

### 83. R. Weißgerber: Über eine Natriumverbindung des Indens.

[Mitteilung aus dem Laboratorium der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 6. Februar 1909.)

Nachdem zuerst Marckwald<sup>1)</sup> den schwach sauren Charakter der Methylengruppe im Inden



nachwies, hat es nicht an Versuchen gefehlt, im Anschluß an das Verhalten der dem Inden in gewissem Sinne verwandten Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers, des Fluorens und Cyclopentadiens, auch von dem Inden eine Alkaliverbindung, insbesondere eine Kaliumverbindung, herzustellen. Allein die Versuche, welche in dieser Richtung von G. Kraemer<sup>2)</sup>, J. Thiele<sup>3)</sup> und neuerdings J. Boes<sup>4)</sup> angestellt wurden, verliefen erfolglos, obwohl — wie diese Arbeiten zeigen — das Interesse an einer solchen Verbindung, besonders in Rücksicht auf die bisher recht umständliche Trennung des Indens von seinen Begleitern, z. B. dem Cumaron, immer recht groß gewesen ist.

Als sich daher herausstellte<sup>5)</sup>, daß für die Bildung derartiger Verbindungen Natriumamid ein sehr wirkungsvolles Reagens bildet, lag es nahe, dieses auch auf sein Verhalten gegen Inden zu prüfen, und hierbei zeigte sich, daß in der Tat letztgenannter Kohlenwasserstoff überraschend leicht mit Natriumamid unter Ammoniak-Abspaltung und Bildung einer Natriumverbindung reagiert, welche auch ermöglicht, das Inden auf sehr einfache Weise von seinen Begleitern im Steinkohlenteer zu trennen und rein abzuscheiden.

Über experimentelle Einzelheiten sei Folgendes berichtet:

Übergießt man zerriebenes Natriumamid mit überschüssigem, reinem Inden oder auch mit technischem »Roh-Inden«, so findet alsbald eine nicht unbeträchtliche Selbsterwärmung statt, und das Amid beginnt unter Ammoniak-Entwicklung zu einem an der Luft rasch dunkel werdenden, ziemlich dickflüssigem Öl zu zerfließen. Zur Vollendung der Reaktion erwärmt man, zweckmäßig unter Umrühren, etwa 2 Stunden auf 110—115°, nach welcher Zeit das Natriumamid gewöhnlich ganz verschwunden ist, während sich statt seiner eine mehr oder weniger zähflüssige, dunkle Masse am Boden des Gefäßes vor-

<sup>1)</sup> W. Marekwald, diese Berichte **28**, 1501 [1895].

<sup>2)</sup> G. Kracmer, diese Berichte **34**, 1061 [1901].

<sup>3)</sup> J. Thiele, diese Berichte **34**, 69 [1901].

<sup>4)</sup> J. Boes, Apoth.-Ztg. **22**, 1137 [1907].

<sup>5)</sup> R. Weißgerber, diese Berichte **41**, 2913 [1908].

findet. Bei Anwendung technischen Materials ist diese außerdem noch mit den unangegriffenen, obenauf schwimmenden Kohlenwasserstoffen bedeckt.

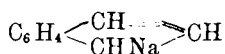
In jener dickflüssigen Masse liegt nun, wie die weitere Untersuchung ergibt, die Natriumverbindung des Indens, noch gelöst in überschüssigem Kohlenwasserstoff, vor. Sie läßt sich in fester, wenn auch nie ganz harzfreier Form erhalten, wenn man sie im Vakuum einige Zeit erhitzt. Alle nicht an Natrium gebundenen Kohlenwasserstoffe destillieren dann (bei 20—30 mm Druck wenig über 100°) über, und es hinterbleibt das Inden-natrium als mehr oder weniger dunkle, nach dem Erkalten erhärtende, amorphe Masse, welche an der Luft begierig Wasser und Kohlensäure anzieht, in Wasser eingetragen aber sogleich in Ätznatron und Inden zerfällt. Letzteres wird durch Überblasen im Dampfstrom und einmaliges, ziemlich rohes Fraktionieren leicht völlig rein und frei von harzigen und polymeren Verunreinigungen erhalten.

In noch reinerem Zustand gewinnt man das Indennatrium, wenn man sich zu seiner Herstellung desjenigen Verfahrens bedient, welches schon bei der Darstellung des Fluorennatriums gute Dienste geleistet hat, welches aber bei der Inden-Gewinnung von weit größerer Bedeutung ist. Es besteht dies darin, daß man das Natriumamid durch metallisches, bei Gegenwart von Ammoniak zur Einwirkung gebrachtes Natrium ersetzt. Trägt man z. B. in technisches Roh-Inden die annähernd berechnete Menge Natrium ein, erwärmt unter gleichzeitigem, gutem Rühren 5—6 Stunden auf 120—130° und leitet gleichzeitig einen langsamen Strom von Ammoniak durch das Reaktionsgemisch, so findet die Bildung von Indennatrium ohne Schwierigkeit statt, und nach der Aufarbeitung in oben beschriebener Weise wird die Verbindung in Form eines glasigen, kolophonumähnlichen, bisweilen rubinroten Körpers erhalten, welcher bei dem Zerlegen mit Wasser sogleich ein sehr reines Inden abspaltet, im übrigen aber außerordentlich empfindlich gegen Einwirkung der Luft ist. Da an dieser die glänzende Oberfläche momentan anläuft und sich dunkel färbt, findet hier vermutlich neben Aufnahme von Wasser und Kohlensäure auch eine oxydierende Einwirkung des Luftsauerstoffs statt.

