

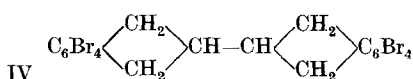
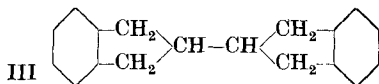
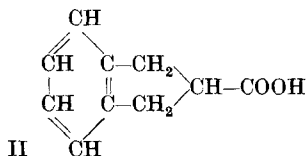
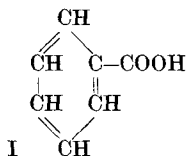
55. Die Elektrolyse der Indan-carbonsäure-(2)

von Fr. Fichter und Hans Stenzl.

(10. XII. 38.)

1. Einleitung.

Wir haben in einer vor kurzem erschienenen 1. Mitteilung¹⁾ auseinandergesetzt, dass man die Unfähigkeit der Benzoesäure zur *Kolbe'schen* Elektrosynthese wenigstens teilweise auf ihre ungesättigte Natur zurückführen kann; sie erscheint auf Grund der *Kekulé'schen* Formel I als eine α, β - und gleichzeitig als eine β, γ -ungesättigte Säure. Wird durch Einschiebung einer Kette von Kohlenstoffatomen zwischen Benzolkern und Carboxyl der Abstand so weit vergrößert, dass die nächstliegende Doppelbindung in γ, δ -Stellung zum Carboxyl steht, so ist nach unseren Erfahrungen an den Hexensäuren²⁾ das Hindernis der ungesättigten Natur beseitigt. In der Tat gelingt mit der Indan-carbonsäure-(2), Formel II, in Gegenwart ihres³⁾ Kaliumsalzes in methylalkoholischer Lösung die Elektrosynthese an Platinanoden, indem der ausgezeichnet krystallisierende Kohlenwasserstoff Di-indanyl-(2, 2'), Formel III, gebildet wird. Wir haben in der ersten Mitteilung die Analyse des Di-indanyls-(2, 2') veröffentlicht und seine Formel dadurch bewiesen, dass wir es mit überschüssigem Brom in ein Oktobrom-di-indanyl, Formel IV, überführten, in welchem sämtliche Bromatome in den aromatischen Kernen alkalifast gebunden sind; dieses Oktobromderivat entspricht völlig dem Tetabrom-indan (VIa) von R. Meyer und W. Meyer⁴⁾.



Im folgenden werden wir einen weiteren Beweis für die Struktur des Di-indanyls-(2, 2') erbringen, und die Natur der übrigen Produkte der Elektrolyse aufklären.

¹⁾ Fr. Fichter und Hans Stenzl, *Roczniki Chemji* **18**, 510 (1938).

²⁾ Fr. Fichter und Th. Holbro, *Helv.* **20**, 333 (1937). Man sollte erwarten, dass auch die Hydrozimtsäure diesen Anforderungen genüge. Frühere Versuche damit in schwefelsaurer Lösung und an Bleidioxidanoden ergaben freilich nur Oxydation im Kern, vgl. *Tschürch-Festschrift* **1926**, S. 410; *Helv.* **10**, 406 (1927).

³⁾ in Methylalkohol leicht löslichen.

⁴⁾ B. **51**, 1581 (1918).

2. Das Peroxyd der Indan-carbonsäure-(2).

Bekanntlich lässt sich die *Kolbe'sche* Elektrosynthese durch die thermische Zersetzung der Di-acidyl-peroxyde nachahmen; wir haben dies an zahlreichen Beispielen parallel zur Elektrosynthese bewiesen¹⁾.

Demgemäss muss das Peroxyd der Indan-carbonsäure-(2), Formel V, bei der thermischen Zersetzung dasselbe Di-indanyl-(2,2') liefern wie die Elektrolyse der Säure.

