

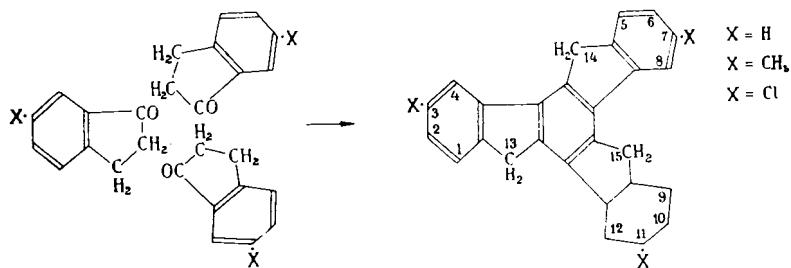
237. Reinhard Seka und Walter Kellermann^{*)}: Über Verfahren zur Darstellung von Derivaten des Tribenzylenbenzols.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie u. Organ.-chem. Technologie d. Techn. Hochschule in Graz.]

(Eingegangen am 6. November 1942.)

Die Versuche zur Synthese von trisubstituierten Tribenzylenbenzol-Verbindungen aus eindeutig charakterisierten monosubstituierten Phthaläsuren führten, wie in einer früheren Arbeit gezeigt wurde¹⁾, nicht zu einheitlichen Stoffen, sondern zu einem Isomerengemisch, in dem 4 isomere Tri-substitutionsprodukte enthalten sein können.

Da es aber insbesondere für die beabsichtigte Untersuchung der Absorptionsspektren der Derivate des Tribenzylenbenzols notwendig war, eindeutig charakterisierte Verbindungen zu besitzen, wurden Verfahren ausgearbeitet, um wenigstens die diesen substituierten Tribenzylenbenzolen entsprechenden substituierten Kohlenwasserstoffe, das sind die Derivate des Tribenzylenbenzols, einheitlich zu gewinnen. Die Darstellung des Grundstoffs dieser Reihe, des Tribenzylenbenzols aus niedrigmolekularen Verbindungen, ist wiederholt beschrieben worden: sie gelingt aus dem Inden oder Polyindenen unter dem Einfluß von Wärme und Druck²⁾ oder ausgehend von Inden-Abkömmlingen, z. B. vom Indanon-(1). Es gibt hier auch eine Reihe von Reaktionen, bei denen das Tribenzylenbenzol als sozusagen unerwünschtes Produkt entstand, da dabei Umsetzungen des Indanons-(1) mit anderen Stoffen beabsichtigt waren. So entsteht es nach H. J. Backer und H. B. J. Schurink³⁾ aus Indanon-(1) mit Pentaerythrit in Gegenwart von Chlorzink, nach J. v. Braun⁴⁾ aus Indanon-(1) mit Phenol unter dem Einfluß von Chlorwasserstoff oder nach Ch. Courtot und V. Oupérouff⁵⁾ bei der beabsichtigten Reaktion zwischen Indanon-(1) und Dimethylanilin in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Die Verfahren, die die präparative Darstellung des Tribenzylenbenzols aus Indanon-(1) bezwecken, benützen verschiedene Kondensationsmittel: so arbeitet J. Hausmann⁶⁾ mit konz. Salzsäure im Bombenrohr,



^{*)} Vergl. W. Kellermann, Dissertat. Graz 1942 (D) 306.

¹⁾ R. Seka, G. Bach u. W. Kellermann, Monatsh. Chem., im Druck.

²⁾ Siehe z. B.: M. Weger u. A. Billmann, B. **36**, 644 [1903]; H. Stobbe u. F. Zschoch, B. **60**, 457 [1927]; H. A. Bruson, B. **60**, 1095 [1927]; L. Kahl, Rütgerswerke A.-G., Dtsch. Reichs-Pat. 648 594 (C. **1937** II, 3814); Dtsch. Reichs-Pat. (Zweigstelle Österreich) 158 422 (C. **1940** II, 407); E. Dietzel, Rütgerswerke A.-G., Dtsch. Reichs-Pat. 696 724 (C. **1940** II, 3267).

³⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**, 1066 [1931] (C. **1932** I, 43).

⁴⁾ J. v. Braun u. Mitarb., A. **507**, 22 [1933].

