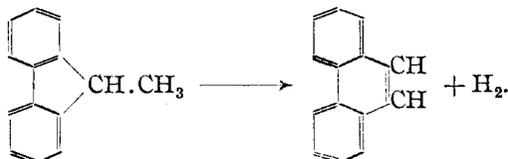


163. Julius v. Braun und Gottfried Manz: Über Benzopoly-methylenverbindungen, XIV.: Wärme-Umlagerung von α -Aryl-indenen in β -Aryl-indene.

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

(Eingegangen am 6. März 1929.)

Gelegentlich der kürzlich¹⁾ von dem einen von uns und E. Anton beschriebenen Synthese des Fluoranthens wiesen wir darauf hin, daß die seinerzeit von Graebe²⁾ erwartete Bildung dieses Kohlenwasserstoffs aus 9-Äthylfluoren, die im Sinne der dem Fluoranthen früher erteilten Formel gut denkbar war, im Sinne seiner von uns endgültig festgelegten Konstitution ausbleiben mußte. Graebe erhielt in der Tat aus 9-Äthylfluoren auf pyrogenem Wege einen allem Anschein nach mit 9-Methylphenanthren identischen Stoff, ebenso wie ihm das 9-Methylfluoren das Phenanthren selber lieferte. In beiden Fällen haben wir eine bei höherer Temperatur sich abspielende molekulare Umformung vor uns, welche, abgesehen von einem Austritt von Wasserstoff, einen von zwei an das gleiche Kohlenstoff-Atom gebundenen Aryl-Resten an ein benachbartes Kohlenstoff-Atom verschiebt:



Im Gebiete offener Verbindungen scheint eine solche Verschiebung auf zu große Schwierigkeiten zu stoßen, denn wir haben sie nicht andeutungsweise beim α, α -Diphenyl-äthan, $(C_6H_5)_2CH.CH_3$, und auch nicht beim α, α -Diphenyl-äthylen, $(C_6H_5)_2C:CH_2$, wahrnehmen können³⁾; mit größerer Wahrscheinlichkeit mußte man auf Grund der Graebeschen Versuche mit ihrem Eintritt bei kondensierten Ringsystemen rechnen, und als Vorarbeit für das Studium des Verhaltens α -arylierter Derivate des Naphthalins, Tetralins und Dialins, deren durch Dehydrierung zu erwartender Übergang in das Fluoranthen⁴⁾ durch eine derartige Phenyl-Wanderung eine unliebsame Komplikation erleiden konnte, sahen wir uns daher veranlaßt, die Verhältnisse vorerst an einem etwas einfacherem Material, dem α -Phenyl-inden (I), genau zu prüfen.

Dieser vor etwa 12 Jahren⁵⁾ von dem einen von uns dargestellte Kohlenwasserstoff ist bereits im Jahre 1921 von F. Mayer, A. Sieglitz und W. Ludwig⁶⁾ auf sein Verhalten bei höherer Temperatur, und zwar mit einem recht auffallenden Ergebnis, geprüft worden: die drei Forscher fanden, daß sich das α -Phenyl-inden bei Rotglut zum Teil in eine isomere Verbindung verwandelt, die viel höher schmilzt, bei der Oxydation Benzil-o-carbonsäure liefert, weder Wasserstoff noch Brom addiert, aus

¹⁾ B. **62**, 145 [1929].

²⁾ B. **37**, 4145 [1904].

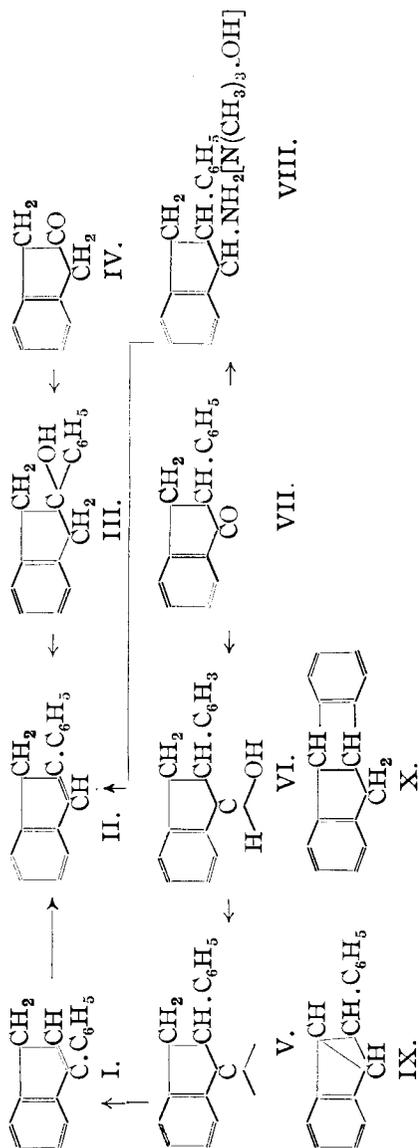
³⁾ Die von Buttenberg, A. **279**, 324 [1884], aus Diphenyl-chlor-äthylen, $(C_6H_5)_2C:CH.Cl$, beim Destillieren mit Kalk beobachtete Bildung von Stilben (neben Zersetzungsprodukten) scheint einen primären Zerfall des Moleküls in Bruchstücke $C_6H_5.CH <$ zur Voraussetzung zu haben.

