

109. Die Reduktion des Indans mit Natrium und Alkohol in flüssigem Ammoniak

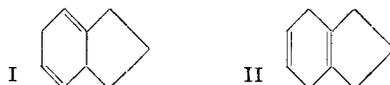
von E. Giovannini und H. Wegmüller¹⁾.

(23. IV. 58.)

Die Überlegungen von *Mills & Nixon*²⁾, die zum gleichbenannten Effekt geführt haben, sind in ihrer ursprünglichen Form als überholt zu betrachten. Trotz anderer, modernerer Begründungsversuche³⁾ wird dieser Effekt als immer weniger wahrscheinlich angesehen. Nach quantenmechanischen Berechnungen der Atomabstände im Indan⁴⁾ sollte er sogar als widerlegt zu betrachten sein. Andererseits lassen sich aus der Literatur zahlreiche Reaktionen von Indanderivaten anführen, welche den Effekt zu bestätigen scheinen⁵⁾ oder zumindest noch keine befriedigende Erklärung gefunden haben. Keine Reaktion ist aber bis jetzt zur Unterstützung oder zur Widerlegung des *Mills-Nixon*-Effektes mit dem Indan selbst ausgeführt worden, und uns schien deshalb die Reduktion des Indans mit Natrium und Alkohol in flüssigem Ammoniak von Interesse zu sein.

Verschiedene Autoren haben bewiesen, dass bei der Reduktion von Benzol und dessen Homologen mit Natrium und Alkohol in flüssigem Ammoniak α,δ -Dihydroverbindungen entstehen. So erhielt *A. J. Birch*⁶⁾ aus *m*-Xylol das 2,5-Dihydro-*m*-xylol. *W. Hückel & U. Wörffel*⁷⁾ reduzierten *o*-Xylol nach der gleichen Methode und bewiesen die Konstitution des entstehenden 3,6-Dihydro-*o*-xylols einwandfrei.

Die Übertragung der *Birch*'schen Reduktionsmethode auf Indan lässt demnach zwei Dihydro-indane I und II erwarten:



Nach *Mills-Nixon* wäre als vorherrschendes Reduktionsprodukt das 5,8-Dihydro-indan (I) vorauszusehen. Den Forderungen der Theorie von *Mills-Nixon* ist aber eine erstmals von *Birch*⁶⁾ formulierte Regel gegenüberzustellen, welche die Entstehung des 4,7-Dihydro-indans (II) bevorzugt erscheinen lässt. Ohne auf den bis heute noch nicht völlig abgeklärten Mechanismus der *Birch*-schen Reduktion (mit Natrium in flüssigem Ammoniak unter gleichzeitiger

¹⁾ Die vorliegende Arbeit stellt einen Teil der Diss. *H. Wegmüller*, Freiburg (unveröffentlicht) dar.

²⁾ *W. H. Mills & J. G. Nixon*, *J. chem. Soc.* **1930**, 2510.

³⁾ Siehe z. B. *F. Arndt & B. Eistert*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **72**, 206 (1939).

⁴⁾ *H. C. Longuet-Higgins & C. A. Coulson*, *Trans. Farad. Soc.* **42**, 756 (1946).

⁵⁾ Siehe Zusammenstellung in *F. Beffa*, Diss. Freiburg 1955.

⁶⁾ *A. J. Birch*, *J. chem. Soc.* **1944**, 430.

⁷⁾ *W. Hückel & U. Wörffel*, *Chem. Ber.* **88**, 338 (1955).

Einwirkung von Alkohol) einzutreten, sei hier der für unsern Fall wesentliche Punkt der Regel wiedergegeben:

Bei der Reduktion von Alkylbenzolen oder Benzolen, welche mit gesättigten Ringsystemen verknüpft sind, findet die Anlagerung von Wasserstoff stets in 1,4-Stellung statt, und zwar, infolge des induktiven Einflusses der Substituenten, bevorzugt in nicht alkylierten Positionen. Aus diesem Grunde sollte die Bildung von 4,7-Dihydro-indan (II) bevorzugt sein.