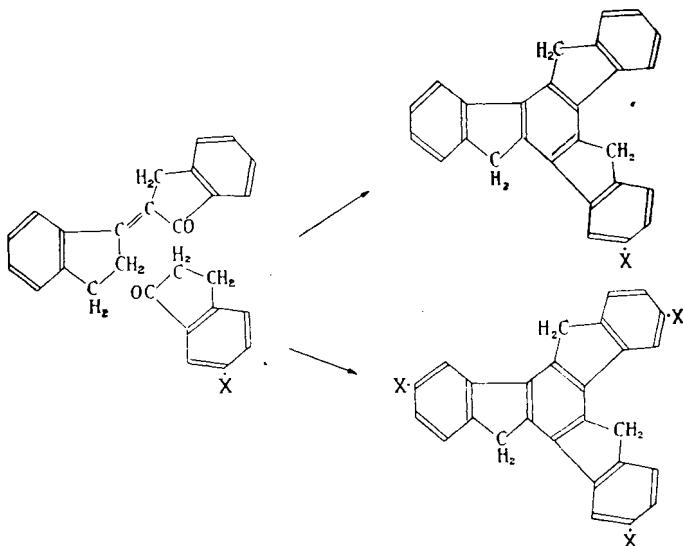
⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **191**, 416 [1930] (C. **1930** II, 2650). ⁶⁾ B. **22**, 2022 [1889].

während Fr. St. Kipping⁷⁾) entweder mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Phosphorpentooxyd kondensierte.

Diese Verfahren sollten nun bei entsprechend substituierten Indanonen erprobt werden. Als Ausgangsmaterialien dienten eindeutig charakterisierte Derivate des Indanon-(1), die nach den bekannten Ringschlußreaktionen der Hydrozimtsäurechloride mit Aluminiumchlorid dargestellt wurden. Bei den substituierten Indanon-(1)-Verbindungen kommt für die Kondensation nur die neben der CO-Gruppe liegende CH₂-Gruppe in Frage; deshalb muß man annehmen, daß in diesem Falle die Kondensation zu einem einheitlichen Stoffe führen wird.

Die substituierten Indanone wurden zuerst unter möglichst schonenden Bedingungen mit konz. Salzsäure im Bombenrohr bei 100° kondensiert. Aber schon beim 6-Chlor-indanon-(1) ergab sich, daß unter diesen Umständen die Kondensation im wesentlichen beim Anhydro-bis-[6-chlor-indanon-(1)] stecken blieb und nur in ganz unbefriedigenden Ausbeuten das substituierte Tribenzylenbenzol entstanden war. Die Kondensation zum Trichlortribenzylenbenzol wurde erst dann zur Hauptreaktion, wenn bei höheren Temperaturen (180°) und mit einem, mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigten Gemisch von Eisessig und konz. Salzsäure als Lösungs- und Kondensationsmittel gearbeitet wurde. So konnte aus 6-Chlor-indanon-(1) bzw. aus 6-Methyl-indanon-(1) in sehr befriedigenden Ausbeuten das 3.7.11-Trichlor-tribenzylenbenzol bzw. das 3.7.11-Trimethyl-tribenzylenbenzol dargestellt werden. 6-Chlor-indanon-(1) konnte auch durch Kochen mit 50-proz. Schwefelsäure in das 3.7.11-Trichlor-tribenzylenbenzol übergeführt werden.

Da Kondensationsverfahren im Bombenrohr ziemlich umständlich sind und das Arbeiten mit nur relativ geringen Mengen erlauben, wurde zur Dar-



stellung des Tribenzylenbenzols und seiner Derivate ein neues Verfahren ausgearbeitet. Es zeigte sich nämlich, daß das Indanon-(1) mit frisch-

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **65**, 272 [1894].

geschmolzenem Chlorzink erhitzt, schon binnen weniger Minuten Tribenzylenbenzol ergibt. Am günstigsten war es jedoch, die Kondensation mit Chlorzink in Gegenwart eines Lösungsmittels, z. B. von Eisessig, durchzuführen. Dann beginnt sich schon nach kurzem Kochen fast farbloses Tribenzylenbenzol abzuscheiden. Die Bildung der gelben Nebenprodukte, die nach J. Hausmann⁶⁾ das Tribenzylenbenzol immer begleiten und die H. Stobbe und F. Zschoch⁸⁾ erst nach längerem, verlustreichem Umkristallisieren mit Tierkohle entfernen konnten, kann man unter diesen Bedingungen fast vollkommen vermeiden. Auch bei den substituierten Indanon-(1) hat sich dieses mit Chlorzink arbeitende Verfahren bewährt; hier lieferte es viel reinere Produkte als die anderen Kondensationen.

