

ten. Der vollständige Umtausch wurde durch die Untersuchung der gebundenen austauschbaren Kationen überprüft. Bei der Desoxyribonucleinsäure ist die Einführung von Natrium- und Calciumionen noch nicht quantitativ gelungen. Die Werte der Tab. 8 sind daher noch nicht als endgültig anzusehen. Die für die Austauschversuche verwendeten Amine waren Handelspräparate mit den Reinheitsgraden rein bzw. reinst.

Für die *röntgenographische Untersuchung* der Quellung befanden sich die Präparate in Glaskapillaren, die nach der Einstellung des Quellungsgleichgewichtes abgeschmolzen worden waren. Bei den feinkristallinen Präparaten konnten nur Pulverdiagramme (FeK α -Strahlung, Kammerradius 57.3 mm) ausgewertet werden. Bei Texturpräparaten und Einkristallen wurden gelegentlich auch Drehkristall- bzw. Weissenberg-Aufnahmen zur Auswertung herangezogen. Die Aufnahmen für die Fourier-Projektion wurden sowohl mit CuK α - als auch mit MoK α -Strahlung gemacht. Als Pufferlösungen für die Untersuchung der p_H -Abhängigkeit waren Natriumdihydrogenphosphat-Dikaliumhydrogenphosphat, Natriumborat-Salzsäure und Natriumborat-Natronlauge in 0.01, 0.1 und 0.5 *m* Lösungen verwendet worden.

STEFAN GOLDSCHMIDT und BERNARD ACKSTEINER

Darstellung von substituierten Indenen

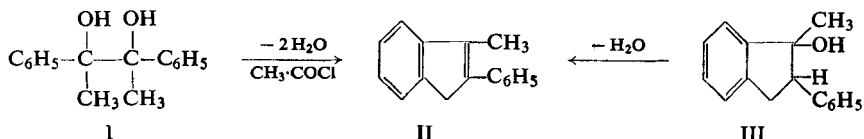
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 27. Dezember 1957)

Herrn Kollegen Graßmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Acetophenonazin läßt sich mit Chlor in 1.1'-Azo-[1.1'-dichlor-1.1'-diphenyl-äthan] überführen. In siedendem Benzol zersetzt es sich unter Stickstoffabspaltung und Bildung von 2.3-Dichlor-2.3-diphenyl-butan. Durch Erhitzen mit Zink oder Zinkchlorid entsteht 3-Methyl-2-phenyl-inden. Durch Zersetzung analog gebauter Azoverbindungen werden 2.3-Diphenyl-inden und 1.2-Diphenyl-3-benzyl-inden dargestellt.

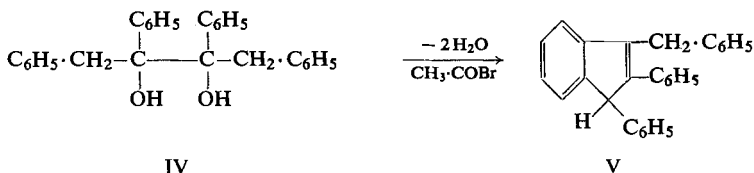
Substituierte Indene lassen sich durch Wasserabspaltung mit sauren Katalysatoren aus Pinakonen gewinnen. So entsteht aus Acetophenon-pinakon (I) 3-Methyl-2-phenyl-inden (II)¹⁾, das auch aus 1-Hydroxy-1-methyl-2-phenyl-hydrinden (III)²⁾ zu erhalten ist.



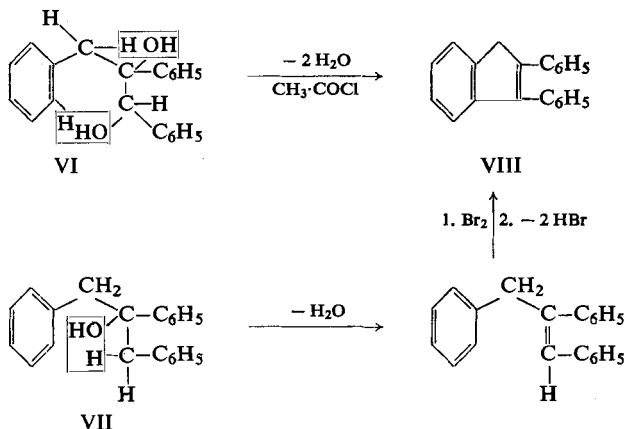
¹⁾ W. HAUSMANN und A. E. WILDER SMITH, J. chem. Soc. [London] 1949, 1030.

