend, bei $118^\circ/28$ mm farblos übergeht, sich aber nach einigem Stehen gelbrot färbt. Die Verbindung enthält noch etwas zu viel Chlor (Ber. 23.56. Gef. 24.9), kann aber von dem Überschuß (zum Zeichen dafür, daß keine Chlorierung des aromatischen Kerns stattgefunden hat) leicht dadurch befreit werden, daß man unter Kühlung in ätherischer Lösung mit etwas Chinolin versetzt, 1 Tag stehen läßt, vom Chinolin-chlorhydrat filtriert, mit gekühlter verd. Salzsäure, dann mit Wasser ausschüttelt, gut über Na_2SO_4 trocknet und destilliert. Das reine 1-Chlor-inden geht bei $105^\circ/15$ mm über und ist haltbarer als das unreine.

6.732 mg Sbst.: 17.65 mg CO_2 , 2.89 mg H_2O . — 0.0357 g Sbst.: 0.0342 g AgCl
 $\text{C}_9\text{H}_7\text{Cl}$. Ber. C 71.75, H 4.68, Cl 23.56.
 Gef. „ 71.50, „ 4.80, „ 23.70.

Versetzt man das Chlor-inden, das mit Wasser mehrere Stunden ohne Veränderung erwärmt werden kann, aber mit 5-proz. HCl ziemlich schnell α -Hydrindon liefert, in CS_2 -Lösung unter Kühlung mit in CS_2 gelöstem Brom, so wird letzteres (1 Mol.) schnell verschluckt, ohne daß eine sichtbare BrH -Entwicklung erfolgt. Diese stellt sich erst beim Abdestillieren des Lösungsmittels ein; es hinterbleibt ein gelbes, nicht krystallisierendes Öl, das konstant bei $115^\circ/0.1$ mm destilliert und die Zusammensetzung eines Chlor-brom-indens besitzt.

0.0466 g Sbst.: 0.0683 g $\text{AgCl} + \text{AgBr}$.
 $\text{C}_9\text{H}_6\text{ClBr}$. Ber. 0.0672 g $\text{AgCl} + \text{AgBr}$.

Daß die Verbindung der Formel V (und nicht der isomeren Va) entspricht, ergibt sich aus der Ozonisierung. Wir führten sie in Eisessig durch, behandelten in der üblichen Weise mit Zinkstaub, dampften ein, zogen den

dickflüssigen Rückstand mit Äther aus, dampften wieder ein und krystallisierten den auf Ton gepreßten Rückstand aus Eisessig um. So konnte reine Homophthalsäure vom Schmp. 175° ($C_9H_8O_4$. Ber. C 59.98, H 4.48. Gef. C 59.68, H 4.57) erhalten werden.

Beim Behandeln von 1-Chlor-2-brom-inden mit Brom (in CS_2) verschwindet nur im ersten Augenblick ein Teil dieses letzteren. Beim Stehen tritt ganz geringe BrH-Abspaltung ein, aber die Bromfarbe bleibt bestehen. Man destilliert den CS_2 ab und erhält ein örtliches, beim Reiben teilweise erstarrendes Öl, das nach dem Aufstreichen auf Ton und Umkrystallisieren aus Benzol das weiter unten beschriebene 1.2-Dibrom-inden liefert. Erwärmen der Chlor-brom-Verbindung im Rohr mit Brom hat das gleiche Ergebnis.

Setzt man α -Hydrindon in der gleichen Weise wie mit PCl_5 , mit PBr_5 um, so erhält man nach dem Entfernen des Benzols ein Öl, von dem unter 12 mm etwa ein Drittel bis 145° , die Hauptmenge (einen nicht unbedeutenden harzigen Rückstand hinterlassend) bis gegen 165° hellgelb gefärbt übergeht. Beim Destillieren macht sich eine kleine Zersetzung bemerkbar. Der bei 154 — 158° siedende Teil erstarrt beim Reiben zu einer rötlichen Krystallmasse und schmilzt nach dem Abpressen auf Ton bei 40 — 54° . Löst man in wenig Äther und setzt Petroläther zu, so erhält man eine bei 108 — 122° schmelzende Abscheidung (etwa 20%) die in der Zusammensetzung einem Gemisch der Monobrom-Verbindung C_9H_7Br und der Dibrom-Verbindung $C_9H_6Br_2$ entspricht (Ber. Br 40.99 bzw. 57.90. Gef. Br. 53.22). Das Filtrat liefert bei langsamem Verdunsten das in schönen glänzenden Krystallen sich absetzende 1-Brom-inden IV, das bei 42° schmilzt, rein ist und sich in dieser reinen Form haltbar erweist²⁾.

0.0328 g Sbst.: 0.0319 g AgBr.

C_9H_7Br . Ber. Br 40.99. Gef. Br 41.38.

Behandelt man es in der vorhin beschriebenen Weise mit Brom in CS_2 , so erhält man die Dibrom-Verbindung VI, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 133° schmilzt.

0.0419 g Sbst.: 0.0570 g AgBr.

$C_9H_6Br_2$. Ber. Br 58.36. Gef. Br 57.90.

Gegen weitere Einwirkung von Brom (auch bei 100°) ist sie völlig resistent.

²⁾ Die Angaben über das 1-Brom-inden in der Dissertat. von H. Ostermayer (Frankfurt a. M. 1936) sind leider unrichtig.