

c	M	ρ	ε	n^2	$P_{1/2}$	$PE_{1/2}$	P	P_E	P_{A+O}
4) <i>p</i> -Chlor-diphenylsulfon ($t = 23.4^0$).									
o	78	0.8746	2.2771	2.2771	26.631	26.631	—	—	→
0.00477	78.831	0.8788	2.4109	2.2803	28.691	26.830	458.8	68.3	390.5
0.00665	79.160	0.8805	2.4618	2.2822	29.454	26.919	451.3	69.9	381.4
0.01004	79.753	0.8835	2.5542	2.2850	30.806	27.069	442.2	70.2	372.0
0.01518	80.648	0.8880	2.6890	2.2884	32.712	27.285	426.3	69.7	356.6

$$P_{A+O}^\infty = 407. \quad \mu = 4.42.$$

5) Thianthren ($t = 21.8^0$).

o	78	0.8765	2.2803	2.2803	26.618	26.618	—	—	→
0.01899	80.620	0.8931	2.3672	2.3089	28.259	27.419	113.04	68.84	44.20
0.02153	80.971	0.8954	2.3760	2.3127	28.436	27.526	111.09	68.80	43.29
0.02428	81.351	0.8978	2.3956	2.3156	28.770	27.624	115.26	68.08	47.18
0.02641	81.646	0.8996	2.4023	2.3186	28.908	27.709	113.31	67.94	45.37

$$P_{A+O}^\infty = 59. \quad \mu = 1.7.$$

6) Thianthen-disulfoxyd vom Schmp. 246⁰ ($t = 18.8^0$).

o	78	0.8801	2.2864	2.2864	26.599	26.599	—	—	→
0.00040	78.069	0.8802	2.2973	2.2870	26.775	26.627	462.0	94.7	367.3

$$\mu = 4.2.$$

7) Thianthren-disulfoxyd vom Schmp. 279⁰ ($t = 19.4^0$)²⁶⁾.

o	78	0.8794	2.2852	2.2852	26.602	26.602	—	—	→
0.00172	78.292	0.8798	2.2944	2.2872	26.822	26.718	154.3	93.6	60.7

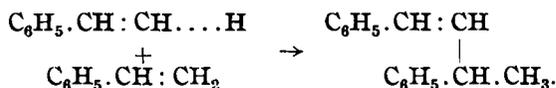
$$\mu = 1.7.$$

91. Ernst Bergmann und Hans Taubadel: Über den Mechanismus der Polymerisationsvorgänge, 3. Mitteil.: Über das dimere Inden¹⁾.

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

(Eingegangen am 22. Januar 1932.)

Die Dimerisation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe vom Styrol-Typus (Styrol²⁾, *asymm.* Diphenyl-äthylen³⁾, α -Methyl-tyrol¹⁾) verläuft stets primär nach demselben Schema: Ein Wasserstoffatom am β -ständigen Kohlenstoff wird „aktiviert“ und wandert an das β -ständige Kohlenstoffatom eines zweiten Moleküls; der Rest des ersten Moleküls sättigt sich mit der am α -ständigen Kohlenstoffatom des zweiten freiwerdenden Valenz ab, z. B.:

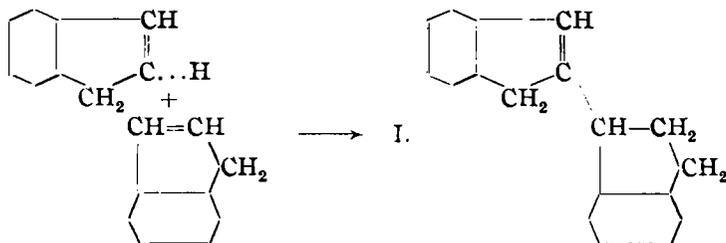


²⁶⁾ Es mag noch hervorgehoben werden, daß die *trans*-Form zwar den höheren Schmp., aber die größere Löslichkeit besitzt. Die verwendeten Lösungen waren ungefähr gesättigt. ¹⁾ 2. Mitteil. vergl. Bergmann, Taubadel u. Weiß, B. **64**, 1493 [1931].

