

3-Acetyl-5,6-benzo-flavon.

Vorstehendes Benzoat wird im Bad auf 200° erhitzt, wobei Ammoniak entweicht. Die Schnielze liefert nach dem Verreiben mit Methylalkohol und Krystallisieren aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 170.5—171°.

0.1194 g Sbst.: 0.3501 g CO₂, 0.0488 g H₂O.

C₂₁H₁₄O₃. Ber. C 80.2, H 4.5. Gef. C 80.0, H 4.6.

2-Methoxy-1-acetylacetophenon.

Zu 4 g 2-Methoxy-1-acetylacetophenon²⁵⁾ in 5 g Essigester fügt man 0.55 g Natrium-Draht. Nach dem Nachlassen der stürmischen Reaktion wird das Kondensat noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, mit Essigsäure zersetzt und der ätherische Auszug mit Natronlauge durchgeschüttelt, wobei das Diketon in die Lauge hineingeht. Das nach dem Ansäuern abgeschiedene Öl erstarrt und liefert aus Methylalkohol kleine Krystalle vom Schmp. 70—71°.

0.0986 g Sbst.: 0.2684 g CO₂, 0.0486 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₃. Ber. C 74.4, H 5.8. Gef. C 74.2, H 5.5.

Nach 12-stdg. Stehen des Diketons in ammoniakalischem Alkohol entsteht der Methyläther des 1-[β-Amino-crotonyl]-2-naphthols²⁶⁾.

3(5)-Methyl-5(3)-[2'-oxy-naphthyl]-pyrazol.

0.5 g 1-[β-Amino-crotonyl]-2-naphthol²⁷⁾ lässt man mit 0.3 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 0.3 g Natriumacetat in alkohol.-wässriger Lösung 8 Tage stehen. Nach Zugabe von Wasser werden die abgeschiedenen Krystalle abgesaugt und mit Natronlauge ausgezogen. Rückstand 0.4 g 2-Methyl-5,6-benzo-chromon. Das Filtrat liefert nach dem Ansäuern mit Essigsäure eine geringe Menge des Pyrazols. Aus Benzol-Benzin kleine Nadeln vom Schmp. 144—145°.

5.580 mg Sbst.: 0.645 ccm N (17°, 730 mm). — C₁₄H₁₂ON₂. Ber. N 12.5. Gef. N 12.8.

Löslich in Laugen und Mineralsäuren. Mit alkohol. Eisenchlorid blau-grüne Färbung.

Marburg, Chem. Institut d. Universität.

196. Herman A. Bruson: Über die Polymerisation des Indens. Das Tetra-Inden.

(Eingegangen am 2. April 1927.)

Die Polymerisation des Indens ist schon mehrfach bearbeitet worden. Krämer und Spilker¹⁾ erhielten durch Behandeln einer 20-proz. Inden-Lösung in Benzol oder Äther mit 15—20 Proz. konz. Schwefelsäure ein hochmolekulares, harzartiges Para-Inden.

Weger²⁾ erwähnt ein tetramolekulares Inden, das er durch Schütteln von Inden mit einigen Prozenten konz. Schwefelsäure erhalten hat,

²⁵⁾ B. 54, 712 [1921]. ²⁶⁾ B. 56, 1042 [1923].

²⁷⁾ 1-Acetylacetophenon bleibt gegenüber Semicarbazid in alkalischer Lösung unverändert, in neutraler Lösung bildet es quantitativ 2-Methyl-5,6-benzo-chromon.

¹⁾ B. 23, 3278 [1890], 33, 2260 [1900].

²⁾ Ztschr. angew. Chem. 22, 344 [1909]. — Weger und Billmann, B. 36, 644 [1903].

und das er ebenfalls als Para-Inden bezeichnete, ohne aber dieses Produkt weiter zu charakterisieren. Nähere Angaben über die Eigenschaften dieser Substanz konnten wir in der Literatur nicht finden.

Ein Di-Inden wurde von Weißgerber³⁾ durch Kochen von Inden mit Eisessig erhalten. Ferner haben H. Stobbe und F. Färber⁴⁾ eine umfassende Arbeit über die Polymerisation von Inden zu Poly-Indenen veröffentlicht. Sie isolierten höhere Polymere, nämlich ein Okta-Inden, ein Dodeka-Inden und andere Polymere, welche 16—22 Inden-Moleküle enthielten.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von H. Stobbe und F. Zschoch⁵⁾ wird berichtet, daß bei 100-stdg. Erhitzen von Inden im zugeschmolzenen Rohr auf 180—200° eine gelbe, harzige Masse erhalten wird, welche durch nachfolgendes höheres Erhitzen mit freier Flamme Tribenzylen-benzol (Truxen) liefert.

Bereits im Jahre 1923 habe ich beobachtet, daß man bei 25-stdg. Erhitzen von Inden im Bombenrohr auf 260° eine gelbe, zähflüssige, harzartige Masse erhält⁶⁾. Dieses Harz wurde dann weiter untersucht. Durch Aufnehmen in Äther und Ausfällen mit Alkohol wurde, neben einer geringen Menge des äther-unlöslichen Truxens, ein hellgelbes, amorphes Pulver isoliert, das, je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens, zwischen 100° und 110° schmolz. Die Analyse dieser Substanz, sowie die Molekulargewichts-Bestimmungen in Benzol (kryoskopisch und ebullioskopisch) und in Aceton (ebullioskopisch) gaben Werte, die auf die Formel $[C_9H_8]_4$ stimmten. Dieses Tetra-Inden konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Mit Ausnahme von Alkohol, Eisessig und Petroläther, ist es sehr leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Solvenzien. Beim Eindampfen der Lösungen blieb das Tetra-Inden als Film oder Häutchen zurück, das sich beim Verreiben mit Alkohol in ein Pulver verwandelte. Das Produkt war stark ungesättigt; es entfärbte Brom- und Permanganat-Lösung. Bei hohem Erhitzen unter gewöhnlichem Druck oder im Hochvakuum zersetzte es sich in Inden, Hydrinden und Truxen (ca. 50% Ausbeute).