Bei allen Verfahren wurde festgestellt, daß sich neben dem Tribenzylenbenzol auch das durch Wasserabspaltung aus 2 Mol. Indanon-(1) entstehende Anhydro-bis-indanon-(1) gebildet hatte. Dies deutet darauf hin, daß bei dieser Kondensation der Indanon das Anhydro-bis-indanon-(1) die Rolle eines Zwischenproduktes spielt, das dann durch weitere Kondensation, z. B. mit 1 Mol. Indanon, in das Tribenzylenbenzol übergehen kann. Diese Annahme konnte auch durch einen Versuch bestätigt werden, bei dem durch Chlorzink-Kondensation aus Anhydro-bis-indanon-(1) und Indanon-(1) in 59.6-proz. Ausbeute Tribenzylenbenzol gewonnen wurde. Daraus eröffnete sich nun die Möglichkeit, auch die Darstellung monosubstituierter Tribenzylenbenzole durch Kondensation von Anhydro-bis-indanon-(1) mit monosubstituierten Indanonen in Gegenwart von Chlorzink zu versuchen. Allerdings wird man hier daran denken müssen, daß unter den gleichen Reaktionsbedingungen nicht nur die Bildung des monosubstituierten Tribenzylenbenzols, sondern auch die Selbstkondensation des substituierten Indanons zum trisubstituierten Tribenzylenbenzol erfolgen kann; es ist demnach zu erwarten, daß das 3-Methyl-tribenzylenbenzol mit etwas 3.7.11-Trimethyl-tribenzylenbenzol, das 3-Chlor-tribenzylenbenzol mit etwas 3.7.11-Trichlor-tribenzylenbenzol verunreinigt sein wird. Während dies im ersten Fall analytisch nicht feststellbar ist, konnte im zweiten Fall bei den Chlorwerten diese zusätzliche Bildung des Trichlor-Derivates analytisch ohne weiteres festgestellt werden. Der Umfang dieser Verunreinigung des Produktes durch das Trisubstitutionsprodukt wird sowohl von der Reaktionsfähigkeit des Anhydrokörpers als auch von der Fähigkeit des substituierten Indanons-(1) zur Selbstkondensation abhängen. Die Selbstkondensation des Anhydro-bis-indanons-(1) zum Tribenzylenbenzol, die nach Fr. St. Kipping⁷⁾ und H. Stobbe und F. Zschoch⁸⁾ in Schwefelsäure möglich ist, trat unter den von uns gewählten Bedingungen, wie besondere Versuche ergaben, nur in sehr geringem Ausmaß (5.4%) ein.

In den oben wiedergegebenen Formeln wurde als Arbeitshypothese angenommen, daß ein Zusammentreffen des Anhydrokörpers mit dem substituierten Indanon zum monosubstituierten Tribenzylenbenzol möglich ist. Bei der Festlegung des wahren Reaktionsverlaufs wird man aber besonders vorsichtig sein müssen, da noch näher untersucht werden muß, ob hier nicht auch ein ähnlich komplizierter Reaktionsverlauf wie bei der Bildung des Tribenzoxylenbenzols aus Indandion oder Bir. don vorliegt. Hierzu sind noch weitere, eingehendere Untersuchungen notwendig⁹⁾.

⁶⁾ B. **60**, 472 [1927].

⁷⁾ Siehe vor allem W. M. Fischer u. A. Cirulis, B. **65**, 1853 [1932] bzw. W. M. Fischer u. G. Wanag, A. **489**, 101 [1931]; M. Jonescu, B. **60**, 1229 [1927]; D. Radulescu u. V. Georgescu, C. **1926** I, 649.

Wir werden uns bemühen, aus dem großen Gebiet bekannter substituierter Indanon-(1)-Verbindungen weitere Beispiele zum Ausbau der Synthese tri-, di- und monosubstituierter Tribenzylenbenzole zu erbringen.

Beschreibung der Versuche.

Indanon-(1)¹⁰⁾.

Die Darstellung des Indanons-(1) erfolgte auf Grund der Angaben von Fr. St. Kipping⁷⁾ bzw. von A. J. Thiele und A. Wanscheid¹¹⁾ aus Hydrozimtsäurechlorid mit Aluminiumchlorid. Schmp. 42.5° (Lit. Schmp. 41—42°). Ausb. 96% d. Theorie.

2,4-Dinitro-phenylhydrazone: Durch Erhitzen einer alkohol. Lösung von Indanon mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in Gegenwart von verd. Salzsäure oder organischen Säuren. Schmp. 265° (aus Essigester umkristallisiert). (Lit.-Schmp. 258°¹²⁾.)

4.085 mg Sbst.: 8.680 mg CO₂, 1.450 mg H₂O. --- 3.340 mg Sbst.: 0.5439 ccm N₂ (22°, 720 mm).

C₁₅H₁₂O₄N₄ (312.12). Ber. C 57.67, H 3.87, N 17.95. Gef. C 57.95, H 3.97, N 17.85.

Als auch in Gegenwart von Salzsäure das Phenylhydrazon darzustellen versucht wurde, entstand nicht der erwartete Körper, sondern es bildete sich das [Indeno-1',2':2,3-Indol]¹³⁾, das auf diese Weise auch zur Charakterisierung des Indanons geeignet ist. 0.2 g Indanon-(1) werden in 10 ccm Methanol gelöst, dann 0.23 g Phenylhydrazin und hierauf 10 ccm Salzsäure (1:1) zugesetzt. Die anfangs gelbe Lösung färbt sich bei 1-stdg. Kochen am Rückflußkühler dunkler und nach 15 Min. beginnen sich schmutzig-weiße Plättchen abzuscheiden. Der Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und bei 200—210°/12 mm sublimiert. Farblose durchscheinende Plättchen. Ab 238° Verfärbung nach Braun, bei 248° ist die Verbindung völlig zu einem dunklen Öl geschmolzen. (Lit.-Schmp. 245° unter Zers.).)

