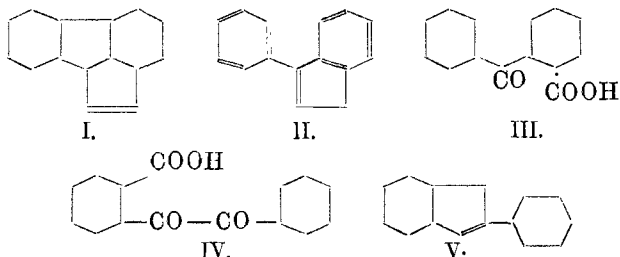


162. Fritz Mayer und Adolf Sieglitz, gemeinsam mit Willy Ludwig¹⁾: Über die Isomerisierung des 1-Phenyl-indens bei der pyrogenen Destillation (ein neuer Kohlenwasserstoff).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Frankfurt a. Main.]

(Eingegangen am 24. Februar 1921.)

Nachdem die Konstitution des Fluoranthens (I.) durch den Aufbau der Fluorenon-1-carbonsäure²⁾ und der Isodiphen-säure^{2), 3)} als nahezu sichergestellt gelten kann, haben wir die Versuche zur Synthese dieses Kohlenwasserstoffes wieder aufgenommen. Wir gingen jetzt von dem Gedanken aus — entsprechend der Bildung von Fluoren⁴⁾ aus Diphenyl-methan — durch pyrogene Destillation des kürzlich von J. v. Braun⁵⁾ dargestellten 1-Phenyl-indens (II.) einen Ringschluß zu erzielen. Die Eigenschaften des letzteren haben wir noch dahingehend festgelegt, daß es, wie zu erwarten, Brom addiert, sich hydrieren läßt, mit Aldehyden kondensiert und bei der Oxydation *o*-Benzoyl-benzoesäure (III.) liefert.



An Stelle von Fluoranthen ($C_{15}H_{10}$) befand sich jedoch im Destillate der pyrogenen Destillation ein unbekannter, dem Phenyl-inden isomerer Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{12}$ vom Schmp. 167,5°, welcher weder Brom addiert, noch sich mit Palladium-Katalysator oder mit Natrium und Alkohol hydrieren läßt und bei der Oxydation Benzil-*o*-carbonsäure (IV.) liefert. Auch entstehen bei der Einwirkung von Aldehyden in Gegenwart von Äthylat — im Gegensatz zu den bei Inden-Kohlenwasserstoffen erhaltenen tieffarbigen Fulven-Abkömmlingen⁶⁾ amorphe und farbschwache Produkte.

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von W. Ludwig, Frankfurt a. M., 1921.

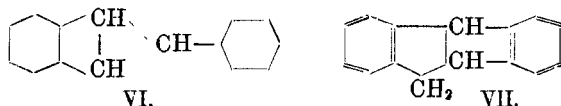
²⁾ F. Mayer und K. Freitag, B. 51, 337 [1921]; siehe auch F. Mayer, B. 46, 2586 [1913].

³⁾ A. Sieglitz und J. Schatzkes, unveröffentlichte Arbeit.

⁴⁾ A. 174, 194 [1874]. ⁵⁾ B. 50, 1661 [1917].

⁶⁾ Thiele, A. 347, 256 [1906]; 415, 260 [1908].

Nachdem noch das bisher unbekannte 2-Phenyl-inden (V.) dargestellt und als verschieden von dem neuen Kohlenwasserstoff befunden wurde, läßt sich über seine Konstitution soviel sagen, daß von allen möglichen Formeln zwei zur engeren Wahl stehen:



Für die Formel eines [Benzolo-1.2-(hydrindeno-1.2) 3.4 cyclo-butens-1] (VII.) bietet die Erklärung des Oxydationsverlaufes noch eine Schwierigkeit; zugunsten der Formel spricht die Tatsache, daß das von uns neu dargestellte 2-Methyl-1-phenyl-inden, wie auch das bekannte 1-Methyl-inden das glühende Rohr unverändert verläßt.