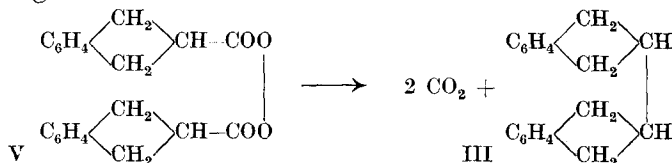
Zur Darstellung dieses Peroxyds gingen wir aus vom Indan-carbonsäure-chlorid²⁾. 8,2 g desselben wurden in 25 cm³ Chloroform gelöst und unter scharfer Kühlung in eine Mischung von 6,5 cm³ 30-proz. Wasserstoffperoxyd und 15 cm³ Pyridin getropft. Das im Verlauf des Versuchs teilweise ausfallende Peroxyd der Indan-carbonsäure-(2) wurde durch Zusatz weiterer 20 cm³ Chloroform wieder in Lösung gebracht; dann wurde durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure das Pyridin aus der Chloroformschicht entfernt, durch Schütteln mit Natriumcarbonatlösung alle vorhandenen Säuren herausgeholt und die so gereinigte Chloroformlösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach vorsichtigem Einengen konnten durch Zusatz von Petroläther 4 g des Peroxyds gewonnen werden. Aus Chloroform, in dem es ziemlich leicht löslich ist, kristallisiert es auf Zusatz von Äther in farblosen Krystalldrusen. Bei 105° zersetzt sich das Peroxyd; bei raschem Erhitzen verpufft es.

3,745; 3,826 mg Subst. gaben 10,195; 10,445 mg CO₂ und 1,855; 1,955 mg H₂O
0,2318 g Subst. verbrauchten (nach Behandlung einer Lösung in Methyl-äthyl-keton mit wässrig-essigsaurer Kaliumjodidlösung) 14,95 cm³ 0,1-n. Na₂S₂O₃.
C₂₀H₁₈O₄ Ber. C 74,50 H 5,63 akt. O 4,97%
Gef. „ 74,24; 74,46 „ 5,54; 5,72 „ „ 5,16%

Die thermische Zersetzung des Peroxyds der Indan-carbonsäure-(2) nahmen wir in einer kleinen Stahlbombe vor, die nach Beschickung mit 3 g Peroxyd rasch in ein auf 200° vorgeheiztes Ölbad getaucht wurde. Nach dem Öffnen der Bombe fand sich eine braune Masse, die mit Äther aufgenommen und durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge von den vorhandenen Säuren befreit wurde. Nach dem Abdampfen des Äthers blieb ein Öl, das beim Anreiben mit Alkohol 0,4 g schwer lösliche Nadeln vom Smp. 165 bis 166° ergab. Diese erwiesen sich als völlig identisch mit dem Produkt der Elektrolyse der Indan-carbonsäure-(2), erlitten in Mischung damit keine Schmelzpunktserniedrigung und leuchteten wie jenes an der Analysenquarzlampe prachtvoll dunkel violettblau auf; es handelt sich also wieder um Di-indanyl(2,2'), Formel III.

3,590; 3,822 mg Subst. gaben 12,095; 12,855 mg CO₂ und 2,665; 2,810 mg H₂O
C₁₈H₁₈ Ber. C 92,25 H 7,75%
Gef. „ 91,89; 91,73 „ 8,20; 8,22%

Durch diesen Versuch ist die Formel des Produkts der Elektrolyse sichergestellt:



¹⁾ Zusammenstellungen vgl. J. Soc. chem. Ind. **48**, T. 347 (1929); Bl. [5] **1**, 1587. (1934).
²⁾ W. H. Perkin jr. und G. Revay, B. **26**, 2252 (1893).

Die Ausbeute an Di-indanyl-(2,2') aus dem Peroxyd der Indan-carbonsäure-(2) beträgt etwa 20 % der Theorie; offenbar laufen bei der thermischen Zersetzung Nebenreaktionen¹⁾ einher. Doch ist sie bedeutend besser als bei der Elektrolyse, wo nur 0,25 g aus 9,55 g verbrauchter Indan-carbonsäure-(2) oder 3,6 % erhalten wurden.