4.430 mg Sbst.: 0.2842 ccm N₂ (23°, 720 mm).

C₁₅H₁₁N (205.10). Ber. N 6.83. Gef. N 7.00.

Tribenzylenbenzol. A) Aus Indanon-(1).

a) Kondensation mit Chlorwasserstoff: 2 g Indanon-(1) wurden mit 15 ccm konz. Salzsäure 4 Stdn. im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Aus der anfangs gelben Lösung hatte sich nach dem Erhitzen eine gelbe Krystallmasse abgeschieden. Sie wurde abgetrennt, mit Äthanol extrahiert, wobei die leichter löslichen Anteile, Anhydro-bis-indanon-(1) und unverändertes Indanon-(1) in Lösung gingen. Die Ausbeute an Tribenzylenbenzol betrug 85% d. Theorie. 0.1 g Tribenzylenbenzol löste sich in etwa 7.5 ccm heißem Cumol, 2 ccm heißem Nitrobenzol, 10 ccm heißem Chlorbenzol und 100 ccm heißem Essigsäureanhydrid. Zur Analyse wurde die Verbindung im Vak.

¹⁰⁾ Beilsteins Handb. d. organ. Chemie, Bd. VII, S. 360; Beilstein, Erg.-Bd. VII, S. 191.

¹¹⁾ A. 376, 271 [1910]; siehe weiter W. H. Perkin jun. u. R. Robinson, Journ. chem. Soc. London **91**, 1073 [1907] (C. **1907** II, 605); Ch. K. Ingold u. J. F. Thorpe, Journ. chem. Soc. London **115**, 143 [1919] (C. **1919** III, 429); Ch. K. Ingold u. H. A. Piggott, Journ. chem. Soc. London **123**, 1469 [1923] (C. **1923** III, 763).

¹²⁾ Ch. F. H. Allen, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 2955 [1930] (C. **1930** II, 2679) bzw. C. M. Sutter u. G. A. Lutz, Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1360 [1938] (C. **1939** I, 4464).

¹³⁾ J. Hausmann, B. **22**, 2021 [1889]; Beilsteins Handb. d. organ. Chemie, Bd. XX, S. 485.

sublimiert und dann aus Nitrobenzol umkristallisiert. Weiße Nadeln mit blaßgelblichem Stich. Schmp. 391° im Vak. (korrig.). (Schmp. nach Stobbe-Zschoch 369—370°, nach Backer-Schurink 368°, nach L. Kahl 371° bis 372°.)

3.296, 3.870 mg Sbst.: 11.45, 13.40 mg CO₂, 1.64, 1.93 mg H₂O.
C₂₇H₁₈ (342.14). Ber. C 94.70, H 5.30. Gef. C 94.74, 94.43, H 5.56, 5.58.

b) Kondensation mit Chlorzink¹⁴⁾: 1 g Indanon-(1), 1 g frischgeschmolzenes, feinpulverisiertes Chlorzink und 3 ccm Eisessig wurden im Ölbad 2½ Stdn. auf 140° erhitzt. Nach etwa 15 Min. begann sich das Tribenzylenbenzol in Form feinster Nadeln abzuscheiden. Die Krystalle wurden auf dem Filter mit Eisessig, Alkohol und Äther gewaschen. Ausb. 0.42 g. Aus den Mutterlaugen konnten durch fraktioniertes Fällen mit Wasser neben Indanon-(1) noch 0.24 g Anhydro-bis-indanon-(1) gewonnen werden. Nach dem Umkristallisieren aus Chlorbenzol zeigte der fast weiße Kohlenwasserstoff den Schmp. 394° im Vak. (korrig.).

Besonders reine Produkte erhält man, wenn man mit weniger Chlorzink arbeitet. So konnte aus 1 g Indanon-(1) und 0.5 g Chlorzink, die in 3 ccm Eisessig gelöst waren, ein schon als Rohprodukt fast farbloses Tribenzylenbenzol gewonnen werden. Allerdings war die Ausbeute dann nur 0.22 g. Schmp. des Rohprodukts 384° im Vakuum. Zur Analyse wurde im Vak. sublimiert und dann aus Chlorbenzol umkristallisiert. Schmp. des farblosen Präparats 394° im Vak. (korrig.).

4.485 mg Sbst.: 15.575 mg CO₂, 2.220 mg H₂O.
C₂₇H₁₈ (342.14). Ber. C 94.70, H 5.30. Gef. C 94.71, H 5.53.