Beschreibung der Versuche.

25 g Inden (frisch destilliert) wurden im Bombenrohr 25 Stdn. auf 260° erhitzt; die erhaltenen gelbe, harzige Masse wurde mit Äther extrahiert. Ungeröst blieb Truxen als gelbes Pulver (ca. 0.5 g) vom Schmp. über 360°; nach dem Umkristallisieren aus siedendem Xylol gelbliche Nadeln. Aus dem ätherischen Filtrat ließ sich mit Alkohol ein hellgelbes Pulver ausfällen, das durch 3-maliges Lösen in Äther und Wiederausfällen mit Alkohol gereinigt wurde. Nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 40° wurde es analysiert. Bei längerem Erhitzen schmilzt es zwischen 99—100°, bei raschem Erhitzen gegen 109—110°.

0.1028 g Sbst.: 0.3506 g CO_2 , 0.0666 g H_2O .

$[C_9H_8]_4$. Ber. C 93.06, H 6.94. Gef. C 93.01, H 7.27.

³⁾ B. 44, 1438 [1911]. ⁴⁾ B. 57, 1838 [1924]. ⁵⁾ B. 60, 473 [1927].

⁶⁾ Dissertat. H. A. Bruson: „Über hochpolymerisierte Kohlenwasserstoffe: Die Polymerisation von Cyclopentadien und Inden“ (Zürich 1925; im Laboratorium von Prof. H. Staudinger ausgearbeitet), S. 63, 66, 67.

Molekulargewichts-Bestimmung: Kryoskopisch in Benzol ($K = 51$).

0.1170 g Sbst. in 15.41 g Benzol: $dT = 0.091^\circ$, $M = 426$.

0.2648 g „ „ 15.41 g „ : $dT = 0.189^\circ$, $M = 464$.

0.3687 g „ „ 15.41 g „ : $dT = 0.261^\circ$, $M = 468$.

0.5244 g „ „ 15.41 g „ : $dT = 0.369^\circ$, $M = 470$.

Ebullioskopisch in Benzol ($K = 25.7$): 0.3108 g Sbst. in 17.83 g Benzol: $dT = 0.090^\circ$, $M = 497$. — Ebullioskopisch in Aceton ($K = 17$): 0.2209 g Sbst. in 15.17 g Aceton: $dT = 0.053^\circ$, $M = 467$. — 0.3858 g Sbst. in 15.17 g Aceton: $dT = 0.089^\circ$, $M = 486$.

$[\text{C}_9\text{H}_{14}]_4$. Mol.-Gew. ber. 464.

Goodyear Tire and Rubber Co., Akron (Ohio, U. S. A.).

197. N. D. Zelinsky und B. A. Kasansky:
Über die irreversible Katalyse der ungesättigten cyclischen Kohlen-
wasserstoffe, V.: Kontakt-Umwandlung des Thujens.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 21. März 1927.)

In den früher¹⁾ untersuchten Fällen der irreversiblen Katalyse von cyclischen Kohlenwasserstoffen mit ein oder zwei doppelten Bindungen erhielten wir gewöhnlich einerseits den zugehörigen aromatischen Kohlenwasserstoff als Produkt der Dehydrogenisation und andererseits den hydrierten Kohlenwasserstoff als Hydrierungsprodukt des zur Kontaktreaktion verwendeten Kohlenwasserstoffs. Intermediäre Produkte traten hierbei nicht auf. Das Dihydro-naphthalin²⁾, das unter den Bedingungen der irreversiblen Katalyse in ein Gemisch von Naphthalin und Tetrahydro-naphthalin — nicht von Naphthalin und Dekahydro-naphthalin — verwandelt wird, bildet in dieser Beziehung keine Ausnahme, da der Kontaktprozeß sich nur auf denjenigen Ring des Dihydro-naphthalins erstreckt, der die leichtbewegliche Äthylen-Bindung enthält.

Das bicyclische α -Pinen wird unter dem Einfluß von Palladium, wie Zelinsky³⁾ bewiesen hat, in ein äquimolares Gemisch von Cymol und Dihydro-pinen verwandelt. Die Kontakt-Umwandlung greift also in diesem Falle gleichzeitig zwei Pinen-Molekülen an: die eine von diesen wird unter Aufspaltung des Picean-Ringes dehydrogeniert, während die andere, ohne Änderung ihrer Struktur, den von der ersten Molekel abgespaltenen Wasserstoff anlagert und hierdurch in dasselbe Dihydro-pinen verwandelt wird, welches auch durch Reduktion von Pinen über Nickel oder Palladium erhältlich ist. Somit erweist sich das bicyclische System des Pinens als gegen Wasserstoff beständig, und zwar nicht nur unter den Bedingungen der irreversiblen Katalyse, sondern auch bei der Reduktion mit einem Überschuß von Wasserstoff, da die H_2 -Addition hier nur an der doppelten Bindung vor sich geht, ohne den viergliedrigen Ring zu berühren.

Es war nun von Interesse zu prüfen, wie sich ein Kohlenwasserstoff mit einer weniger beständigen bicyclischen Struktur als die des Pinens bei der irreversiblen Katalyse verhalten würde, z. B. das Thujen, welches einen Trimethylen-Ring enthält. Dies war um so mehr von Interesse,

¹⁾ B. 57, 1066, 2055, 2058 [1924], 58, 185 [1925].

²⁾ B. 57, 1070 [1924].

³⁾ B. 58, 864 [1925].