3. Die weiteren Produkte der Elektrolyse der Indan-carbonsäure-(2).

Wir haben in unserer ersten Mitteilung nur die Isolierung des Di-indanyl-(2,2') besprochen, weil dieser Körper uns im Zusammenhang mit der Frage der Durchführbarkeit einer *Kolbe*'schen Elektrolyse mit aromatischen Säuren in erster Linie interessierte. Um die Trennung der weiteren Produkte zu schildern, sei die Elektrolyse samt Aufarbeitung nochmals kurz beschrieben.

20,25 g Indan-carbonsäure-(2) (0,125 Val) wurden mit 9 cm³ Methylalkohol angefeuchtet und durch Zugabe von 62 cm³ normalem methylalkoholischem Kaliumhydroxyd gelöst. Die Lösung enthält dann je 0,062 Val freie Indan-carbonsäure-(2) und indan-carbonsaures Kalium in 71 cm³ und ist sowohl in Beziehung auf die freie Säure als auch in Beziehung auf das Kaliumsalz 0,87-n.

Diese Lösung wurde unter Feuchtigkeitsausschluss der Elektrolyse an einer kleinen rotierenden Platinanode von 1,6 cm² Gesamtoberfläche mit einer Stromstärke von 0,7 Amp. (anodische Stromdichte fast 0,44 Amp./cm²) während 250 Minuten unterworfen; die Strommenge erreichte 175 Amp.-Minuten oder rund 88% der berechneten von 1 Faraday auf 1 Val Säure. Dabei schieden sich unter mässiger Bräunung der Lösung langsam hellgelbe Flocken ab; sie wurden nach Beendigung der Elektrolyse als unlöslicher Neutralkörper A abfiltriert, 1,8 g.

Das Filtrat wurde durch Destillation vom Methylalkohol befreit; trotz der Verwendung einer Kolonne verflüchtigte sich mit dem Methylalkohol eine kleine Menge eines wasserunlöslichen Öles, das sich mit konz. Schwefelsäure hellrot färbte und vermutlich aus Inden (VII) bestand.

Der Destillationsrückstand, ein von Öl durchsetzter, das Kaliumsalz enthaltender Krystallkuchen, wurde mit 50 cm³ 2-n. Salzsäure zersetzt und mit viel Äther behandelt. Die erhaltene Ätherlösung wurde mit insgesamt 100 cm³ 2-n. Natronlauge in Anteilen durchgeschüttelt; dabei ging die noch vorhandene unveränderte Indan-carbonsäure-(2) in die alkalische Schicht und wurde daraus durch Ansäuern wieder gewonnen. Wir erhielten so 10,7 g Indan-carbonsäure-(2) (52,8%) fast rein zurück. Andere saure Produkte haben wir nicht aufgefunden.

Der von der Säure befreite Äther hinterliess beim Abdampfen 4,8 g eines hellbraunen Öls, das beim Anreiben mit eiskaltem Alkohol sofort eine in Nadelchen krystallisierende, schwer lösliche Verbindung B (0,25 g) ausschied.

Die Verbindung B ist, wie in unserer ersten Mitteilung auseinandergesetzt wurde, das Di-indanyl-(2,2'), Formel III; damit ist der Beweis des Gelingens der *Kolbe*'schen Synthese an der Indan-carbonsäure-(2) erbracht.

Di-indanyl löst sich in konz. Schwefelsäure schwer, aber ohne Färbung auf.

Das Filtrat von B, das esterartig roch, wurde zur Verseifung mit 1 cm³ gesättigter alkoholischer Kaliumhydroxydlösung eine Viertelstunde auf dem Wasserbad erwärmt und dann mit Wasser und Äther geschüttelt. Die alkalisch-wässrige Schicht ergab nach dem

¹⁾ Vgl. *Fr. Fichter* und *A. Fritsch*, *Helv.* **6**, 329 (1923); *H. Erlenmeyer*, *Helv.* **10**, 620 (1927).