⁴⁾ vergl. B. **62**, 147 [1929].

⁵⁾ B. **50**, 1661 [1917].

⁶⁾ B. **54**, 1397 [1921].

2-Phenyl-indanon (VII) durch Reduktion zum Carbinol VI und Kochen mit Schwefelsäure nicht gebildet wird und die sie daher nicht als β -Phenylinden (II) auffaßten⁷⁾, sondern für die sie eine der zwei recht ungewöhnlichen Formeln IX oder X zur Wahl stellten.



⁷⁾ Das ihrer Ansicht nach aus dem Carbinol entstand.

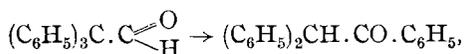
⁸⁾ vergl. Hanhart und Ingold, Journ. chem. Soc. London **1927**, 997; J. v. Braun, Ztschr. angew. Chem. **42**, 36 [1929].

Diese experimentellen Beobachtungen von F. Mayer und Mitarbeitern sind nun, wie wir feststellen mußten, zum Teil nicht zutreffend, und die daraus gezogenen Schlußfolgerungen verlieren dadurch die Grundlage. Das Produkt der bei Rotglut stattfindenden Isomerisierung des α -Phenyl-indens ist gegen katalytisch angeregten Wasserstoff nicht indifferent, sondern genau so aufnahmefähig wie z.B. Inden selber; es ist gegen Brom nicht resistent, sondern verschluckt mit größter Leichtigkeit 2 Atome davon; und daß es nichts anderes als β -Phenylinden ist, folgt weiter aus seiner leichten synthetischen Bildung auf zwei unabhängigen Wegen: aus β -Hydrindon (IV) mit Magnesiumbrombenzol über das Carbinol III und aus 2-Phenylhydrindon (VII) über dessen Oxim, die Amino-Verbindung (VIII) und die ihr entsprechende quartäre Base. Die Spaltung dieser letzteren verläuft glatt in der Richtung auf II, weil es bekanntlich⁸⁾ das am zum N β -ständigen C-Atom gebundene H-Atom ist, das beim Zerfall quartärer Ammoniumbasen aus dem Molekularverband herausgerissen wird.

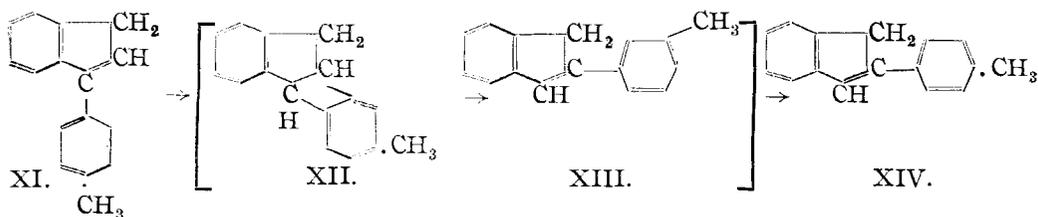
Ganz anders liegt die Sache bei einem Carbinol vom Typus VI, wie es F. Mayer und Mitarbeiter in den Händen hatten: die zahlreichen, seit etwa 20 Jahren namentlich von Tiffeneau und seinen Schülern über die sog. Retro-pinakolin-Umlagerung ausgeführten Ver-

suche haben erwiesen, wie sehr hier ein Wasser-Austritt im Sinne von V und eine darauffolgende, zu I führende Umformung bevorzugt werden⁹⁾, und so dürfte das von Mayer, Sieglitz und Ludwig aus VII erhaltene Produkt bestimmt nichts anderes als α -Phenyl-inden gewesen sein.