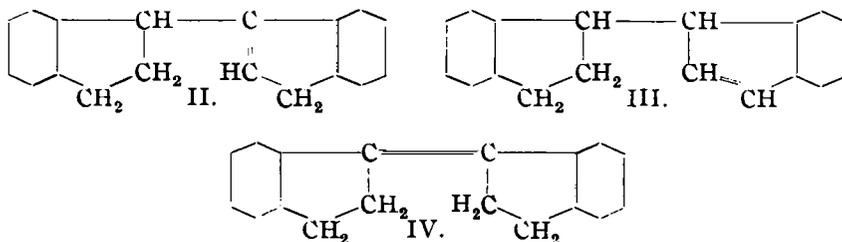
²⁾ Erlenmeyer, A. **135**, 122 [1865]. — Königs u. Mai, B. **25**, 2658 [1892]. — Fittig u. Erdmann, A. **216**, 187 [1882]. — Stobbe u. Posnjak, A. **371**, 287 [1909].

³⁾ Bergmann u. Weiß, A. **480**, 49 [1930].

Es war zu erwarten, daß sich Inden auch im Verlauf der Dimerisation wie in seinen sonstigen Reaktionen als nahes Analogon des Styrols erweisen würde, daß also sein Dimerisationsprodukt⁴⁾ nach dem Schema:



entstehen und ein 2- α -Hydrindyl-inden (I) darstellen würde. Von Stobbe und Färber⁵⁾ sind in einer eingehenden Untersuchung des Di-indens noch drei weitere Formeln (II, III, IV) zur Auswahl gestellt werden, die wie Formel I den bisher bekannten Tatsachen gerecht werden: Di-inden besitzt eine aliphatische Doppelbindung, die durch Bromierung und Hydrierung nachgewiesen werden kann, und liefert bei der Oxydation α -Hydrindon.



Eine Entscheidung ist auf Grund der folgenden Feststellungen und Überlegungen möglich: Diinden liefert mit Amylnitrit und Natrium-äthylat eine Mono-isonitrosoverbindung. Damit scheidet Formel IV aus, denn eine Verbindung dieser Struktur besitzt kein reaktives Methylene. Verbindung I und II hingegen können ein solches Derivat geben, ebenso Verbindung III nach vorangehender Umlagerung in die allyl-isomere Form II, eine Umlagerung, die nach den vorliegenden Erfahrungen an ähnlichen Objekten⁶⁾ im alkalischen Medium spontan verläuft⁷⁾.

Wir haben weiter Verbindung III synthetisch hergestellt, indem wir 1-Chlor-hydrinden mit Inden-lithium in Reaktion brachten. Das Umsetzungsprodukt ist ölig und vom wohlkristallisierten Di-inden sicher

⁴⁾ Das Di-inden ist zuerst von Weißgerber, B. 44, 1438 [1911], bearbeitet worden.

⁵⁾ B. 57, 1838 [1924].

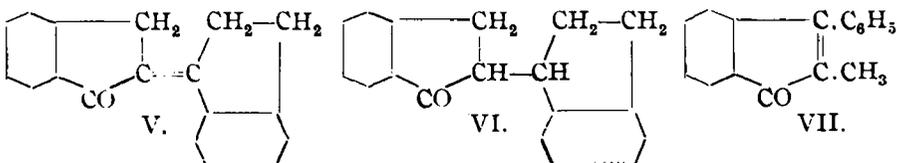
⁶⁾ vergl. z. B. Ch. Courtot, Ann. Chim. Phys. [9] 4, 110 [1915], 5, 66 [1916]. — Thiele u. Merck, A. 415, 257 [1918]. — W. Bernthsen, A. 415, 274 [1918]. — Wüest, A. 415, 291 [1918].