²⁾ O. BLUM-BERGMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 109 [1932].

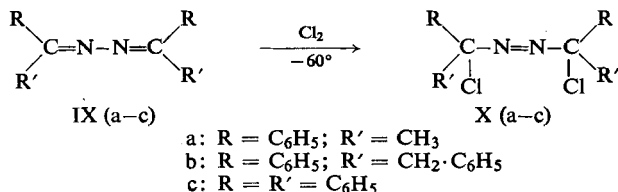
Analog liefert Desoxybenzoin-pinakon (IV) 1.2-Diphenyl-3-benzyl-inden (V)²⁾.



Aus dem unsymmetrischen Pinakon VI³⁾ oder dem 1.2.3-Triphenyl-propanol-(2) (VII)⁴⁾ entsteht 2.3-Diphenyl-inden (VIII)⁵⁾.



Gelegentlich unserer Arbeiten über Azoverbindungen der allgemeinen Formel X (R = Alkyl, R' = Aryl oder Alkyl)⁶⁾ ergaben sich neue Möglichkeiten zur Synthese



von substituierten Indenen. Die genannten Azoverbindungen X erhält man, wenn man Ketazine (IX) bei -60° mit Chlor umsetzt. So entsteht aus Acetophenonazin (IXa) 1.1'-Azo-[1.1'-dichlor-1.1'-diphenyl-äthan] (Xa). Nucleophile Reagenzien zersetzen diese Azoverbindung in heterolytischer Reaktion. Kocht man sie jedoch in benzolischer Lösung, so zerfällt sie unter Stickstoffabgabe und Bildung von 2.3-Dichlor-2.3-

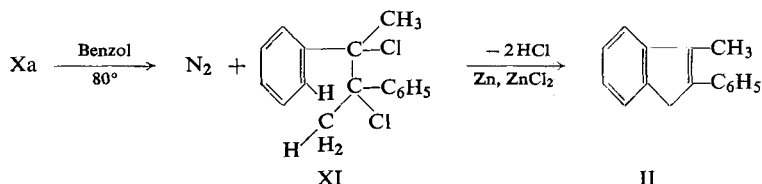
³⁾ A. ORÉKHOFF und M. TIFFENEAU, Bull. Soc. chim. France (4) 31, 253 [1922]; P. VALLETTE, Ann. Chimie 7, 537 [1952].

⁴⁾ A. ORECHOFF, Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 91 [1914].

⁵⁾ Das zunächst entstehende 1.2-Diphenyl-inden wird mit alkoholischer Kalilauge in 2.3-Diphenyl-inden umgelagert.

⁶⁾ ST. GOLDSCHMIDT, Angew. Chem. 69, 135 [1957]; B. ACKSTEINER, Diplomarbeit, Techn. Hochschule München, 1956.

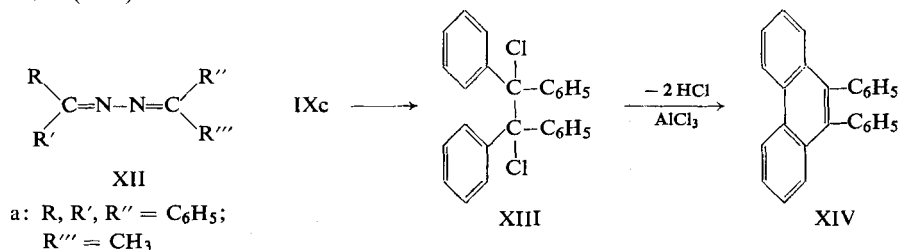
diphenyl-butan (XI), das bei Einwirkung von Zink oder Zinkchlorid in 3-Methyl-2-phenyl-inden (II) übergeht.



Bei der Darstellung des Indens ist es nicht erforderlich, das Butan XI zu isolieren. Man kann in einem Arbeitsgang die benzolische Lösung der Azoverbindungen nach Zugabe von Zink oder Zinkchlorid erhitzen, bis die Stickstoff- und Chlorwasserstoffabspaltung beendet ist.

Die angegebene Reaktionsfolge läßt sich auch auf andere, entsprechend substituierte Azine und Azoverbindungen übertragen. So erhält man, ausgehend vom Azin des Phenylbenzylketons (IXb), die Azoverbindung Xb und daraus 1.2-Diphenyl-3-benzyl-inden (V).

Die gleiche Reaktionsfolge läßt sich auch mit gemischten Azinen (XII) durchführen, die durch aufeinanderfolgende Umsetzung von Hydrazin mit zwei verschiedenen Ketonen leicht erhältlich sind. So kommt man z. B. vom Azin XIIa zum 2.3-Diphenylinden (VIII).