Die Wärme-Isomerisierung von α -Phenyl-inden verdient deshalb ein größeres Interesse, weil sie einen besonders einfachen, intramolekularen Umlagerungsprozeß darstellt und, wie wir glauben, noch ganz analogieles dasteht. Sie läßt sich in der Tat weder mit den zahlreich bekannten Umformungen direkt vergleichen, bei denen organische Reste vom Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff an den Kohlenstoff wandern, noch zeigt sie eine Analogie mit den namentlich in letzter Zeit genau untersuchten Isomerisierungen von α -Oxyden zu Ketonen oder Aldehyden, geschweige denn mit zahlreichen anderen, komplizierter verlaufenden Umlagerungsprozessen. Am meisten Ähnlichkeit dürfte sie vielleicht noch mit der in letzter Zeit von Daniloff entdeckten Isomerisierung von Aldehyden zu Ketonen, z. B.¹⁰⁾:

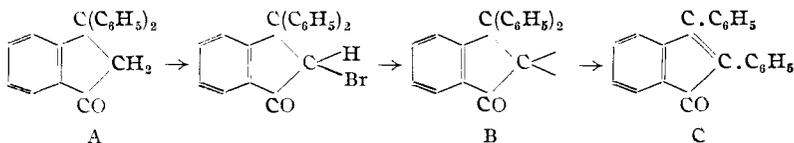


zeigen, die allerdings nur unter dem Einfluß saurer Mittel zustande kommt. Für den Übergang von α - in β -Phenyl-inden genügt die kurze Wirkung einer höheren Temperatur, und er besteht in einem einfachen Platzwechsel zwischen Phenyl und Wasserstoff, ohne daß etwa eine Zwischenphase wie X sich einschiebt. Wir konnten das durch Untersuchung des α -*p*-Tolyl-indens (XI) klar beweisen: denn dieses isomerisiert sich zu einheitlichem, auch synthetisch aus β -Hydrindon und Magnesium-*p*-bromtoluol zugänglichem β -*p*-Tolyl-inden (XIV), während die Annahme einer tetracyclischen Zwischenphase (XII) die Entstehung des β -*m*-Tolyl-indens (XIII) verlangen würde, das wir zum Vergleich dargestellt und von XIV ganz verschieden gefunden haben.



Was die treibende Kraft dieser Verschiebung von Arylresten, die, wie wir feststellten, nicht umkehrbar ist, betrifft, so dürfte sie in der Tendenz bestehen, durch eine bei höherer Temperatur gegebene Lockerung der

⁹⁾ Ganz neuerdings haben Moureu, Dufraisse und Baylocg, Bull. Soc. chim. France [4] **43**, 1371 [1928], in interessanter Weise eine Reihe leicht von A über B nach C führender Übergänge, z. B.:



verwirklicht.

¹⁰⁾ B. **59**, 377 [1926].

Bindungs-Verhältnisse aus einem energie-reicheren Gebilde ein energie-ärmeres entstehen zu lassen, ähnlich wie es z. B. Wieland¹¹⁾ für den Übergang von Hydrazobenzol in Benzidin anzunehmen geneigt ist. Wir hoffen, daß es uns durch genaue thermochemische Messungen möglich sein wird, an bereits untersuchten oder an ähnlichen neuen Beispielen die Richtigkeit dieser Annahme zu stützen.

Beschreibung der Versuche.

β -Phenyl-inden aus α -Phenyl-inden.

Zur Darstellung von β -Phenyl-inden leiteten wir, ähnlich wie es Mayer, Sieglitz und Ludwig getan hatten, in einem Destillierkölbchen unter 16 mm zum Sieden erhitztes α -Phenyl-inden als Dampf im CO_2 -Strom über eine 20 cm lange Schicht von auf Dunkelrotglut erhitzten Bimsteinstücken und fingen das Destillat in einer gut mit Eis gekühlten Vorlage auf. Es sammelte sich ein etwas gefärbter, von Öl durchsetzter Krystallbrei, der durch Zerreiben mit kaltem Alkohol fast quantitativ in das darin leicht lösliche α -Phenyl- und das sehr schwer lösliche β -Phenyl-Derivat getrennt werden konnte. Die Ausbeute an der β -Phenyl-Verbindung hängt von der Geschwindigkeit des Destillierens ab: sie beträgt beispielsweise 33 %, wenn man für 10 g eine Destillationsdauer von 10 Min. anwendet. Man kann so mit Leichtigkeit größere Mengen des Umwandlungsproduktes darstellen. In Bezug auf seinen Schmelzpunkt, die Löslichkeits-Verhältnisse, Zusammensetzung und Molekulargröße können wir die Angaben der genannten Autoren bestätigen. Es läßt sich unzersetzt destillieren und bleibt auch beim Überhitzen im Gegensatz zum α -Phenyl-inden unverändert. Ein quantitativ ganz wie oben bei Dunkelrotglut ausgeführter Versuch lieferte fast die ganze Menge unverändert zurück; der Schmelzpunkt des festen Destillats war nur unwesentlich (von 167^0 auf etwa 160^0) gesunken.

