

Aus dem intensiv dunkelrot gefärbten Reaktionsgemisch lassen sich im allgemeinen nur schwierig einheitliche Reaktionsprodukte abscheiden. Zuerst wurden daraus erhebliche Mengen Anilin-Chlorhydrat isoliert, ein Zeichen, daß das Trichlor-nitroso-methan mit Anilin unter Abspaltung von Chlorwasserstoff reagiert. Dann wurden kleine Mengen eines krystallisierten Farbstoffes erhalten, der bei der Analyse die Formel  $C_{13}H_{10}N_3Cl$  zeigte. Nach seiner Zusammensetzung und Bildung ist er das Phenylimino-benzol-azö-chlor-methan,  $C_6H_5.N:C(Cl).N:N.C_6H_5$ , das man in schlechter Ausbeute, aber mit Sicherheit erhält, wenn man nach folgender Vorschrift arbeitet: Zu einer Lösung von 9.2 g Trichlor-nitroso-methan in 90 ccm Alkohol setzt man eine Mischung von 6.1 g Anilin mit 10 ccm Eisessig hinzu, wobei gelinde Erwärmung eintritt. Wenn man das Gemisch in einem lose verschlossenen Kolben bei  $0^\circ$  stehen läßt, so scheiden sich nach 1—2 Tagen schöne, dunkelrote bis schwarze Krystalle mit metallischen Flächenschimmer aus. Sie werden abgesaugt, mit etwas Alkohol und Äther gewaschen und sind dann ganz rein. Sie schmelzen unt. Zers. bei  $208^\circ$ . Aus der Mutterlauge erhält man zuweilen noch eine zweite Krystallisation in seidig glänzenden Nadeln. Die Ausbeute beträgt etwa 0.5 g. Aus der Mutterlauge von diesen Krystallen lassen sich beim Einengen und Ausziehen mit Wasser Krystalle von Anilin-Chlorhydrat (Schmp. 190°) isolieren.

0.1104 g Sbst.: 0.2756 g  $CO_2$ , 0.0424 g  $H_2O$ . — 0.1079 g Sbst.: 17.3 ccm N ( $18.5^\circ$ , 710 mm). — 0.1197 g (umkryst.) Sbst.: 0.0692 g AgCl. — 0.1131 g Sbst.: 0.0650 g AgCl.

$C_{13}H_{10}N_3Cl$ . Bei. C 64.00, H 4.14, N 17.25, Cl 14.56.

Gef., 63.64, „ 4.30, „ 17.54, „ 14.30, 14.20.

Molekulargewichts-Bestimmung, kryoskopisch in Monochlor-essigsäure: 0.1898 g Sbst. in 28.3 g Monochlor-essigsäure (Gefrierpunkt:  $6.040^\circ$ , molare Gefrierpunkts-Erniedrigung  $5.21^\circ$ ): Gefrierpunkt d. Lösung  $5.888^\circ$ . — Mol.-Gew. ber. 243.56, gef. 230.

## 282. K. Ziegler und F. Crößmann: Über die vermeintliche Ringneigungs-Isomerie bei Inden-Derivaten.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 28. Mai 1929.)

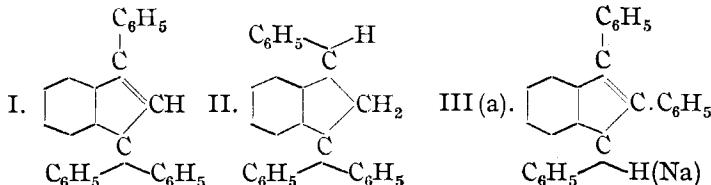
Vor kurzem haben W. Schlenk und E. Bergmann<sup>1)</sup> über eine Reihe neuer sonderbarer Isomerie-Fälle berichtet, die in dem Vorhandensein einer Ringneigung in kondensierten Ringsystemen begründet sein sollen. Ihre Ergebnisse sind nicht unwidersprochen geblieben<sup>2)</sup>. Es hat sich gezeigt, daß eine Reihe der Beobachtungen der beiden Autoren unschwer eine andere, weniger „revolutionäre“ Deutung finden kann.