Ansäuern 0,9 g Indan-carbonsäure-(2), die während der Elektrolyse in den Methylester verwandelt worden war. Die getrocknete Ätherschicht hinterliess beim Abdestillieren ein Öl, aus dem nochmals einige Krystalle von Di-indanyl-(2,2') herauskamen. Der nicht krystallisierende Anteil wurde destilliert und lieferte zwei Fraktionen:

C	Sdp. _{13 mm}	75—97°		0,8 g
D	Sdp. _{13 mm}	97—99°		1 g

Beide Fraktionen werden mit konz. Schwefelsäure intensiv hellrot (Inden?). Der Destillationsrückstand war ein braunes Harz.

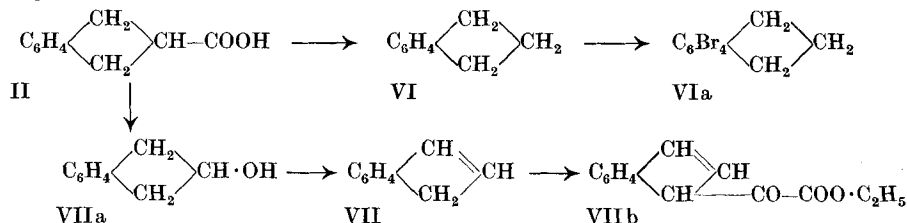
4. Fraktion C.

Die Fraktion C besteht aus einem schwer trennbaren Gemisch von Indan C_9H_{10} , VI, Sdp._{760 mm} 177°, und Inden C_9H_8 , VII, Sdp._{760 mm} 181°. Sie wurde in einer Wasserstoffatmosphäre mit 0,8 g gepulvertem Natriumamid 30 Minuten lang auf 150° erhitzt, zur Umwandlung des Indens in Inden-natrium, und dann im Vakuum destilliert; dabei gingen 0,2 g Indan über.

Dieses wurde mit 2 cm³ Brom unter Eiskühlung vermischt; nach 24 Stunden liessen wir das Brom verdunsten, entfernten den Rest mit Natriumbisulfatlösung und gewannen so einen festen Rückstand, der beim Umkrystallisieren aus Alkohol farblose schwer lösliche Nadeln vom Smp. 200° ergab und offenbar aus Tetrabrom-indan¹⁾ (VIa) bestand; seine Bildung ist für Indan beweisend.

Das Inden-natrium wurde mit Eiswasser zersetzt, das abgeschiedene Inden in Äther aufgenommen und nach *J. Thiele*²⁾ in Inden-oxalester (VIIb) übergeführt, wodurch eine gelbe Lösung entstand, die mit Diazobenzolsulfosäure eine intensive rotorange Farbe annahm. Wir betrachten damit den Nachweis von Inden als geleistet.

Die Bildung von Indan bei der Elektrolyse der Indan-carbonsäure-(2) entspricht der Bildung von Methan bei der Elektrolyse der Essigsäure; das Inden dagegen fassen wir auf als das Ergebnis der *Hofer* und *Moest*'schen Reaktion, die nach intermediärer Bildung von Indanol-(2) VIIa durch Wasserabspaltung den ungesättigten Kohlenwasserstoff VII liefert:



5. Fraktion D.

Der Stoff reagierte weder mit Phtalsäure-anhydrid, noch mit Semicarbazid, war also weder ein Alkohol noch ein Keton; dagegen

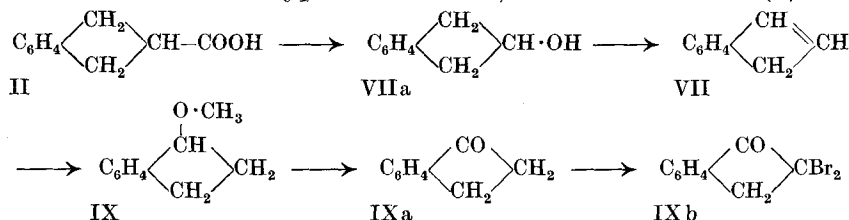
¹⁾ Vgl. *R. Meyer* und *W. Meyer*, B. **51**, 1581 (1918).