Suspendiert man β -Phenyl-inden in Holzgeist und schüttelt in Gegenwart von Pd-Tierkohle mit Wasserstoff, so beginnt sehr bald eine H_2 -Aufnahme, während gleichzeitig die farblosen Blättchen des Kohlenwasserstoffs anfangen, in Lösung zu gehen. Nach Aufnahme von 2 Atomen H — die Absorption ist dann beendet und das feste β -Phenyl-inden verschwunden — filtrierte man, dampft den Holzgeist ab und erhält im Rückstand ein schwach gelbes, nicht krystallisierendes Öl, das unter 10 mm bei 162 – 163^0 siedet und sofort analysenrein ist.

0.1186 g Sbst.: 0.4015 g CO_2 , 0.0734 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}$. Ber. C 92.78, H 7.22. Gef. C 92.83, H 6.97.

$d_4^{16} = 1.0821$, $n_D^{15} = 1.5955$. Mol.-Refr. Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}$ $\left| \frac{1}{6} \right| 62.07$, gef. 62.38.

In CS_2 -Lösung verschluckt das β -Phenyl-inden bei Raum-Temperatur rapide Brom bis zu einer Menge von 2 Atomen, ohne die geringste Bromwasserstoff-Entwicklung zu zeigen¹²⁾. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs bleibt in der berechneten Menge eine gelbliche Krystallmasse zurück, die roh bei 124 – 130^0 , nach dem Umkrystallisieren aus Benzol, wobei sie farblos wird, bei 130 – 131^0 schmilzt. Sie löst sich schwer in Äthylalkohol und Holzgeist.

0.1475 g Sbst.: 0.1568 g AgBr. — $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Br}_2$. Ber. Br 45.45. Gef. Br 45.24.

¹¹⁾ „Die Hydrazine“, S. 52.

¹²⁾ Ein altes, uns von Hrn. Prof. F. Mayer zur Verfügung gestelltes Präparat verhielt sich — und zwar in Chloroform-Lösung — ganz genau so.

Behandelt man das Brom-Anlagerungsprodukt mit einem weiteren Molekül Brom in CS_2 , so verschwindet das Halogen nur sehr langsam (erst nach Tagen) unter gleichzeitiger Entwicklung von BrH . Das nach dem Verdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende feste Produkt besitzt sehr annähernd die Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Br}_3$ eines Monobrom-substitutionsproduktes des primär gebildeten Dibromids, scheint aber seinem unscharfen Schmelzpunkt nach (133–137°) aus einem Gemisch von Isomeren zu bestehen.

β -Phenyl-inden aus β -Hydrindon (IV).

β -Hydrindon, das entweder nach Moore und Thorpe¹³⁾ über das *o*-Phenylen-diessigsäurenitril oder — in kleinen Mengen — sehr bequem nach J. v. Braun, O. Braunsdorf und G. Kirschbaum¹⁴⁾ aus *ac.* α -Oxy- β -brom-hydrinden gewonnen werden kann, liefert, wenn man es zu einer aus Magnesium und Brom-benzol hergestellten ätherischen Lösung zusetzt und in der üblichen Weise verarbeitet, ein öliges Reaktionsprodukt, das beim Destillieren im Hochvakuum (0.5 mm) nach einem geringen Vorlauf im wesentlichen bei 160–165° übergeht. Ein kleiner Teil bleibt als braune, glasartige Masse zurück. Das Destillat — ein schwach gelb gefärbtes, sehr dickes Öl, das erst nach Tagen den Beginn einer äußerst langsam fortschreitenden Krystallisation zeigt, stellt das fast reine Carbinol III dar.

0.1273 g Sbst.: 0.3975 g CO_2 , 0.0732 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 85.71, H 6.67. Gef. C 85.07, H 6.42.