In früherer oder späterer Zeit, welche durch äußere Umstände bestimmt ist, wollen wir versuchen, eine experimentelle Entscheidung herbeizuführen.

Versuchsteil.

(Ausgeführt von Willy Ludwig.)

Darstellung von 1-Phenyl-inden.

Das zur Darstellung nötige 1-Keto-hydrinden¹⁾ (Indanon-1) wurde durch Ringschluß von Hydro-zimtsäurechlorid dargestellt. Den Angaben J. v. Brauns²⁾ über die Überführung in 1-Phenyl-inden ist erweiternd hinzuzufügen, daß der Sdp.₁₄ bei 153—154° liegt und das in größerer Menge mehrfach destillierte Präparat den Schmp. 23° zeigt.

Pyrogene Destillation von 1-Phenyl-inden.

In ein mit Phenyl-inden beschicktes Kölbchen, welches mittels Destillationsansatzrohr in ein auf einem Verbrennungssofen liegendes Porzellanrohr mündet, leitet man durch eine Capillare trockne Kohlen-säure ein. Das Porzellanrohr ist mit erbsengroßen Bimssteinstückchen beschickt und wird nach 1/2-stündigem Durchleiten von Kohlen-säure auf Dunkelrotglut erhitzt. Das Ende des Porzellanrohrs mündet in eine mit Eis gekühlte Vorlage. Bevor man das Phenyl-inden in das Porzellanrohr destilliert, wird ein Druck von 16 mm hergestellt. Neben dicken, weißen Dämpfen fließt ein rotes, sogleich erstarrendes Öl ab, das nach Beendigung des Versuches mit Alkohol ausgekocht wird. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol (viermal) erhält man farblose Blättchen vom Schmp. 167.5°.

¹⁾ A. 376, 271 [1910].

²⁾ B. 50, 1661 [1917].

3.385 mg Sbst. 1): 11.665 mg CO₂, 1.81 mg H₂O. — 3.556 mg Sbst.:
12.25 mg CO₂, 1.92 mg H₂O. — 3.768 mg Sbst.: 12.945 mg CO₂, 2.04 mg H₂O.
C₁₅H₁₂ (192.18). Ber. C 93.70, H 6.29.

Gef. » 94.01, 93.98, 93.72, » 5.98, 6.04, 6.06.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Beckmannschen Siedepunkterhöhungsmethode ergab:

Angew. Sbst.: 0.1716 g, 0.2794 g.

Lösungsmittel: 15.08 g Benzol, 15.08 g Benzol.

Siedepunkterhöhung: $\Delta = 0.150$, $\Delta' = 0.247$.

Ber. Mol.-Gew. 192.18. Gef. Mol.-Gew. 195, 192.8.

Versuche mit Phenyl-inden.

Reduktion zu 1-Phenyl-hydrinden: 13 g Phenyl-inden wurden in 100 ccm 96-proz. Alkohol gelöst und bei Siedetemperatur allmählich 30 g Natrium eingetragen, wobei durch weiteren Alkohol-Zusatz ein Erstarren des Kolbeninhaltes vermieden wird. Durch Wasserdampf-Destillation wird das Reduktionsprodukt abgetrieben, von mit übergegangenem Alkohol getrennt und getrocknet. Sdp.₁₂ 148—150°.

0.1248 g Sbst.: 0.4237 g CO₂, 0.0822 g H₂O.

C₁₅H₁₄ (194.19) Ber. C 92.73, H 7.27.

Gef. » 92.62, » 7.37.

Kondensationsprodukte des 1-Phenyl-indens mit Aldehyden: Die berechneten Mengen Aldehyd und Phenyl-inden wurden in je 25 ccm absol. Alkohol gelöst und in der Siedehitze einige Tropfen frisch bereiteter alkoholischer Äthylat-Lösung zugegeben. Nach Abscheidung wurde entsprechend aufgearbeitet.

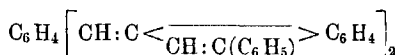
Benzal-3-phenyl-1-inden: Gelbe Nadeln aus verd. Alkohol, Schmp. 77.5°.

