

(-)-3-PHENYL-INDEN UND SEINE RACEMISIERUNG¹⁾

Kaspar Bott⁺

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 1 October 1965)

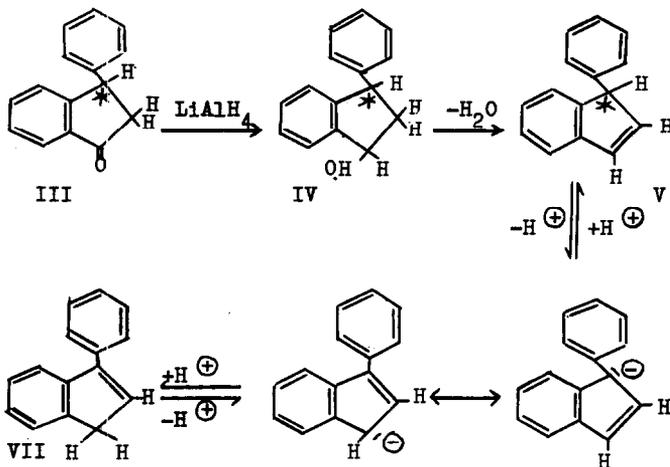
Die kürzlich beschriebene Isomerisierung optisch aktiver Indene²⁾ veranlaßt uns, Ergebnisse zu berichten, die im Rahmen unserer Arbeiten über die protonenkatalysierte Dreikohlenstofftautomerie erzielt wurden.

Isomerisierungsgeschwindigkeiten optisch aktiver Olefine lassen sich durch Messung der Drehwertsabnahme bestimmen, wenn mit der Verschiebung der Doppelbindung eine Aufhebung des Asymmetriezentrums einhergeht. Besonders geeignet sind Indenderivate mit einem Substituenten in 3-Stellung, weil hier die Doppelbindung nur in einer Richtung wandern kann, und bereits der erste Schritt dieser Wanderung mit einer Racemisierung verbunden ist.

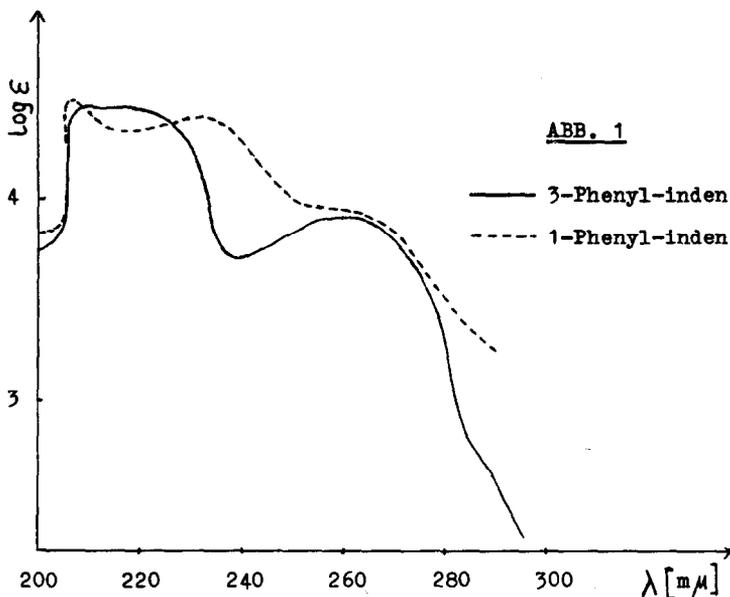
Die Synthese des optisch aktiven 3-Phenyl-indens (V) nahm ihren Ausgang vom racemischen 8-Phenyl-indanon (I)³⁾, dessen (+)-Antipoden man in Form des (-)-Mandelsäurehydrazons (II) (Schmp. = 182-183°C) abtrennen kann. Aus II wird durch Spaltung mit Brenz-

+ Neue Anschrift: Chemische Werke Hüls AG, Gruppe Forschung
4370 Marl (Deutschland)

traubensäure das aktive β -Phenyl-indanon (III) (Oxim: Schmp. = 175-176°C, $[\alpha]_D^{20} = +210^\circ$ in Dioxan) zurückgewonnen. Reduktion des Ketons III mit Lithiumalanat zum γ -Phenyl-indanol (IV) und dessen Dehydratisierung mit Kaliumbisulfat⁴ führen ohne Racemisierung zum linksdrehenden 3-Phenyl-inden (V) (Schmp. = 61-62°C, $[\alpha]_D^{20} = -232^\circ$ in Äthanol).



Lösungen von V in Äthylbromid oder Äther zeigen bei Zusatz von wasserfreier Perchlorsäure auch nach eintägigem Stehen keine Abnahme des Drehwerts. Das Ausbleiben einer Isomerisierung konnte mit Hilfe der UV-Spektren (Abbildung 1) bestätigt werden. Die Isomerisierungsversuche wurden mit dem gleichen Resultat auch an racemischem 3-Phenyl-inden (VI) (Schmp. = 35-36°C) vorgenommen. Die säurekatalysierte Wanderung der olefinischen Doppelbindung bei V bzw. VI erfordert eine Protonenaddition am C-Atom 1 des Indenringsystems. Die Reaktivität dieses Kohlenstoffatoms für elektrophile Additionen wird durch die Mesomerie des π -Elektronenpaares



mit dem Benzolkern offensichtlich stark herabgesetzt.

Infolge ihrer C-H-Acidität werden V und VI in einer 1/10 normalen alkoholischen Natriumäthylatlösung schnell und vollständig zu dem bekannten 1-Phenyl-inden (VII)⁵⁾ umgelagert, das sich somit als der energieärmere Kohlenwasserstoff erweist, weil hier die π -Bindung mit zwei aromatischen Kernen in Resonanz steht. Es ist die Aufgabe weiterer Untersuchungen, durch Verwendung geeigneter Basen die Geschwindigkeiten der Racemisierung, Isomerisierung und Protonenablösung zu messen.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. F. Klages danke ich für wertvolle Anregungen und für die freundliche Genehmigung zur Publikation der vorliegenden Arbeit.

Literatur

- 1) Teil der Dissert. K. Bott, Univ. München 1962.
- 2) A. M. Weidler und G. Bergson, Acta Chem. Scand. 18, 1487 (1964).
- 3) E. P. Kohler, Amer. Chem. J. 31, 649 (1904).
- 4) C. S. Rondestvedt, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4509 (1951).
- 5) J. v. Braun, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50, 1661 (1917).