Kocht man es mit 20-proz. Schwefelsäure am Rückfluß, so wird es bald fest und verwandelt sich nach kurzer Zeit restlos in reines β -Phenyl-inden vom Schmp. 167°.

β -Phenyl-inden aus β -Phenyl-indanon (VII).

Aus α -Phenyl-hydrozimtsäure dargestelltes β -Phenyl-indanon läßt sich auch in größerer Menge quantitativ in das zugehörige Oxim (Schmp. 157°) verwandeln, wenn man es in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin-Chlorhydrat und Natriumacetat über Nacht stehen läßt. Die abgeschiedene farblose Krystallmasse ist sofort rein.

Zur Darstellung der α -Amino-Verbindung VIII fanden wir auf Grund einiger Vorversuche am besten, das Oxim in der 20-fachen Menge Holzgeist zu lösen, die 4-fache Menge 20-proz. Essigsäure zuzusetzen und im Laufe von einigen Stunden die 40-fache Menge 5-proz. Natrium-amalgams mit der Vorsicht einzutragen, daß die Lösung stets essigsauer gehalten wurde. Dann wurde vom Hg abgegossen, stark mit Wasser verdünnt, mit HCl versetzt, mehrmals ausgeäthert und die saure Lösung in der üblichen Weise auf die Base verarbeitet. Sie geht nach gutem Trocknen unter 10 mm bei 180–184° als farblose, ziemlich dicke Flüssigkeit über, die auch bei starker Abkühlung nicht krystallisiert. Ausbeute: etwa 50% der Theorie.

0.1165 g Sbst.: 0.3688 g CO_2 , 0.0760 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}$. Ber. C 86.11, H 7.18. Gef. C 86.36, H 7.30.

Das Pikrat scheidet sich in Äther erst ölig ab, wird aber beim Reiben schnell fest und verwandelt sich allmählich in ein gelbes Krystallpulver vom Zers.-Pkt. 121–123°.

¹³⁾ Journ. chem. Soc. London **93**, 165 [1908].

¹⁴⁾ B. **55**, 3648 [1922].

Wird das α -Amino- β -phenyl-hydrinden in wäßrigem Alkali suspendiert und bei 0° mit Dimethylsulfat in geringem Überschuß geschüttelt, so geht es bald fast restlos in Lösung. Man äthert die geringe Trübung aus, setzt Jodkalium und konz. NaOH zu, nimmt die dickölige, dunkle Fällung in Chloroform auf, fällt mit Äther, löst die immer noch ölige Fällung in absol. Alkohol und versetzt langsam unter Reiben mit trockenem Äther, wobei das quartäre Jodid beim richtigen Arbeiten mit 70% Ausbeute schön fest zur Abscheidung gebracht werden kann. Es ist indessen so hygroskopisch, daß es bei der Analyse nur einen Näherungswert ergab.

Kocht man es mit 50-proz. Kalilauge am Rückfluß, so verflüssigt es sich erst, es tritt alsbald Trimethylamin-Geruch auf, die ölige Masse beginnt zu erstarren und verwandelt sich schließlich restlos in die farblosen Blättchen des völlig reinen β -Phenyl-indens.

α -*p*-Tolyl- (XI) und β -*p*-Tolyl-inden (XIV).

Die Synthese des α -*p*-Tolyl-indens läßt sich mit Hilfe von α -Hydrindon und der Magnesiumverbindung des *p*-Brom-toluols genau so wie die des α -Phenyl-indens durchführen. Beim Destillieren des Rohproduktes, das unter 11 mm von etwa 130° ab bis gegen 200° destilliert, beobachtet man deutlich eine Wasser-Abspaltung. Die zweite Destillation liefert nach einem kleinen Vorlauf das Hauptprodukt als im wesentlichen bei 184 – 188° (11 mm) siedendes, dickes, gelbliches Öl, das keine Neigung zur Krystallisation zeigt.

0.1263 g Sbst.: 0.4296 g CO₂, 0.0772 g H₂O.

C₁₆H₁₄. Ber. C 93.20, H 6.80. Gef. C 92.80, H 6.84.

Behandelt man es pyrogen unter den für das α -Phenyl-inden angegebenen Bedingungen, so erhält man ein teilweise krystallisierendes Destillat, aus dem durch Behandlung mit Alkohol ein darin schwer löslicher, mit dem Ausgangsstoff isomerer Bestandteil leicht isoliert werden kann. Er ist auch in Eisessig schwer löslich und krystallisiert in Blättchen von schwach bläulicher Fluoreszenz. Schmp. 183 – 184° . Die Ausbeute ist nur etwa halb so groß, wie in der Phenyl-Reihe.