0.1045 g Sbst.: 0.3585 g CO₂, 0.0536 g H₂O.

C₂₂H₁₆ (280.24). Ber. C 94.24, H 5.76.

Gef. » 93.59, » 5.74.

Diphenyl-1.1'-terephthalal-3.3'-di-inden,



Rote, glänzende Nadeln aus Benzol, Schmp. 231—232°.

0.1247 g Sbst.: 0.4306 g CO₂, 0.0604 g H₂O. — 0.1440 g Sbst.: 0.4997 g CO₂, 0.0758 g H₂O.

C₃₈H₂₆ (482.4). Ber. C 94.57, H 5.43.

Gef. » 94.20, 94.67, » 5.42, 5.89.

1) Für die Ausführung der Mikroanalysen bin ich Hrn. Dr. H. Lieb in Graz zu großem Dank verpflichtet. (M.)

p-Chlorbenzal-3-phenyl-1-inden: Goldgelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 95°.

0.1985 g Subst.: 0.6188 g CO₂, 0.0852 g H₂O.

C₂₂H₁₅Cl (314.69). Ber. C 83.92, H 4.80.

Gef. » 84.36, » 4.80.

p-Anisal-3-phenyl-1-inden: Orangeglänzende Blättchen aus Alkohol, Schmp. 97°.

0.1020 g Subst.: 0.3334 g CO₂, 0.0531 g H₂O.

C₂₃H₁₈O (310.28). Ber. C 88.99, H 5.84.

Gef. » 89.17, » 5.82.

Oxydation von 1-Phenyl-inden: 6 g Phenyl-inden wurden 20 Stdn. am Rückflußkühler unter allmählicher Zugabe von 25 g Kaliumpermanganat gekocht und die von ausgeschiedenem Braunstein befreite Lösung fast zur Trockne eingeengt. Es krystallisierten gelbe Krystalle aus, welche bei der Umkrystallisation aus Xylol in eine weiße Modifikation übergehen. Schmp. der weißen Krystalle 127°; es ist *o*-Benzoyl-benzoessäure:

0.1194 g Subst.: 0.3001 g CO₂, 0.0526 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₃ + H₂O (244.17). Ber. C 68.84, H 4.96.

Gef. » 68.57, » 4.93.

Versuche mit dem neuen Kohlenwasserstoff.

Kondensationsversuche mit Aldehyden lieferten nur amorphe, hochschmelzende Produkte, Reduktionsversuche mit Natrium und Alkohol und auch solche mit Palladium-Katalysator verliefen ergebnislos. Oxydation mit Kaliumbichromat in Eisessig führte nicht zum Ziel, sondern ließ die Verbindung unverändert.

Oxydation mit Kaliumpermanganat: 0.5 g des Kohlenwasserstoffes wurden mit 3 g Kaliumpermanganat 16 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, wobei noch etwas Kaliumpermanganat nachgegeben wurde, so daß die violette Farbe bestehen blieb. Das Filtrat der Lösung wurde zur Hälfte eingedampft und durch Ansäuern ein bald erstarrendes Öl gefällt. Die Masse wurde mehrmals mit Ligroin ausgekocht und so feine, hellgelbe Nadeln (aus Ligroin) vom konstanten Schmp. 141° erhalten. Es ist Benzil-*o*-carbonsäure:

3.595 mg Subst.: 9.33 mg CO₂, 1.30 mg H₂O.

C₁₅H₁₀O₄ (254.16). Ber. C 70.85, H 3.97.

Gef. » 70.80, » 4.05.

Darstellung von 2-Phenyl-inden.

Der noch unbekannte Kohlenwasserstoff wurde über das 2-Phenylindanon-1¹⁾ dargestellt. 5 g Indanon wurden mit 5 g amalgamiertem

¹⁾ v. Auwers, B. 52, 107 [1919].