Für das Inden folgerten Schlenk und Bergmann die Richtigkeit ihrer neuen Hypothese im wesentlichen aus zwei Tatsachen: aus der scheinbar gelungenen Spaltung des 2.3-Diphenyl-indons in optisch aktive Komponenten und aus dem Ergebnis des Studiums der Einwirkung von Natrium auf das 1.1.3-Triphenyl-inden (I). Hier entstand nach dem

<sup>1)</sup> A. 463, 125ff. [1928].

<sup>2)</sup> vergl. Meisenheimer, A. 469, 26 [1929]; Meerwein, B. 62, 1046 [1929]; Kliegl, B. 62, 1327 [1929].

Zersetzen der sich gut bildenden Alkalimetallverbindung mit Alkohol eine Substanz vom Schmp. 133°, die als Dihydro-triphenyl-inden (II) aufgefaßt wurde. Da sie verschieden war vom Endprodukt der direkten Hydrierung des Triphenyl-indens (I), glaubten Schlenk und Bergmann hier ein offensichtliches Beispiel einer neuartigen Isomerie aufgefunden zu haben.



Nach den Versuchen von Meisenheimer<sup>2)</sup> ist die Aktivierung des Diphenyl-indens tatsächlich nicht möglich. In der vorliegenden Notiz wird gezeigt, daß auch die zweite Stütze der neuen Ansicht auf dem Inden-Gebiet sich in anderer Weise erklärt.

Beim Studium der umfangreichen Arbeiten der beiden Autoren wird man auf einen offensichtlichen Widerspruch in der Begründung ihrer Ansicht im vorliegenden Falle aufmerksam. Es wird nämlich an einigen Stellen gezeigt, daß bei der Einwirkung von Alkalimetallen auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe gelegentlich ganz verwickelte Umlagerungen stattfinden<sup>3)</sup>, an der entscheidenden Stelle dagegen wird der normale Verlauf der Addition als selbstverständlich zur Begründung der Konstitution des Körpers vom Schmp. 133° vorausgesetzt. Darin liegt die Ursache der Täuschung.

Tatsächlich ist das sog. Dihydro-1,1,3-triphenyl-inden vom Schmp. 133° das Produkt einer Umlagerung. Läßt man Natrium auf die ätherische Lösung des Indens (I) einwirken, so bilden sich zunächst dunkel rotbraune Schlieren, und nach etwa einem Tage haben sich dunkle, glänzende Krystalle einer metallorganischen Verbindung abgeschieden. Schüttelt man weiter, so hellt sich die Farbe allmählich auf. Nach 3 Tagen ist die Lösung braun, und die zunächst dunklen Krystalle sind in ganz hellgelbe, durchsichtige Krystallflitter übergegangen. Diese Erscheinung beweist, daß sich hier offenbar kompliziertere Vorgänge abspielen. Auch Schlenk und Bergmann müssen diese Phase der Reaktion in Händen gehabt haben, da sie sogar 8 Tage schüttelten.

Bei der Aufklärung der Natur der hellgelben, sehr wenig intensiv gefärbten Natriumverbindung kamen uns Erfahrungen zugute, die der eine von uns durch längere Beschäftigung mit den verschiedenartigsten Alkalimetallverbindungen sammeln konnte. Es war uns bekannt — es geht dies auch aus Beobachtungen von Schlenk und Bergmann hervor —, daß sehr wenig intensive Färbungen den Substanzen vom Typus des Cyclopentadien-, Inden- und Fluoren-natriums eigentümlich sind. Wir vermuteten daher in der fraglichen Verbindung ein solches echtes Inden-natrium. Vom 1,1,3-Triphenyl-inden (I) kann sich ein solches nicht ableiten, da die aktiven Wasserstoffatome fehlen, wohl aber vom 1,2,3-Triphenyl-inden (III). Die Natriumverbindung (IIIa) dieses Indens haben