Unsere Versuche haben gezeigt, dass die Reduktion des Indans nach der Methode von *Birch*⁶⁾ ausschliesslich und in erstaunlich hoher Reinheit 4,7-Dihydro-indan liefert. Nach einmaliger Reduktion isolierten wir 92% Kohlenwasserstoffgemisch mit einem Restindangehalt von 3–5%. Durch nochmaliges Einwirken von Natrium und Alkohol in flüssigem Ammoniak lässt sich das Resultat noch verbessern^{7b1s)}.

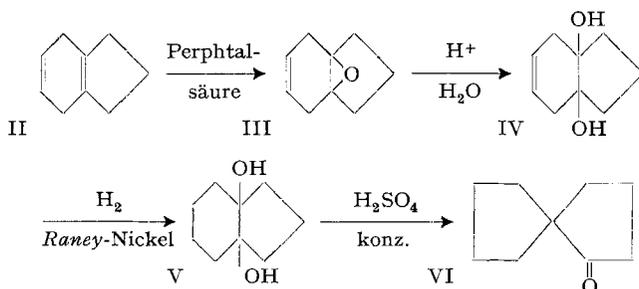
Dieses Ergebnis lässt den Schluss zu, dass der von *Birch* beobachtete Substituenteneinfluss einen eventuellen *Mills-Nixon*-Effekt überkompensiert.

Die Konstitution des reinen 4,7-Dihydro-indans wurde folgendermassen bewiesen:

1. Die Wasserstoffzahl (2,01) zeigt zwei Doppelbindungen an.

2. Dass die beiden Doppelbindungen nicht in Konjugation zueinander stehen, wird erwiesen durch: a) Abwesenheit von Absorptionsbanden in dem für konjugierte Systeme charakteristischen Gebiet von 230–280 $m\mu$; b) Übereinstimmung der berechneten mit der experimentell gefundenen Molrefraktion: MR_D : ber. 38,43; gef. 38,30.

3. Überführung des 4,7-Dihydro-indans (II) in das Spiro-4,4-nonanon-(1) (VI).



Mit Perbenzoesäure, oder vorteilhafter mit Monoperphthalsäure, erfolgt die Epoxydierung der tertiären Doppelbindung in II ungefähr 200mal schneller als die Umsetzung der diskundären; die notwendige Selektivität der Reaktion erscheint somit gewährleistet. Das 4,7-Dihydro-8,9-oxido-indan (III) lässt sich leicht zum *trans*- $\Delta^{5,6}$ -Hexahydro-inden-diol-(8,9) (IV) hydratisieren. Die katalytische Hydrierung von IV mittels *Raney*-Nickel liefert das schon von *R. Criegee & H. Zogel*⁸⁾ auf anderem Wege erhaltene *trans*-Hydrindandiol-(8,9) (V), das diese Autoren allerdings nicht in wasserfreier Form erhielten.

^{7b1s)} Anmerkung bei der Korrektur: Es ist uns neuerdings gelungen, durch einmalige Reduktion des Indans ein Dihydro-indan mit einem Restindangehalt von nur 0,8% zu erhalten.

⁸⁾ *R. Criegee & H. Zogel*, Chem. Ber. **84**, 215 (1951).

Für das hydratisierte Glykol ($C_9H_{16}O_2 + \frac{1}{2} H_2O$) fanden sie einen Smp. von 73–74°. Gleiche Schwierigkeiten der Entwässerung erwähnt *W. Hückel*⁹⁾ beim analog gebauten 9,10-Dihydroxydecalin. Es gelang uns, den Körper V im Hochvakuum vollständig zu entwässern; die erhaltene Verbindung gibt mit $C_9H_{16}O_2$ übereinstimmende Analysenwerte und schmilzt bei 78–79°. Durch Pinakolinumlagerung wird das Spiro-4,4-nonanon-(1) (VI) erhalten, dessen Sdp., Brechungsindex und UV.-Spektrum mit den Angaben von *N. D. Zelinskiĭ*¹⁰⁾ und *D. J. Cram & H. Steinberg*¹¹⁾, welche dieselbe Verbindung nach einem anderen Verfahren hergestellt haben, gut übereinstimmen. Wir charakterisierten das Pinakolin weiter durch sein 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Smp. 156–157° (*Cram & Steinberg*: Smp. 155–157°). Ein Misch-Smp. mit einem nach den Angaben von *Zelinskiĭ* hergestellten Produkt zeigte keine Depression.