Aluminium¹⁾ in feucht-ätherischer Lösung 5 Tage stehen gelassen und alle 2—3 Stdn. 1—2 Tropfen Wasser zugegeben, so daß eine ziemlich lebhaft Wasserstoff-Entwicklung unterhalten wurde. Nach dem Filtrieren wurde der Äther abgedampft, wobei ein dunkelgefärbtes Öl (das unreine 2-Phenyl-indanol-1) hinterblieb, das 3 Stdn. mit 5-proz. Schwefelsäure zum Sieden erhitzt wurde. Es wurde wiederum ausgeäthert und aufgearbeitet, der Rückstand im Vakuum destilliert. Sdp.₁₂ 167—170°. In der Kältemischung erstarrt das Öl, wird aber beim Herausnehmen aus dieser wieder flüssig.

0.2150 g Sbst.: 0.7364 g CO₂, 0.1217 g H₂O.

C₁₅H₁₂ (192.18). Ber. C 93.70, H 6.29.

Gef. » 93.44, » 6.33.

Darstellung von 1-Phenyl-2-methyl-inden.

Die hierzu nötige α -Methyl-zimtsäure wurde nach den Angaben von R. Störmer und G. Voht²⁾ aus Benzaldehyd und Propionsäure-ester dargestellt und durch Reduktion und Ringschluß mit Hilfe von Schwefelsäure in das entsprechende 2-Methyl-indanon-1 verwandelt. 7 g Brombenzol wurden sodann mit 1.1 g Magnesiumspänen in 50 ccm absol. Äther in Reaktion gebracht. Man ließ darauf zu der Grignardschen Lösung unter Kühlung 7 g 2-Methyl-indanon-1 in 25 ccm absol. Äther zutropfen. Nach mehrstündigem Kochen wurde mit verd. Essigsäure unter Kühlung zersetzt und wie üblich aufgearbeitet³⁾. Das gewonnene Öl destillierte bei 14 mm mit dem Sdp. 177° und erstarrte. Schwach gelb gefärbte, glänzende Blättchen aus gew. Alkohol vom Schmp. 57.5°.

0.1159 g Sbst.: 0.3970 g CO₂, 0.0721 g H₂O.

C₁₆H₁₄ (206.11). Ber. C 93.16, H 6.83.

Gef. » 93.45, » 6.96.

Die pyrogene Destillation unter den Bedingungen, wie bei dem neuen Kohlenwasserstoff beschrieben, ergab das Ausgangsmaterial.

1-Methyl-inden.

Zur Darstellung wurde nach Roser⁴⁾ die Methyl-inden-carbonsäure über Natronkalk destilliert. Sdp. 99—102°. Die pyrogene Destillation des Methyl-indens ergab nur unverändertes Ausgangsmaterial. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie die beschriebenen.

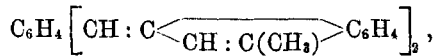
¹⁾ Die Übertragung dieser Reduktionsmethode auf andere Indanone zwecks Darstellung anderer substituierter Indene ist beabsichtigt.

²⁾ A. 409, 50 [1915].

³⁾ B. 50, 1661 [1917].

⁴⁾ A. 247, 129 [1888].

Dimethyl-1.1'-terephthalal-3.3'-di-inden,



entstand aus 3 g Methyl-inden und 1.5 g Terephthalaldehyd. Orange Krystalle aus Benzol, Schmp. 224°.

0.1220 g Subst.: 0.4192 g CO₂, 0.0656 g H₂O.

C₂₈H₂₂ (358.32). Ber. C 93.76, H 6.19.

Gef. » 93.74, » 6.02.

Berichtigungen.

Jahrg. 54, S. 1105, 140 mm v. o. lies: »1.8-Dioxy-4-naphthaldehyd«
statt: »1.8-Dioxy-2-naphthaldehyd«.

Jahrg. 54, S. 1106, 40 mm v. o. lies: »1.8-Dioxy-4-naphthaldehyd-phenylhydrazon«
statt: »1.8-Dioxy-2-naphthaldehyd-phenylhydrazon«.