B) Aus Anhydro-bis-indanon-(1) und Indanon-(1).

a) Kondensation mit dem Eisessig-Salzsäure-Gemisch¹⁵⁾: 0.4 g Anhydro-bis-indanon-(1) und 0.21 g Indanon-(1) wurden in 40 ccm des Eisessig-Salzsäure-Gemisches 8 Stdn. im Bombenrohr auf 180° erhitzt. Nach der Aufarbeitung blieben 0.27 g in Äther- und Aceton unlöslicher Rückstand vom Schmp. 373° im Vak. zurück. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt im Vak. bei etwa 330° sublimiert und aus viel Benzol umkristallisiert. Schmp. 389° im Vak. (korrig.).

b) Kondensation mit Chlorzink: 0.4 g Anhydro-bis-indanon-(1) und 0.21 g Indanon-(1) wurden mit 2 g frischgeschmolzenem, pulverisiertem Chlorzink in 3 ccm Eisessig gelöst und 6 Stdn. im Ölbad auf 140° erhitzt. Nach 7 Min. Erwärmen traten die ersten Krystalle des Kohlenwasserstoffs auf. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei A, b); Ausb. 0.31 g; Reinigung durch Vakuumsublimation und dann Umkristallisieren aus Chlorbenzol. Schmp. 392° im Vak. (korrig.).

5.025 mg Sbst.: 17.400 mg CO₂, 2.570 mg H₂O.
C₂₇H₁₈ (342.14). Ber. C 94.70, H 5.30. Gef. C 94.44, H 5.72.

¹⁴⁾ Über Abänderungen des Kondensationsverfahrens, der Zinkchloridmenge, der Reaktionstemperatur, Reaktionsdauer und des Lösungsmittelszusatzes siehe Fußn. *).

¹⁵⁾ Das Kondensationsgemisch wurde durch Sättigung eines Gemisches von 40 Tln. Eisessig und 20 Tln. konz. Salzsäure mit Chlorwasserstoff unter Kühlung einer Kältemischung hergestellt ($d_{15}^{\circ} = 1.172$).

6-Methyl-indanon-(1)^{16).}

Das 6-Methyl-indanon-(1) wurde aus 4-Methyl-hydrozimtsäurechlorid mit Aluminiumchlorid unter denselben Bedingungen wie das Indanon-(1) dargestellt; Ausb. 78% d. Theorie. Schmp. 58°. (Lit.-Schmp. 63°¹⁷⁾.) Die Darstellung der 4-Methyl-hydrozimtsäure erfolgte durch katalytische Hydrierung des 4-Methyl-zimtsäure-äthylesters, der durch Claisen-Kondensation aus *p*-Toluylaldehyd und Eisessigester dargestellt wurde. Die Wasserstoffanlagerung an den Ester in Eisessig gelang nur mit den aktivsten Katalysatoren Nr. 17 bzw. Nr. 25 der Membranfiltergesellschaft in Göttingen. In Gegenwart von 1.5 g Katalysator Nr. 25 nahmen 21 g des Esters erst in 27 Stdn. die theoretisch für eine Doppelbindung ber. Menge Wasserstoff auf.

2.4-Dinitro-phenylhydrazone: Der in tiefroten Nadeln krystallisierende Stoff ist unlöslich in Wasser und Petroläther, fast unlöslich in Äther, mäßig löslich in heißem Aceton, Methanol, Benzol und Eisessig, leicht löslich in heißem Chlorbenzol. Schmp. 295°.

4.495 mg Sbst.; 9.810 mg CO₂, 1.800 mg H₂O. — 3.360 mg Sbst.: 0.5370 ccm N₂ (24°, 720 mm).

C₁₆H₁₄O₄N₄ (326.14). Ber. C 58.86, H 4.32, N 17.18. Gef. C 59.52, H 4.48, N 17.40.

Bei der Behandlung des 6-Methyl-indanons-(1) mit Phenylhydrazin in Gegenwart von Salzsäure entstand das auch zur Charakterisierung des 6-Methyl-indanons geeignete [6'-Methyl-indeno-1'·2': 2.3-indol], das nach der Vakuumsublimation bei 200° und nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol den Schmp. 217° zeigte. Weiße Plättchen. In Wasser und Petroläther fast unlöslich, in heißem Methylalkohol und heißem Eisessig nur mäßig löslich.

4.325 mg Sbst.: 13.800 mg CO₂, 2.370 mg H₂O. — 4.205 mg Sbst.: 0.2597 ccm N₂ (23°, 720 mm).

C₁₆H₁₅N (219.11). Ber. C 87.63, H 5.98, N 6.39. Gef. C 87.02, H 6.13, N 6.74.

3.7.11-Trimethyl-tribenzylbenzol (durch Kondensation mit Chlorwasserstoff).