⁷⁾ Daß es uns trotz zahlreicher Versuche nicht gelang, Di-inden mit aromatischen Aldehyden zu kondensieren, möchten wir auf eine sterisch hindernde Wirkung des 2-ständigen Substituenten zurückführen. Nach Beobachtungen von O. Zwecker (Dissertation, Berlin 1930) schlagen derartige Versuche auch beim 2-Phenyl-inden fehl.

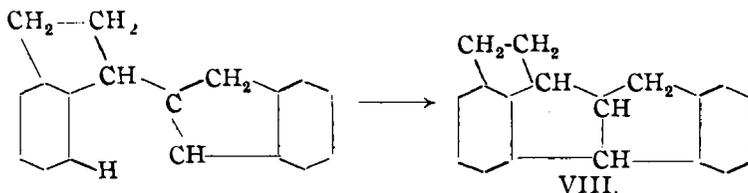
verschieden. Es kann ferner durch Behandeln mit alkohol. Alkali nicht in Di-inden umgelagert werden, so daß auch Formel II ausscheidet. Auf diesem Wege ist also für Di-inden indirekt Formel I bewiesen⁸⁾.

Naturgemäß haben wir uns auch um eine eindeutige Synthese für eine Verbindung der Formel I bemüht, allerdings ohne Erfolg. Wir gingen aus vom Anhydro-bis-hydrindon-(I) (V), das sich durch Behandeln mit Phosphor und Jodwasserstoff in Eisessig-Lösung in 2- α -Hydrindyl-hydrindon-(I) (VI) überführen ließ. (In ganz analoger Weise wird unter den angegebenen Bedingungen auch 2-Methyl-3-phenyl-indon-(I) (VII) einfach zu 2-Methyl-3-phenyl-hydrindon-(I) und nicht weiter reduziert.) VI sollte zu dem korrespondierenden sekundären Alkohol reduziert werden, dessen Dehydratisierung zu I geführt hätte. Leider gelang es uns nicht, von VI ein definiertes Reduktionsprodukt zu erhalten.

Die ungesättigten Dimeren des α -Methyl-styrols und des *asymm.* Diphenyl-äthylens lassen sich sekundär in gesättigte Isomere überführen, die wir vor einiger Zeit als Inden-Abkömmlinge sicher erwiesen haben. Di-inden (I) ist einer analogen Weiterveränderung nicht fähig. Der Grund



dafür ist zweifellos der, daß die zu erwartende polycyclische Verbindung VIII aus Ringspannungs-Gründen nicht stabil sein kann⁹⁾:



Beschreibung der Versuche.

Isonitrosoverbindung des Di-indens.

5.1 g Di-inden¹⁰⁾ und 11.4 ccm Amylnitrit wurden in eine Auflösung von 5.4 g Natrium in 75 ccm Alkohol eingetragen und 2 Stdn. stehen gelassen. Dann wurde in Wasser gegossen, schwach angesäuert und ausgeäthert. Der beim Eindampfen des Äthers hinterbleibende schmierige Rückstand schied beim Stehen mit Petroläther 2 g gelbroter Krystalle aus, die aus wenig Chloroform umkrystallisiert wurden. Man erhält so -- aller-

⁸⁾ Sie ist auch von Whitby u. Katz, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 1160 [1928], ohne nähere Begründung als die wahrscheinlichste bezeichnet worden; vergl. auch Canad. Journ. Research **4**, 344, u. zw. 351 [1931].

⁹⁾ vergl. v. Braun u. Anton, B. **62**, 145 [1928].

¹⁰⁾ Darstellung nach Stobbe u. Färber, l. c. Sdp.₁₂ 210°, Schmp. 53°. Ausbeute 55%.

dings unter erheblichen Verlusten — gelbe Nadeln, die bei 201° scharf (unter Braunfärbung) schmelzen.