Setzt man das Benzophenonazin (IXc) ein, so entsteht über das 1.2-Dichlor-1.1.2.2-tetraphenyl-äthan (XIII) 9.10-Diphenyl-phenanthren (XIV)⁷⁾. Im Prinzip sollten auch andere Azoverbindungen, die an jedem der beiden Methylen-C-Atome eine Phenylgruppe tragen, zur Bildung 9.10-disubstituierter Phenanthrene befähigt sein. Offenbar ist aber die Bildung des Fünfrings immer dann bevorzugt, wenn die Möglichkeit zu seiner Bildung besteht. Weitere Versuche, die den Anwendungsbereich der neuen Synthese abgrenzen sollen, sind im Gange.

⁷⁾ J. SCHMIDLIN und R. v. ESCHER, Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 1160 [1910].

⁸⁾ K. TAIPALE, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 248 [1930].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1.1'-Azo-[1.1'-dichlor-1.1'-diphenyl-äthan] (Xa): In eine zerlegbare Kühlfalle, in der sich 10 g *Acetophenonazin (IXa)*⁸⁾ befanden, wurde bei -60° solange Chlor eingeleitet, bis sich eine geringe Menge flüssiges Chlor am Boden des Gefäßes abschied. Dann evakuierte man an der Wasserstrahlpumpe zunächst unter Kühlung, dann bei Zimmertemperatur, bis die anfangs kanariengelbe Masse völlig weiß geworden war. Ausb. quantitativ. *Xa* bildete farblose Nadeln vom Schmp. 108° (Zers.) (aus Aceton). Sie waren in Benzol, Äther, Aceton und Tetrahydrofuran leicht löslich, in Methanol, Anilin oder Phenylhydrazin zersetzten sie sich unter Gasentwicklung.

$C_{16}H_{16}Cl_2N_2$ (307.2) Ber. C 62.50 H 5.25 Cl 23.12 N 9.13
Gef. C 62.56 H 5.35 Cl 23.19 N 9.04

2.3-Dichlor-2.3-diphenyl-butan (XI): Eine Lösung von 4.2 g *Xa* in 30 ccm absol. Benzol wurde 45 Min. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdunsten des Benzols blieben 3.75 g eines braungefärbten Produktes zurück, das nach dem Umkristallisieren aus Äthanol in farblosen Nadeln vom Schmp. $160-170^\circ$ anfiel (Gemisch von Racemat und Meso-verbindung, aus dem durch Wasserdampfdestillation das Isomere vom Schmp. $112-114^\circ$ abgetrennt werden konnte).

$C_{16}H_{16}Cl_2$ (279.2) Ber. C 68.82 H 5.78 Cl 25.40 Gef. C 68.78 H 5.75 Cl 25.50

3-Methyl-2-phenyl-inden (II): 20 g der *Azoverbindung Xa* wurden in 55 ccm absol. Benzol gelöst und unter Einleiten von Stickstoff 20 Min. unter Rückfluß erhitzt. Dann gab man 5 g Zinkstaub oder 5 g wasserfreies Zinkchlorid portionsweise zu und erhitzte das Gemisch bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung. Die nach dem Abdunsten des Benzols verbleibenden Kristalle wurden vom Öl abgepreßt und aus niedrigsiedendem Petroläther umkristallisiert. Ausb. 7.0 g (52% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 73° . Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Methanol erhielt man 6.0 g *3-Methyl-2-phenyl-inden* vom Schmp. $76-78^\circ$.

$C_{16}H_{14}$ (206.3) Ber. C 93.16 H 6.84 Gef. C 93.16 H 7.01

Phenylbenzylketazin (IXb) wurde in Anlehnung an die Angaben von TAIPALE⁸⁾ dargestellt: Zur Lösung von 20 g *Desoxybenzoin* in 40 ccm Eisessig wurden 1.9 g 86-proz. *Hydrazinhydrat* gegeben. Das unter Erwärmung ausfallende Azin wurde nach mehreren Stdn. abgesaugt und mit dest. Wasser gewaschen. Ausb. 18.8 g (95% d. Th.). Gelbe Nadeln vom Schmp. 161° (aus Aceton), wenig löslich in Benzol, Aceton und Äthanol.