Nachdem die Ausarbeitung der »Inden-Schmelze« nach den beschriebenen Verfahren beendet war, hat Hr. Dr. Dombrowsky auf meine Veranlassung im hiesigen Laboratorium noch einige Versuche zur Darstellung der neuen Verbindung unternommen, deren Erfolg nach den vorliegenden Literaturangaben von vornherein sehr zweifelhaft war, die aber überraschenderweise zum Ziele führten. Er konnte nämlich feststellen, daß sofern die Schmelztemperatur nur etwas

höher, z. B. bei 140—150° gewählt und die Operationszeit etwas verlängert wurde, auch Natrium allein unter sonst gleichen Versuchsbedingungen ein sehr reines Indennatrium liefert, sowie endlich, daß dieser Prozeß wesentlich gefördert wird, wenn man dem Ausgangsmaterial geringe Mengen (ca. 2%) organischer Basen, wie Anilin, Toluidin, und besonders gut Pyridin hinzufügt. In letzterem Fall genügt es, die Temperatur ca. 3 Stunden auf 100—105° zu erhalten, um in recht befriedigender Weise zum Ziele zu gelangen. Das auf diese Weise erhaltene Indennatrium liefert beim Zerlegen mit Wasser ein Inden, welches bezeichnenderweise geringe Mengen der zugesetzten Basen, die demnach wohl gleichfalls in irgend einer Form an Natrium gebunden sein müssen, enthält, kann aber natürlich leicht von diesen in bekannter Weise befreit werden.

Obwohl infolge der Beschaffenheit der Verbindung eine Analyse, weil zwecklos, nicht angestellt wurde, kann doch über die Zusammensetzung des Indennatriums kaum ein Zweifel herrschen. Jedenfalls ist ihm, nachdem die saure Natur der Methylengruppe durch zahlreiche Arbeiten außer Zweifel gestellt ist, die Formel:



zuzuschreiben. Ich hoffe, daß es gelingt, durch Umsetzung mit passenden organischen Halogenverbindungen diese Zusammensetzung noch weiter sicher zu stellen.

Die außerordentlich bequeme und bei dem heutigen Preis des Natriums auch billige Darstellung des Indennatriums bietet einen Weg, auf dem man den Kohlenwasserstoff leicht in reinem Zustand aus den entsprechenden Fraktionen des Steinkohlenteers gewinnen kann. Diese sind als sogen. Schwerbenzol in großen Mengen billig zu haben und enthalten nach vorherigem Fraktionieren bis 35% Inden<sup>1)</sup>. Während nach dem alten Verfahren, welches über das Pikrat und eine sehr eingehende Fraktionierung führt, nur ein geschickter Experimentator den reinen Kohlenwasserstoff erhalten konnte, sind mit Hilfe des Indennatriums in kurzer Zeit beliebige Mengen reinen Indens zu gewinnen, welches dadurch zu einem der leichtest zugänglichen, reinen Kohlenwasserstoffe des Teers geworden ist. Man geht hierbei am besten von der von Phenolen und zweckmäßig auch vom Benzonnitril auf bekannte Weise befreiten Fraktion 175—185° aus und behandelt diese, möglichst frisch gewonnen, in einem eisernen, mit Ther-

<sup>1)</sup> Das Verfahren ist von der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich zum Patent angemeldet und unter G. 26350 zur Auslegung gelangt.

nometer und Destillationsstutzen versehenen, geschlossenen Rührkessel nach einem der geschilderten Verfahren.

Ist die Operation gut verlaufen, hat insbesondere das Abdestillieren der Inden-Begleiter im Vakuum, welches man am besten direkt aus dem Rührgefäß vornimmt, mit möglichst großer Vollständigkeit stattgefunden, so wird sogleich ein völlig konstant siedendes Produkt erzielt, dessen Reinheit — besonders auch in Rücksicht auf sauerstoffhaltige Cumaronteile — durch eine Reihe von Verbrennungsanalysen belegt worden ist.

0.182 g Sbst.: 0.6204 g CO<sub>2</sub>, 0.1166 g H<sub>2</sub>O. — 0.2332 g Sbst.: 0.7976 g CO<sub>2</sub>, 0.1478 g H<sub>2</sub>O. — 0.2234 g Sbst.: 0.7572 g CO<sub>2</sub>, 0.1356 g H<sub>2</sub>O. — 0.138 g Sbst.: 0.468 g CO<sub>2</sub>, 0.0818 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>. Ber. C 93.10,

H 6.90.

Gef. » 92.97, 93.26, 92.44, 92.46, » 7.11, 7.04, 6.74, 6.57.

Ein solches Inden erstarrt, was bisher noch nicht beobachtet wurde, aber ein gutes Kriterium für die Reinheit des Kohlenwasserstoffes bildet, unter 0° vollständig zu großen, farblosen Krystallen, welche bei ca. —2° wieder schmelzen.

Bei Anstellung der beschriebenen Versuche wurde ich von Hrn. Dr. Dombrowsky in geschickter und erfolgreicher Weise unterstützt.

#### 84. A. Spilker und A. Dombrowsky:

##### Über das Inden im Steinkohlenteer.

[Mitteilung aus dem Laboratorium der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. in Meiderich.]

(Eingegangen am 6. Februar 1909.)

Im Jahre 1890 hat der eine von uns gemeinschaftlich mit G. Kraemer das Inden im Steinkohlenteer aufgefunden und den Kohlenwasserstoff sowie einige seiner Derivate beschrieben<sup>1)</sup>.

Inzwischen hat das Inden mehrfach das Interesse der Forscher gefunden, allein gerade über die Eigenschaften des reinen Körpers sind in den verschiedensten Publikationen Abweichungen aufgetaucht, die sich hauptsächlich auf seine physikalischen Konstanten beziehen, und die eine erneute Bearbeitung des aus dem Teer gewonnenen reinen Indens angezeigt erscheinen ließen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **23**, 3276 [1890].