4.517 mg Sbst.: 13.565 mg CO₂, 2.31 mg H₂O. — 3.191 mg Sbst.: 0.148 ccm N (22.5°, 770 mm).

C₁₈H₁₅ON. Ber. C 82.8, H 5.8, N 5.4. Gef. C 82.0, H 5.7, N 5.4.

1- α -Hydrindyl-inden (III).

1-Chlor-hydrinden wurde nach Weißgerber¹¹⁾ durch Sättigung von Inden mit Chlorwasserstoffgas bei -20° und anschließende Vakuum-Destillation dargestellt. Das an der Luft schwach rauchende, farblose Öl siedete unter 22 mm Druck bei 105°, war aber, wie die Analyse zeigt, nicht ganz inden-frei zu erhalten. Das Präparat ist sehr zersetzlich.

0.2432 g Sbst. (nach Baubigny): 14.2 ccm π /₁₀-AgNO₃-Lösung.

C₉H₉Cl. Ber. Cl 23.0. Gef. Cl 20.7.

Inden-lithium, nach Schlenk und Bergmann¹²⁾ aus 7.2 g Inden dargestellt, wurde mit 10.7 g des wie oben erhaltenen 1-Chlor-hydrindens umgesetzt. Die Reaktion verlief unter Erwärmung und ergab eine braune Masse, die 24 Stdn. bei 60° gehalten und dann in Wasser gegossen wurde. Das im üblichen Gang der Aufarbeitung erhaltene Öl wurde durch Vakuum-Destillation gereinigt. Sdp.₁₂ 190—192°.

0.2312 g Sbst.: 0.7875 g CO₂, 0.1434 g H₂O.

C₁₈H₁₆. Ber. C 93.1, H 6.9. Gef. C 92.9, H 6.9.

2- α -Hydrindyl-hydrindon-(I) (VI).

Das notwendige Anhydro-bis-hydrindon (V) wurde nach Kipping¹³⁾ aus Hydrindon-(I) und der 10-fachen Menge Schwefelsäure (1 Tl. konz. Schwefelsäure und 2 Tle. Wasser) durch 1-stdg. Kochen dargestellt. Der erhaltenen festen, braunen Masse wird das Anhydro-bis-hydrindon durch Auskochen mit Alkohol entzogen, in dem das in der Hauptsache entstehende Truxen unlöslich ist. Die beim Abkühlen aus den alkoholischen Extrakten sich abscheidenden Krystalle werden aus Propylalkohol umkrystallisiert. Gelbliche Nadeln vom Schmp. 142—143°. Ausbeute höchstens 10%.

3 g Anhydro-bis-hydrindon wurden mit 6 g rotem Phosphor und 15 ccm Jodwasserstoffsäure (nach Zeisel) in 75 ccm Eisessig 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert, mit Sodalösung entsäuert, getrocknet und eingedampft. Der dunkelbraune Rückstand krystallisierte sofort (2.8 g) und wurde durch Krystallisation aus Methylalkohol gereinigt. Farblose Krystalle vom Schmp. 94°.

0.0506 g, 4.660 mg Sbst.: 0.1618 g, 14.870 mg CO₂, 0.0297 g, 2.67 mg H₂O. — 0.241, 0.261 mg Sbst. in 2.330, 2.660 mg Campher: $\Delta = 16.5^\circ, 15.7^\circ$.

C₁₈H₁₆O. Ber. C 87.1, H 6.5, M.-G. 248. Gef. C 87.1, 87.0, H 6.6, 6.4, M.-G. 251, 250.

Beim Versuch der katalytischen Hydrierung (in siedendem Propylalkohol) wurde nur Ausgangsmaterial zurückerhalten, Reduktion (von I g) mit Natrium (1.2 g) und Alkohol (30 g) lieferte ein Öl, das nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Die Tatsache, daß es mit konz. Schwefel-

¹¹⁾ B. 44, 1444 [1911].

¹²⁾ A. 463, 227 [1928].