Es ist zu bemerken, dass wir bei der Überführung des 4,7-Dihydro-indans (II) in Spiro-4,4-nonanon-(1) (VI) sämtliche Zwischenstufen in rohem Zustand weiter verarbeitet haben. Dabei isolierten wir die Verbindungen III und V in Ausbeuten über 80%. Wir haben im Verlaufe der Umwandlung von II in VI keine Anhaltspunkte für die Anwesenheit anderer Reduktionsprodukte neben II gefunden.

Aus diesen Ergebnissen glauben wir schliessen zu dürfen, dass das 4,7-Dihydro-indan als einziges Reduktionsprodukt auftritt.

Experimenteller Teil¹²⁾.

4, 7-Dihydro-indan (II). Das zur Reduktion verwendete Indan stellten wir durch katalytische Hydrierung von reinem Inden (Sdp. 179–179,5°/710 Torr) nach der Methode von *B. A. Kazanskiĭ*¹³⁾ dar: Sdp. 59–59,5°/11 Torr, $n_D^{20} = 1,5382$; $\lambda_{\max} 266,5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 1215$), $\lambda_{\max} 272,8 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 1340$).

In der von *Hückel & Wörfel*⁷⁾ beschriebenen Apparatur werden 150–200 ml trockenes Ammoniak kondensiert und darin 15 g Na (30% Überschuss) aufgelöst. Bei –70 bis –75° erfolgt nun unter kräftigem Turbinieren der Zusatz einer auf ca. –30° vorgekühlten Emulsion von 30 g reinem Indan und 25 g absolutem Methanol und zwar so rasch (in etwa 30 Sek.), dass keine Entmischung der beiden Komponenten eintritt. Die Reaktion kommt sofort lebhaft in Gang und bewirkt einen vorübergehenden Temperaturanstieg auf ca. –55°. Sobald sich die Umsetzung beruhigt hat, entfernt man die Kühlmischung (Trockeneis-Aceton) und lässt die Temperatur frei ansteigen. Bei –45° treten in der blauschwarzen Lösung weisse Schlieren in Erscheinung. Die mechanische Rührung unterbricht man nach 2 Std. und lässt das restliche Ammoniak über Nacht verdampfen. Den meist rosa gefärbten krist. Rückstand zersetzt man unter Kühlung durch vorsichtige Zugabe von 250 ml Eiswasser, wobei darauf geachtet wird, dass die Temperatur nicht über 30° steigt. Das Kohlenwasserstoffgemisch wird mit insgesamt 350 ml Äther extrahiert. Die Auszüge werden durch Schütteln mit wenig 1-n. Salzsäure neutralisiert, mit Natriumsulfat ge-

⁹⁾ *W. Hückel*, Liebigs Ann. Chem. **474**, 144 (1929); **502**, 154 (1933).

¹⁰⁾ *N. D. Zelinskiĭ & N. V. Elagina*, Chem. Abstr. **40**, 6058⁶ (1946).

¹¹⁾ *D. J. Cram & H. Steinberg*, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2753 (1954).

¹²⁾ Die Smp. wurden im Block bestimmt und sind nicht korrigiert. Die UV.-Spektren wurden in alkoholischer Lösung mit einem *Beckman*-Spektrophotometer Modell DU aufgenommen.

¹³⁾ *B. A. Kazanskiĭ* und Mitarb., Chem. Abstr. **48**, 616 d (1954).

¹⁴⁾ Die Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Universität Genf (Leitung: Dr. *K. Eder*) ausgeführt.

trocknet und vom Lösungsmittel befreit. Die Destillation des verbleibenden Öls liefert: Sdp. 60–61°/11 Torr; 1,6 g; Sdp. 61–61,5°/11 Torr; 26,5 g ($n_D^{20} = 1,5074$). Ausbeute an Kohlenwasserstoffgemisch: 92%, Restindangehalt (spektrophotometrisch ermittelt) 3,4% ^{7bis}).