²⁾ B. **33**, 851 (1900).

erwies er sich durch reichliche Abspaltung von Methyljodid beim Erhitzen mit Jodwasserstoff als ein Methyläther. 1,1 g davon (aus verschiedenen Versuchen stammend) wurde mit 0,4 g Kaliumdichromat und 20 cm³ 2-n. Schwefelsäure 15 Minuten lang auf dem Wasserbad unter Rühren entmethyliert und oxydiert und dann mit Wasserdampf destilliert. Das gesamte Destillat wurde mit einer Lösung von 5 g Brom in 20 cm³ eiskalter 2-n. Natronlauge vermischt, wodurch das obenauf schwimmende Öl sofort in eine unter-sinkende halbfeste Masse verwandelt wurde. Diese bildete nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Tafeln vom Smp. 133°, welche sich am Licht gelb färbten. Sie bestanden aus 2,2'-Dibrom-indanon-(1), IXb; für dieses geben *C. Revis* und *F. St. Kipping*¹⁾ den Smp. 132°, *J. Thiele*²⁾ den Smp. 134° an.

4,565; 4,665 mg Subst. gaben 6,225; 6,365 mg CO₂ und 0,855; 0,900 mg H₂O
 $\text{C}_9\text{H}_6\text{OBr}_2$ Ber. C 37,26 H 2,08%
 Gef. „ 37,19; 37,21 „ 2,09; 2,16%

Die Bildung der Fraktion D und deren Umwandlung in das 2,2'-Dibrom-indanon-(1) fassen wir so auf, dass an Inden VII im Verlauf der Elektrolyse Methylalkohol angelagert wird zum Indanol-1-methyläther IX, der nach *R. Weissberger*³⁾ den Sdp._{10 mm} 98° aufweist, wie unsere Fraktion D. Dieser Äther von eigentümlichem Geruch liefert bei der Entmethylierung und Oxydation Indanon-(1) IXa und dieses mit Hypobromit das 2,2'-Dibrom-indanon-(1) IXb:



Der Nachweis von Indanol-(2), VIIa, wurde versucht mit Hilfe der von *W. Hückel*⁴⁾ beschriebenen Phtalestersäure, doch gelang es nicht, auch nur Spuren davon im Elektrolyten zu entdecken. Auch lagen weder Indanon-(2) noch Indanon-(1) in den Elektrolysenprodukten vor.

6. Der unlösliche Neutralkörper A.

Wir haben die Besprechung dieses Stoffes bis zuletzt verspart, weil seine Natur nur auf Grund des Vorangehenden verständlich wird. Der Körper liess sich auf keine Weise zum Krystallisieren bringen, er ist also offenbar hochmolekular, und nicht sicher einheitlich. Wir reinigten ihn durch Auflösen in Pyridin und fraktioniertes Ausfällen mit Äther; die Mittelfractionen bildeten ein hellgelbes Pulver.

4,090; 3,847 mg Subst. gaben 11,205; 10,550 mg CO₂ und 2,370; 2,185 mg H₂O
 0,0974 g Subst. gaben nach *Zeisel* 0,1042 g AgJ
 0,0334 g Subst., 0,6567 g Campher⁵⁾, Gefrierpunktserniedrigung 3,5° (unscharf)
 $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_4$ Ber. C 74,50 H 5,63 O·CH₃ 19,26% Mol.-Gew. 644,3
 Gef. „ 74,72; 74,79 „ 6,48; 6,35 „ 14,12% „ „ 704,7

¹⁾ Proc. Chem. Soc. 1895, 214; B. 29, R. 869 (1891).