2.620 mg Sbst.: 8.935 mg CO₂, 1.640 mg H₂O.

C₁₆H₁₄. Ber. C 93.20, H 6.80. Gef. C 93.04, H 7.00.

Seine Synthese aus β -Hydrindon verläuft ähnlich, wie oben für die Phenyl-Verbindung angegeben. Magnesium-*p*-bromtoluol und β -Hydrindon liefern ein Öl, das im Hochvakuum (0.2 mm) nach einem kleinen Vorlauf im wesentlichen bei 155 – 160° destilliert; dann steigt die Temperatur, und es hinterbleibt im Kolben ein geringer, dunkler, glasiger Rückstand. Die Fraktion 155 – 160° , die ihrer Zusammensetzung nach das allerdings nicht ganz reine β -Oxy- β -*p*-tolyl-hydrinden darstellt — es scheint bei der Destillation in merklicher Menge Wasser abgespalten zu werden —, fängt etwas schneller als die entsprechende Phenylverbindung an zu krystallisieren. Kocht man sie mit 20-proz. Schwefelsäure, so wird sie schnell und restlos in den vorhin erwähnten Kohlenwasserstoff vom Schmp. 184° verwandelt, dessen Konstitution als die des β -*p*-Tolyl-indens damit bewiesen wird.

β -*m*-Tolyl-inden.

Das mit β -*p*-Tolyl-inden isomere Produkt der *meta*-Reihe stellten wir dar durch Umsetzung des β -Hydrindons mit Magnesium-*m*-bromtoluol und Kochen des hierbei entstehenden, dickölgigen, unter 0.5 mm bei 165–170° siedenden Carbinols mit Schwefelsäure. Man erhält eine weniger leicht festwerdende Krystallmasse, die nach dem Abpressen auf Ton noch etwas bräunlich gefärbt ist und nicht ganz scharf schmilzt. Erst nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Holzgeist resultieren farblose Blättchen, deren Schmp. (99–100°), der bei nochmaligem Umkrystallisieren keine Änderung mehr erfährt, deutlich die Verschiedenheit von der *p*-Tolylverbindung dokumentiert.

2.500 mg Sbst.: 8.530 mg CO₂, 1.485 mg H₂O.

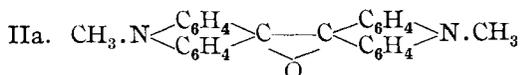
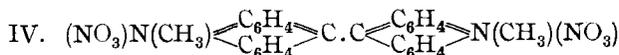
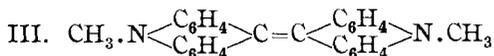
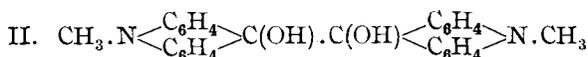
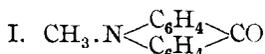
C₁₆H₁₄. Ber. C 93.20, H 6.80. Gef. C 93.08, H 6.64.

164. Kurt Lehmstedt und Heinrich Hundertmark:
Die Bildung von Diacridyl-Derivaten aus *N*-Methyl-acridon
(IV. Mitteil. über Acridin¹⁾).

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Hannover.]

(Eingegangen am 9. März 1929.)

H. Decker und G. Dunant²⁾ erhielten bei der Zinkstaub-Reduktion des *N*-Methyl-acridons (I) in Eisessig einen schwerlöslichen, gelben Niederschlag, den sie durch Kochen mit Salpetersäure in das Din Nitrat des Dimethyl-diacridiniums (IV) überführten. Sie nahmen an, daß aus dem Pinakon II durch weitere Reduktion das Dimethyl-diacriden III sich bildete, welches dann bei der Oxydation durch Salpetersäure in das quartäre Nitrat IV überginge.



Demgegenüber fanden P. Ehrlich und L. Benda³⁾, daß bei der Reduktion des 3.6-Diamino-10-methyl-acridons durch Zinkstaub in Salzsäure zunächst das Pinakon entsteht, welches sich unmittelbar in das diquartäre Chlorid umlagert. Hier tritt also kein dem Dimethyl-diacriden III entsprechendes Zwischenprodukt auf.

¹⁾ III. Mitteil.: B. 62, 414 [1929].

²⁾ B. 42, 1176 [1909].

³⁾ B. 46, 1938 [1913].