Ein reineres Produkt wird durch Wiederholung der Reduktion erzielt: das Kohlenwasserstoffgemisch mit 3,4% Indangehalt wird unter den beschriebenen Bedingungen behandelt und liefert mit 92,5% Ausbeute ein Dihydro-indan, welches (spektrophotometrisch) nur noch 1,25% Indan enthält ($n_D^{20} = 1,5068$). Eine nochmalige Reduktion ergibt kein reineres Produkt. Hingegen kann man die Verbindung durch Kristallisation aus Aceton bei -50° rein erhalten. Hiezu verdünnt man zweifach reduziertes Kohlenwasserstoffgemisch mit der fünffachen Menge Aceton und kühlt ab; bei -50° kristallisiert das reine 4,7-Dihydro-indan spontan aus. Mit Aceton von -60° kühlt man den Büchner-Trichter vor und saugt sodann die weisse krist. Masse ab. Die Saugflasche wird ausgewechselt und das Filtergut durch Durchsaugen von Luft verflüssigt. Man trocknet mit Natriumsulfat und destilliert das Öl unter vermindertem Druck. Dieses Verfahren liefert mit einer Ausbeute von ca. 50% ein Dihydro-indan mit einem Restindangehalt von 0,8%. Sdp. 59,5–60°/10 Torr; Smp. -35° ; $d_4^{20} = 0,9340$; $n_D^{20} = 1,5071$; MR_D: ber. 38,43, gef. 38,30.

C_9H_{12}	Ber. C 89,9	H 10,1%	Wasserstoffzahl 2,00
(120,19)	Gef. „ 90,2	„ 10,0%	„ 2,01

Die Ermittlung des Indangehaltes der Kohlenwasserstoffgemische erfolgte sowohl spektrophotometrisch wie auch, allerdings etwas ungenauer, refraktometrisch. Die Zuverlässigkeit der Methoden prüften wir an künstlich hergestellten Mischungen von 4,7-Dihydro-indan (unter Berücksichtigung des Restindangehaltes von 0,8%) und reinem Indan. Wie die in der Tab. 1 zusammengestellten Werte zeigen, konnten wir die Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes und auch die lineare Abhängigkeit des Brechungsindex von der Indankonzentration im angegebenen Bereich nachweisen.

Tabelle 1.

% Indan in Gemischen mit 4,7-Dihydro-indan.

Aus den Einwagen berechnet	Spektro- photometrisch	Refrakto- metrisch
6,3	6,5	6,4 ($n_D^{20} = 1,5088$)
10,8	10,7	10,8 ($n_D^{20} = 1,5102$)
18,35	18,0	17,8 ($n_D^{20} = 1,5124$)
28,5	28,9	28,4 ($n_D^{20} = 1,5157$)

Brechungsindex für reines 4,7-Dihydro-indan extrapoliert: $n_D^{20} = 1,5068$.

Zur Bestimmung der Wasserstoffzahl verwendeten wir als Katalysator reduziertes Platinoxid nach Adams: 0,1 g auf 100 mg Substanz in 20 ml Eisessig. Es ist zu bemerken, dass die beiden Doppelbindungen des 4,7-Dihydro-indans (II), gleich wie den Sauerstoff aus Persäuren (siehe S. 934), auch den Wasserstoff mit deutlich verschiedener Geschwindigkeit aufnehmen. Beispielsweise wird bei den angegebenen Verhältnissen die einem Mol. entsprechende Wasserstoffmenge in 3 Min. aufgenommen, während die zweite Doppelbindung erst nach 10 Min. abgesättigt ist. Aus dem Verlauf der Hydrierungskurve ersieht man auch hier die Möglichkeit, das Zwischenprodukt zu isolieren.

Wie aus Tab. 2 hervorgeht, lassen sich bei Kohlenwasserstoffgemischen, welche aus ein- oder zweimaliger Reduktion des Indans hervorgehen, die Brechungsindices, wie auch die Wasserstoffzahlen, nicht zur genauen Restindangehaltsbestimmung heranziehen. Beide Kriterien liefern stets etwas zu tiefe Indanwerte. Diese Erscheinung lässt sich vermutlich auf geringe Verunreinigungen mit Hexahydrindan ($n_D^{20} = 1,4714$) zurückführen. Durch Kristallisation aus Aceton bei -50° lässt sich der erwähnte Kohlenwasserstoff entfernen,

und dann ergibt sowohl die spektrophotometrische wie die refraktometrische Methode den gleichen Prozentgehalt an Indan.

Tabelle 2.