¹³⁾ Journ. chem. Soc. London 65, 496 [1894].

säure dieselbe hellrote Halochromie zeigt wie Di-inden, läßt vermuten, daß es wenigstens zum Teil aus diesem Kohlenwasserstoff besteht.

3-Phenyl-2-methyl-hydrindon-(I).

5 g 2-Methyl-3-phenyl-indon (VII)¹⁴ wurden mit 10 g rotem Phosphor und 25 ccm Jodwasserstoffsäure in 125 ccm Eisessig 3 Stdn. gekocht. Aufarbeitung in der oben angegebenen Weise lieferte ein Öl, das beim Reiben krystallisierte. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther oder wenig Methylalkohol wurden in einer Ausbeute von 1.2 g wohlausgebildete Krystalle vom Schmp. 64–65° erhalten, die der Analyse nach 3-Phenyl-2-methyl-hydrindon-(I) darstellten.

4.946 mg Sbst.: 15.715 mg CO₂, 2.95 mg H₂O. — 0.260, 0.290 mg Sbst. in 2.290, 2.430 mg Campher: Δ = 20°, 22°.

C₁₆H₁₆O. Ber. C 86.5, H 6.3, M.-G. 222. Gef. C 86.7, H 6.6, M.-G. 227, 217.

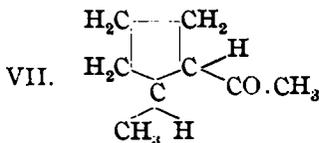
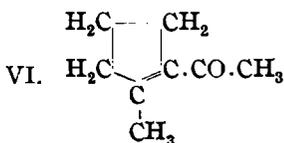
92. F. Unger: Bemerkung zu der Arbeit von H. Hopff: Über Friedel-Craftssche Reaktionen in der aliphatischen und hydroaromatischen Reihe.

[Aus d. Pharmazent. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. Februar 1932.)

Im November-Heft (1931) der „Berichte“ beschreibt H. Hopff¹⁾ Versuche, bei denen er die Friedel-Craftssche Keton-Synthese mit Erfolg bei gesättigten Kohlenwasserstoffen, wie Pentan, Cyclohexan u. a., anwendet. Aus Cyclohexan z. B. will er dabei Hexahydro-acetophenon erhalten haben. Durch einen späterhin allerdings mehrfach angezweifelt Befund von O. Aschan²⁾, der bei der Einwirkung von AlCl₃ auf Cyclohexan die Bildung von Methyl-cyclopentan beobachtete, angeregt, wurde dieser Versuch eingehender Nachprüfung unterzogen. Diese ergab, daß sich die bei Einwirkung von Acetylchlorid und AlCl₃ auf Cyclohexan gebildeten Reaktionsprodukte vom Methyl-cyclopentan und Methyl-cyclopenten, nicht aber vom Cyclohexan, ableiten; Hexahydro-acetophenon, sowie auch Tetrahydro-acetophenon waren nicht auffindbar.

Ein gleiches Ergebnis hatten über dieselbe Reaktion inzwischen veröffentlichte Untersuchungen von C. D. Nenitzescu und C. N. Jonescu³⁾, die aus Cyclohexan, Acetylchlorid und AlCl₃ 1-Methyl-2-acetyl-cyclopentan (VII), ferner Di-[methyl-cyclopentyl] und eine letzterem entsprechende ungesättigte Verbindung in ungefährer Übereinstimmung mit meinen Untersuchungen erhielten. Von dem gesättigten Keton VII konnte aber abweichend von den Angaben dieser Autoren durch fraktionierte Krystallisation der Semicarbazone als zweites Keton, das 1-Methyl-2-acetyl-



¹⁴) Zur Darstellung vergl. Bergmann u. Weiß, A. 480, 73 [1930].

¹⁾ B. 64, 2739 [1931].

²⁾ A. 324, 10, 33 [1902].

³⁾ A. 491, 189 [1931].