<sup>3)</sup> vergl. z. B. die Bildung von Dihydro-1,2,3-triphenyl-inden aus Tetraphenyl-propylen und Lithium, 1. c. S. 52, wo Schlenk und Bergmann selbst auf die Kompliziertheit der Reaktion hinweisen.

die mehrfach genannten Autoren selbst hergestellt und als citronengelbes Pulver beschrieben<sup>4</sup>). Die Ähnlichkeit mit dem Reaktionsprodukt aus 1.1.3-Triphenyl-inden war auffallend.

Wir vermuteten hiernach, daß sich dieses Inden bei der Einwirkung von Natrium über einstweilen ungeklärte Zwischenstufen hinweg unter intramolekularer Atomverschiebung (Phenyl-Wanderung) in die Natriumverbindung des 1.2.3-Triphenyl-indens (IIIa) verwandeln würde. Dann wäre das vermeintliche Dihydro-1.1.3-triphenyl-inden vom Schmp. 133° nichts anderes als 1.2.3-Triphenyl-inden (III) gewesen, das Schlenk und Bergmann gleichfalls an anderer Stelle ihrer Arbeit dargestellt haben<sup>5</sup>. Es soll bei 135° schmelzen. Die nahe Übereinstimmung der Schmelzpunkte war bemerkenswert.

Die Vermutung bestätigte sich. Die fragliche Substanz ist 1.2.3-Triphenyl-inden (III). Wir besaßen diese Substanz noch von früheren, andersartigen Untersuchungen her und konnten den Vergleich daher ohne Schwierigkeiten durchführen. Auch bei der Reduktion des Körpers vom Schmp. 133°, die man am einfachsten mit Natrium und Amylalkohol durchführt, entsteht erwartungsgemäß ein Dihydroprodukt, das mit dem Dihydro-1.2.3-triphenyl-inden von Schlenk und Bergmann (Schmp. 153°)<sup>6</sup>) identisch ist.

Schlenk und Bergmann haben also bei diesem Beispiel ihrer neuartigen Isomerie gar keine isomeren Dihydro-triphenyl-indene in Händen gehabt. Die Analysenwerte der beiden Körper sollten sich eigentlich in Kohlenstoff und Wasserstoff immerhin um je 0.6% unterscheiden. Es ist offensichtlich, daß hier eine zufällig nicht ganz exakte Analyse<sup>7</sup>) das Urteil der beiden Autoren an entscheidender Stelle getrübt hat.

Es besteht daher keinerlei Grund mehr, in der Inden-Reihe das Vorliegen besonderer sterischer Verhältnisse anzunehmen.

Mit der Aufklärung des Mechanismus der neu aufgefundenen Umlagerung sind wir beschäftigt.

Nachschrift vom 1. Juni 1929: Der Anlaß zur vorstehenden kleinen Untersuchung war für uns die ganz allgemeine Erkenntnis des in der Begründung der Ansicht von Schlenk und Bergmann vorhandenen Widerspruchs. Wie wir jetzt erfahren, hat Hr. Meerwein (Marburg), schon seit einiger Zeit aus Überlegungen theoretischer Art heraus die bestimmte Vorstellung gehabt, daß die Frage dieses „Isomerie-Falls“ in der jetzt von uns erkannten Weise ihre Lösung finden würde.

<sup>4</sup>) 1. c., S. 259.

<sup>5</sup>) 1. c., S. 258.

<sup>6</sup>) 1. c., S. 257.

<sup>7</sup>) Die fraglichen Werte für C und H liegen nicht etwa so, daß sie im einen oder anderen Sinne gedeutet werden könnten, sondern stimmen scharf auf ein Dihydro-triphenyl-inden.