Nach	Restindangehalt in % spektrophotometr.	n_D^{20}	Wasserstoffzahl
einmaliger Reduktion . .	4,0	1,5077	2,01
zweimaliger Reduktion .	1,3	1,5067	1,98
Kristallisation	0,8	1,5071	2,01

Wie das von *W. Hückel & U. Wörffel*¹⁵⁾ beschriebene 1, 2, 3, 4, 5, 8-Hexahydro-naphthalin ist auch das 4,7-Dihydro-indan autoxydabel; dabei bildet sich Indan zurück. Liess man eine Probe 4,7-Dihydro-indan 6 Tage offen an der Luft stehen, so stieg der Indangehalt von 5,8% Restindangehalt auf 12,6% (spektrophotometrisch) und, nach der refraktometrischen Methode, von 5,4 auf 11,7%. Diese Autoxydation wird durch Temperatursteigerung stark beschleunigt. Ferner scheidet 4,7-Dihydro-indan wegen eines geringen Gehaltes an autoxydativ entstandenen Peroxyverbindungen aus KJ-Lösung Jod aus.

Versuche, das Kohlenwasserstoffgemisch chromatographisch an Aluminiumoxyd oder an Silicagel zu trennen, ergaben einen ungenügenden Effekt.

4,7-Dihydro-8,9-oxido-indan (III). Perbenzoesäure ist für die Reindarstellung des 4,7-Dihydro-8,9-oxido-indans ungeeignet, weil der Benzoesäureester, mit welchem die Persäure meistens verunreinigt ist, nur wenige Grade höher als III siedet. Einwandfreie Produkte erhält man dagegen mit Perphthalsäure.

21,5 g 4,7-Dihydro-indan mit einem Restindangehalt von 4,2% werden mit 200 ml trockenem Äther verdünnt und auf -3° abgekühlt. Unter mechanischem Rühren lässt man 640 ml ätherische Perphthalsäurelösung mit einem Gehalt an aktivem Sauerstoff von 4,42 mg/ml so zutropfen, dass die Temperatur unter 0° bleibt. Die Zutropfdauer beträgt ca. 1 Std. Man lässt darauf die Temperatur langsam bis auf 20° ansteigen und unterbricht das Rühren nach 24 Std. Der Äther wird i. V. vollständig vertrieben. Den Rückstand digeriert man viermal mit insgesamt 500 ml Chloroform. Die vereinigten Auszüge befreit man bei Raumtemperatur i. V. vom Lösungsmittel und destilliert das verbleibende Öl unter vermindertem Druck. Dabei werden 20,1 g, Sdp. $72-80^\circ/10$ Torr (Rohausbeute 82,5%) erhalten. Das Rohprodukt wird zweimal fraktioniert destilliert und liefert 9,2 g reines 4,7-Dihydro-8,9-oxido-indan: Sdp. $75-76^\circ/10$ Torr; $n_D^{20} = 1,4949$; $d_4^{20} = 1,0352$; MR_D: ber. 38,34, gef. 38,36.

$C_9H_{12}O$ (136,19) Ber. C 79,4 H 8,9% Gef. C 79,3 H 8,9%

trans- $\Delta^{5,6}$ -Hexahydro-inden-diol-(8,9) (IV). In 100 ml auf 0° abgekühlte 0,4-n. Perchlorsäure lässt man unter Rühren 10 g nicht fraktioniertes 4,7-Dihydro-8,9-oxido-indan zufließen. Man rührt noch 2 Std. bei 0° weiter, saugt darauf den Kristallbrei scharf ab, wäscht mit 20 ml Eiswasser und trocknet längere Zeit i. V. über P_2O_5 . Eine vollständige Entwässerung des Rohproduktes gelang uns nicht ohne Zersetzung. Durch zweimalige Kristallisation aus Leichtbenzin (Sdp. $80-95^\circ$) und Trocknung bei 30° im Hochvakuum wird der Körper rein und kristallwasserfrei erhalten. Smp. $86,5-88^\circ$ ¹⁶⁾.

$C_9H_{14}O_2$ (154,20) Ber. C 70,1 H 9,2% Gef. C 70,0 H 9,1%

trans-Hydrindandiol-(8,9) (V). Das aus 10 g Epoxyd erhaltene *trans*- $\Delta^{5,6}$ -Hexahydrindandiol-(8,9) wird nach dem Absaugen unverzüglich in 100 ml Methanol gelöst, mit 3 g Raney-Nickel versetzt und unter Vibrieren hydriert. Der Wasserstoffverbrauch beträgt 80–90% der Theorie. Nach Entfernung des Katalysators dampft man das Filtrat i. V. zur Trockne ein. Der Smp. des Pinakons ist stark abhängig vom Wassergehalt. Ein vollkommen wasserfreies Rohprodukt ist durch Trocknung bei 30° im Hochvakuum erhältlich. Smp. $69-72^\circ$ (Ausbeute: 83–89%, bezogen auf Epoxyd).