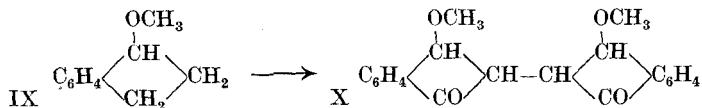
²⁾ A. 347, 119 (1906).

³⁾ B. 44, 1445 (1911)

⁴⁾ A. 518, 176 (1935).

⁵⁾ Konstante 48,5, *Küster-Thiel*, Log. Rechentaf., S. 83 (1935).

Die teilweise unvollkommenen Analysen¹⁾ lassen in Beziehung auf die Natur der in ziemlich reichlicher Menge entstehenden Verbindung A folgende Schlüsse zu: Das Additionsprodukt von Methylalkohol an Inden, Formel IX (Fraktion D), erleidet an der Anode eine Dehydrierung unter Bildung einer höhermolekularen Verbindung oder eines Gemisches von solchen, wobei gleichzeitig eine CH_2 -Gruppe zu CO oxydiert wird, etwa nach Formel X:



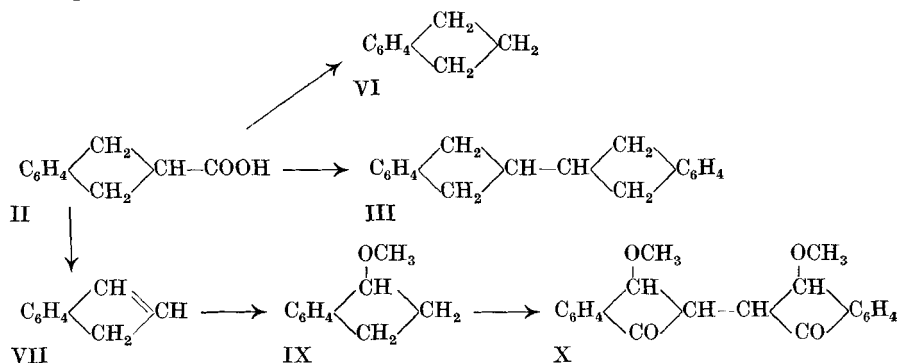
Der Nachweis des Ketonsauerstoffs gelang dadurch, dass die in Pyridin gelöste Verbindung A mit Semicarbazid-hydrochlorid eine Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt wurde. Hierauf wurde mit Äther gefällt und der Niederschlag zuerst mit Äther, hierauf mit Wasser bis zum völligen Verschwinden der Semicarbazidreaktion gewaschen. Das erhaltene hellgelbe Pulver gab nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erneut die Reaktion auf Semicarbazid, hatte also ein Semicarbazon enthalten.

Carboxylgruppen sind in der Verbindung A sicher nicht enthalten; nach der Entmethylierung mit Jodwasserstoff ist keine Spur eines alkalilöslichen Stoffes zu finden.

Die Brauchbarkeit der obigen Hypothese über die Natur der Verbindung A wird dadurch gestützt, dass der Indanol-1-methyläther IX bei der Oxydation an der Anode in der Tat sofort zu den unlöslichen gelben Flocken oxydiert wird.

7. Zusammenfassung.

Wir geben zum Schluss in einem Formelschema eine Zusammenstellung sämtlicher bei der Elektrolyse von Indan-carbonsäure-(2) nachgewiesenen Stoffe:



Das wichtigste Ergebnis dieser Untersuchung ist die Durchführung der Elektrosynthese des Di-indanyls-(2,2'), dessen Konstitution durch seine Bildung bei der thermischen Zersetzung des Peroxyds der Indan-carbonsäure-(2) bewiesen wurde.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, Oktober 1938.

¹⁾ Der niedrige Wert bei der Methoxylbestimmung ist vielleicht durch Schwerlöslichkeit und Unangreifbarkeit bedingt; wir haben durch Auflösen in Phenol und Behandeln mit einer Mischung von Jodwasserstoff und Essigsäure-anhydrid abzuhefen versucht.