1 g 6-Methyl-indanon-(1) wurde mit 15 ccm des Eisessig-Salzsäure-Gemisches¹⁶⁾ 8 Stdn. im Bombenrohr auf 180° erhitzt. Das abfiltrierte, gut gewaschene Produkt wurde mit Alkohol heiß extrahiert. Ausb. 0.8 g; Schmp. nach einmaligem Umkristallisieren aus Chlorbenzol 447° im Vak. (unkorr.). Zur Analyse wurde unter 12 mm bei etwa 320° sublimiert und aus Chlorbenzol umkristallisiert. Schmp. 446° Beginn der Sinterung, 447° klare Schmelze (im Vak. unkorrig.). In heißem Äther, Aceton, Methanol, Benzol, Eisessig fast unlöslich, in heißem Chlorbenzol mäßig löslich, in heißem Nitrobenzol leicht löslich.

4.90 mg Sbst.: 16.795 mg CO₂, 2.895 mg H₂O.

C₃₀H₂₄ (384.19). Ber. C 93.70, H 6.29. Gef. C 93.48, H 6.61.

Als die Kondensation des 6-Methyl-indanons-(1) in konz. währ. Salzsäure durch 6-stdg. Erhitzen im Wasserbad durchgeführt wurde, bildete sich nur wenig Trimethyltribenzylbenzol; aus den Alkoholextrakten des Rohproduktes konnten aber beim Einengen und Stehenlassen Nadeln gewonnen werden, die sich als Anhydro-bis-[6-methyl-indanon-(1)] erwiesen. In

¹⁶⁾ Beilsteins Handb. d. organ. Chemie, Bd. VII, S. 372.

¹⁷⁾ W. v. Miller u. G. Rohde, B. 23, 1898 [1890]. Die Darstellung des 6-Methyl-indanons-(1) erfolgte in dieser Arbeit durch Wasserabspaltung aus der *p*-Methylhydrozimtsäure mit konz. Schwefelsäure.

heißem Methanol, Äthanol, Aceton, Ameisensäure und den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht, in Äther schwer und in Petroläther sehr schwer löslich. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol: Schmp. 169°. Zur Analyse wurde die Verbindung unter 12 mm bei 170—190° sublimiert und dann nochmals aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 169°.

3.925 mg Sbst.: 12.605 mg CO₂, 2.345 mg H₂O.

C₂₀H₁₈O (274.14). Ber. C 87.55, H 6.62. Gef. C 87.59, H 6.68.

6-Chlor-indanon-(1)^{18).}

Das 6-Chlor-indanon-(1) wurde nach demselben Verfahren wie das Indanon-(1) aus 4-Chlor-hydrozimtsäurechlorid und Aluminiumchlorid dargestellt. Ausb. 67.7 % d. Theorie. Das durch Wasserdampfdestillation erhalten Rohprodukt wurde in Äther gelöst und durch Ausschütteln mit 1-proz. Sodalösung von sauren Anteilen befreit. Aus der getrockneten äther. Lösung schied sich das 6-Chlor-indanon-(1) in großen, Platten ab, die beim Umkristallisieren aus Petroläther farblos wurden. Schmp. 81°. (Lit.-Schmp. 79—80°^{19).})

4.833 mg Sbst.: 4.15 mg AgCl.

C₉H₇OCl (166.51). Ber. Cl 21.29. Gef. Cl 21.24.

Die Darstellung der 4-Chlor-hydrozimtsäure erfolgte über den *p*-Chlorbenzylmalonsäureester²⁰⁾, der nach der Verseifung und Kohlendioxyd-Abspaltung glatt die 4-Chlor-hydrozimtsäure ergab.

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Der in etwas heller roten Nadeln krystallisierende Stoff ist unlöslich in Wasser, Petroläther und Äther, sehr schwer löslich in Aceton und Methylalkohol, mäßig löslich in Benzol und Eisessig, leicht löslich in heißem Chlorbenzol, aus dem er auch zur Analyse umkristallisiert wurde. Schmp. 310°.

4.770 mg Sbst.: 9.085 mg CO₂, 1.355 mg H₂O. — 3.415 mg Sbst.: 0.5145 ccm N₂ (25°, 720 mm). — 12.360 mg Sbst.: 5.575 mg AgCl.

C₁₅H₁₁O₄N₄Cl (346.57). Ber. C 51.94, H 3.20, N 16.16, Cl 10.23.

Gef. „, 51.95, „, 3.17, „, 16.35, „, 11.16.