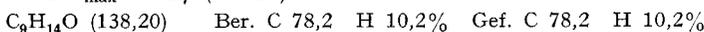
¹⁵⁾ *W. Hückel & U. Wörffel*, Chem. Ber. **89**, 2098 (1956).

¹⁶⁾ In zugeschmolzener Kapillare bestimmt.

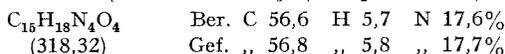
Die Substanz wird durch zweimalige Kristallisation aus Leichtbenzin (Sdp. 80–95°) rein erhalten. Das Diol V kristallisiert, wie auch IV, zumeist in Form kleiner farbloser Prismen, aus sehr verdünnten Lösungen teilweise in Form langer Nadeln. Smp. 78–79°¹⁶⁾.



Spiro-4,4-nonanon-(1) (VI). In 180 ml konz. H_2SO_4 werden unter Rühren bei -10° 18 g rohes Pinakon portionenweise eingetragen, wobei die Temperatur zwischen -8 und -10° bleiben soll. Nach 2 Std. wird die Rührung unterbrochen und die rot gefärbte Lösung auf 1 kg zerstoßenes Eis aufgegossen. Die Hauptmenge der Schwefelsäure stumpft man durch vorsichtigen Zusatz von 500 ml 30-proz. NaOH ab. Das Pinakolin wird mit Wasserdampf übergetrieben und in der Vorlage mit viermal 100 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Auszüge werden getrocknet und vom Äther befreit. Der verbleibende Rückstand liefert bei der Destillation 8,1 g (51%) gelbliches Öl. Sdp. 199–204°/715 Torr. Durch nochmalige Fraktionierung wird das Spiro-4,4-nonanon-(1) rein erhalten; 5,2 g Öl, gelbstichig, mit kampherartigem Geruch. Sdp. 200,5–202°/715 Torr (*Zelinskiĭ*¹⁰⁾, Sdp. 202–203°/760 Torr); $n_D^{20} = 1,4755$ (*Zelinskiĭ*, $n_D^{20} = 1,4770$); $n_D^{25} = 1,4735$ (*Cram & Steinberg*¹¹⁾, $n_D^{25} = 1,4737$). UV.-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} 290 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 24$).



Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon von VI kristallisiert aus Alkohol in Form oranger Nadeln vom Smp. 156–157° (*Cram & Steinberg*¹¹⁾, Smp. 155–157°).



Zum Vergleich synthetisierten wir das Spiro-4,4-nonanon-(1) nach *Zelinskiĭ*¹⁰⁾. Ein Misch-Smp. der beiden Dinitrophenylhydrazone zeigt keine Depression.

Zusammenfassung.

Die Reduktion des Indans mit Natrium und Alkohol in flüssigem Ammoniak wird beschrieben und die Konstitution des entstehenden 4,7-Dihydro-indans bewiesen.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Universität Freiburg (Schweiz).

110. Isotopentrennung beim Gefrieren von Wasser und Diffusionskonstanten von D und ¹⁸O im Eis.

Mit Diskussion der Möglichkeit einer Multiplikation der beim Gefrieren auftretenden Isotopentrennung in einer Haarnadelgegenstromvorrichtung

von **W. Kuhn** und **M. Thürkauf**.

(18. III. 58.)

1. Einleitung.

Es ist bekannt, dass schweres Wasser (D_2O) einen Smp. von $+3,8^\circ$, H_2O dagegen einen Smp. von 0° und HDO von $+1,9^\circ$ hat¹⁾. Es ist einleuchtend und durch Versuche bestätigt, dass dementsprechend bei der teilweisen Kristallisation eines Gemisches von H_2O mit HDO bzw. D_2O eine gewisse *Trennung* von

¹⁾ *V. K. La Mer & W. N. Baker*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2641 (1934).