$C_{28}H_{24}N_2$ (388.5) Ber. C 86.56 H 6.23 N 7.21 Gef. C 86.34 H 6.28 N 7.07

1.2-Diphenyl-3-benzyl-inden (V): 12.5 g *IXb* wurden wie *IXa* in die farbl. *Azoverbindung Xb* übergeführt, die, wie bei II beschrieben, mit Zinkchlorid in Benzol umgesetzt wurde. Nach Umkristallisieren aus Eisessig und Methanol erhielt man 4.0 g (35% d. Th.) *1.2-Diphenyl-3-benzyl-inden (V)* vom Schmp. 118° , der beim Mischen mit einem nach BLUM-BERGMANN²⁾ hergestellten Vergleichspräparat unverändert blieb.

$C_{28}H_{22}$ (358.5) Ber. C 93.81 H 6.19 Gef. C 93.87 H 6.20

2.3-Diphenyl-inden (VIII): 10 g des gemischten *Ketazins XIIa* aus Benzophenon und Acetophenon⁹⁾ wurden mit Chlor in die farbl. *Azoverbindung* übergeführt, die vorsichtig gehandhabt werden muß, da sie sich beim Erwärmen, insbesondere in Berührung mit Zinkstaub, explosionsartig zersetzen kann. Sie wurde portionsweise ohne Lösungsmittel in einem Kolben bei 100° zersetzt, dann durch allmähliche Zugabe von 2 g Zinkstaub bei 130° Chlorwasser-

⁹⁾ TH. CURTIUS und F. RAUTERBERG, J. prakt. Chem. (2) 44, 206 [1891].

stoff abgespalten. Die sich beim Erkalten abscheidenden Kristalle wurden abgepreßt und nach dem Waschen mit Petroläther aus Eisessig und Äthanol umkristallisiert. Ausb. 4.2 g (46.5% d. Th.) 2,3-Diphenyl-inden vom Schmp. 110°; der Misch-Schmp. mit einem nach VALLETTE³⁾ dargestellten Präparat blieb unverändert.

1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetraphenyl-äthan (XIII): 10 g Benzophenonazin (IXc) wurden, wie bei IXa beschrieben, in Azo-[dichlor-diphenyl-methan] (Xc) übergeführt, das schon bei Zimmer-temperatur Stickstoff abzuspalten beginnt. Man gab nach dem Verjagen des überschüssigen Chlors 40 ccm Petroläther zu und filtrierte nach einiger Zeit das Dichlortetraphenyläthan (XIII) ab. Ausb. 9.5 g (85% d. Th.). Schmp. 180° (aus Benzol/Petroläther).

Die Überführung in 9,10-Diphenyl-phenanthren (XIV) ist von SCHMIDLIN⁷⁾ beschrieben worden.

MAX SCHMIDT und ARNOLD NORDWIG¹⁾

Abstufung des Reduktionsvermögens von Doppelhydriden des Typs LiXH₄

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 9. Januar 1958)

Herrn Professor W. Graßmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Es wurde versucht, auf reaktionskinetischem Wege das relative Reduktionsvermögen von Komplexen des Lithiumhydrids mit Wasserstoffverbindungen von Elementen der 3. Hauptgruppe des Periodensystems quantitativ zu ermitteln. Dabei konnten die Verbindungen Lithiumboranat, Lithiumalanat und Lithiumgallanat in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit bzw. ihrem Reduktionsvermögen gegenüber Cyclopentanon und Aceton in Diäthyläther und Tetrahydrofuran quantitativ gegeneinander abgestuft werden. — Im Rahmen der Untersuchungen wurde die Stöchiometrie der Reduktion von Carbonylverbindungen mit Doppelhydriden sowie die Empfindlichkeit einer Reihe von Nachweisreaktionen für diese Hydride quantitativ ermittelt.

Seit der Entdeckung des Lithiumalanates im Jahre 1947²⁾ hat sich die präparative Hydridchemie sehr rasch entwickelt. So wurden in wenigen Jahren eine große Anzahl neuer Hydride und Doppelhydride entdeckt, deren Eigenschaften bald das Interesse weiter Zweige der Chemie erregten (vgl. u. a. l. c.³⁾).

Nachdem über Theorie, Darstellung und Anwendung der Hydride in einer großen Zahl von Veröffentlichungen und Patentschriften berichtet wurde und wird, erscheint es zunächst verwunderlich, daß über die hervorstechendste Eigenschaft dieser Verbindungen, ihr Reduktionsvermögen, bis jetzt nur rein qualitative Aussagen be-

¹⁾ Diplomarbeit A. NORDWIG, Univ. München 1957.

²⁾ A. E. FINHOLT, A. C. BOND jr. und H. I. SCHLESINGER, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1199 [1947].

³⁾ E. WIBERG, Angew. Chem. **65**, 16 [1953].