Bei der Behandlung des 6-Chlor-indanons-(1) mit Phenylhydrazin in Gegenwart von methylalkohol. Salzsäure konnte auch hier in einer Reaktion das [6'-Chlor-indeno-1'·2':2,3-indol] gewonnen werden. Zur Analyse wurde es im Vak. (12 mm) bei 200° sublimiert und aus Methanol umkristallisiert. Weiße Blättchen vom Schmp. 213°. Es ist in Wasser und Petroläther unlöslich, wird aber von heißem Methanol, Benzol oder Eisessig leicht aufgenommen.

4.420 mg Sbst.: 12.175 mg CO₂, 1.675 mg H₂O. — 5.160 mg Sbst.: 0.2744 ccm N₂ (23°, 720 mm). — 12.20 mg Sbst.: 7.445 mg AgCl.

C₁₅H₁₀NCl (239.55). Ber. C 75.14, H 4.21, N 5.85, Cl 14.80.

Gef. „, 75.12, „, 4.24, „, 5.81, „, 15.10.

3.7.11-Trichlor-tribenzylbenzol.

a) Kondensation mit Chlorwasserstoff.

1) 1 g 6-Chlor-indanon-(1) wurde mit 7 ccm konz. Salzsäure 6 Stdn. im Bombenrohr auf 100° erwärmt. Das gut mit Wasser ausgewaschene Reak-

¹⁸⁾ Beilsteins Handb. d. organ. Chemie, Bd. VII, S. 361.

¹⁹⁾ W. Miersch, B. 25, 2112 [1892].

²⁰⁾ J. v. Braun u. J. Nelles, B. 66, 1467 [1933].

tionsprodukt wurde mit Alkohol extrahiert, wobei das noch nicht kondensierte Material entfernt werden konnte. Das so gewonnene Rohprodukt erwies sich als ein Gemisch verschiedener Stoffe, das durch fraktionierte Vakuumsublimation zerlegt werden konnte. Dabei ging die Hauptmenge bei 12 mm zwischen 180—200° über, lieferte ein gut krystallisierendes Sublimat, das nach 2-maligem Umkristallisieren aus Chlorbenzol den Schmp. 243° zeigte und sich als Anhydro-bis-[6-chlor-indanon-(1)] erwies. Unlöslich in heißem Äther, Aceton, Methanol, Petroläther, sehr schwer löslich in heißem Eisessig, mäßig löslich in heißem Benzol, leicht löslich in heißem Chlorbenzol, Nitrobenzol, Pyridin.

4.435 mg Sbst.: 11.230 mg CO₂, 1.580 mg H₂O. — 10.740 mg Sbst.: 9.590 mg AgCl.
C₁₈H₁₂OCl (279.56). Ber. C 68.56, H 3.84, Cl 22.51. Gef. C 69.06, H 3.98, Cl 22.09.

Der nach der Vakuumsublimation bis 200° zurückgebliebene Rückstand ergab bei weiterem Erhitzen zwischen 300—330° in sehr geringer Menge feine Nadeln von 3.7.11-Trichlor-tribenzylenbenzol. Vak.-Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Chlorbenzol 442° (unkorr.).

4.250, 4.670 mg Sbst.: 11.375, 12.380 mg CO₂, 1.300, 1.490 mg H₂O. — 11.180 mg Sbst.: 11.220 mg AgCl.

C₂₂H₁₅Cl₃ (445.5). Ber. C 72.73, H 3.39, Cl 23.88.
Gef. ., 72.99, 72.30, ., 3.42, 3.57, ., 24.82²¹⁾.

Nach dem Absublimieren des Trichlor-tribenzylenbenzols blieb noch ein dunkelbrauner Stoff zurück, der jedoch noch nicht näher untersucht wurde.

2) Da die Ausbeuten an Trichlor-tribenzylenbenzol nach dem obigen Verfahren sehr unbefriedigend waren, wurde es in folgender Weise abgeändert: 1g 6-Chlor-indanon-(1) wurde in 17 ccm des Eisessig-Salzsäure-Gemisches¹⁵⁾ im Bombenrohr 10 Stdn. auf 180° erhitzt. Das Rohprodukt, ein graues Pulver, wurde heiß mit Alkohol extrahiert. Ausb. 0.7 g. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Chlorbenzol: Schmp. 446° im Vak. (unkorr.). Nach Mischschmelzpunkt und Löslichkeiten identisch mit dem beschriebenen Trichlor-tribenzylenbenzol.

b) Kondensation mit Chlorzink.

0.5 g 6-Chlor-indanon-(1) und 2 g frischgeschmolzenes, pulverisiertes Chlorzink wurden in 3 ccm Eisessig gelöst und 2½ Stdn. im Ölbad auf 140° erhitzt. Nach etwa 3 Min. Erwärmen wurde die erste Krystallabscheidung festgestellt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Rohprodukt durch wiederholtes Auskochen mit Benzol vom Anhydro-bis-[6-chlor-indanon-(1)] befreit. Das Trichlor-tribenzylenbenzol blieb in weißen, watteähnlichen Krystallen zurück und zeigte nach dem Umkristallisieren aus Chlorbenzol den Schmp. 446° im Vak. (unkorr.). Zur Analyse wurde im Vak. sublimiert und dann nochmals aus Chlorbenzol umkristallisiert.

²¹⁾ Die Halogen-Bestimmungen nach Carius machten auch bei der Mikroanalyse Schwierigkeiten; bei diesen sehr schwer zersetzbaren Stoffen fielen die Halogen-Werte allgemein zu hoch aus, trotzdem die entsprechenden C-H-Bestimmungen sehr gut stimmten. Wir werden uns bemühen, die Halogen-Bestimmungen nach einem anderen Verfahren zu wiederholen.

Ausb. nur 20% d. Theorie; allerdings ist der Reinheitsgrad des Präparats viel höher als bei den anderen Kondensationsverfahren.

4.555, 4.610 mg Sbst.: 12.195, 12.295 mg CO₂, 1.480, 1.465 mg H₂O. — 11.760 mg Sbst.: 12.545 mg AgCl.

C₂₇H₁₆Cl₃ (445.5). Ber. C 72.73, H 3.39, Cl 23.88.
Gef. .. 73.02, 72.74, .. 3.63, 3.55, .. 26.39²¹⁾.

3-Methyl-tribenzylenbenzol.

a) Kondensation mit Chlorwasserstoff: 0.6 g Anhydro-bis-indanon-(1) und 0.35 g 6-Methyl-indanon-(1) wurden in 40 ccm des Eisessig-Salzsäure-Gemisches¹⁵⁾ 8 Stdn. im Bombenrohr auf 160° erhitzt. Der nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Rückstand (0.56 g) wurde bei 12 mm bei 340° sublimiert, das Sublimat mit Aceton extrahiert und aus viel Benzol umkristallisiert. Schmp. 418° im Vak. (korrig.). In heißem Äther und Methanol fast unlöslich, etwas leichter in heißem Aceton oder Eisessig, in heißem Benzol gut und in heißem Chlorbenzol leicht löslich.

b) Kondensation mit Chlorzink: 0.6 g Anhydro-bis-indanon-(1) und 0.35 g 6-Methyl-indanon-(1) wurden in 2 ccm Eisessig gelöst, mit einer Lösung von 4 g frischgeschmolzenem, wasserfreiem Chlorzink in 4 ccm Eisessig versetzt und 6½ Stdn. im Ölbad auf 150—160° erhitzt. Die bei der Kondensation abgeschiedene Verbindung wurde wie sonst in 0.51 g Ausb. gewonnen. Schmp. des Rohprodukts 419° im Vak. (korrig.). Zur Analyse wurde im Vak. sublimiert und aus Chlorbenzol umkristallisiert. Schmp. 423° im Vak. (korrig.).

4.245 mg Sbst.: 14.695 mg CO₂, 2.220 mg H₂O.
C₂₈H₂₀ (356.15). Ber. C 94.34, H 5.66. Gef. C 94.41, H 5.85.

3-Chlor-tribenzylenbenzol.

a) Kondensation mit HCl: 0.6 g Anhydro-bis-indanon-(1) und 0.4 g 6-Chlor-indanon-(1) wurden mit 25 ccm des Eisessig-Salzsäure-Gemisches¹⁵⁾ 9 Stdn. im Bombenrohr auf 170° erhitzt. Daß in einer Ausb. von 0.75 g gewonnene Rohprodukt wurde mit Aceton extrahiert und bei 12 mm zwischen 270° und 310° sublimiert. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol Schmp. 409° im Vak. (korrig.).

b) Kondensation mit Chlorzink: 0.6 g Anhydro-bis-indanon-(1) und 0.4 g 6-Chlor-indanon-(1) wurden in 1 ccm Eisessig gelöst, mit einer Lösung von 2 g frisch entwässertem, pulverisiertem Chlorzink in 2 ccm Eisessig versetzt und 3½ Stdn. im Ölbad auf 150° erhitzt. Das Rohprodukt, 0.38 g, wurde im Vak. sublimiert und 2-mal aus Benzol umkristallisiert. Es ist in heißem Äther oder heißem Methanol fast unlöslich, in heißem Aceton oder Eisessig sehr schwer, in heißem Benzol leichter und in heißem Pyridin oder heißem Chlorbenzol sehr leicht löslich. Schmp. 415° im Vak. (korrig.).

4.315, 4.780 mg Sbst.: 13.445, 14.810 mg CO₂, 1.740, 1.930 mg H₂O. — 9.900,
11.250 mg Sbst.: 4.975, 5.520 mg AgCl.

C₂₇H₁₇Cl (376.60). Ber. C 86.03, H 4.55, Cl 9.41.
Gef. .. 84.98, 84.53, .. 4.51, 4.51, .. 12.43, 12.14.