

18. O. Döbner und G. Schmidt:

Über die ungesättigten Säuren der Sorbinsäurereihe und ihre Umwandlung in cyclische Kohlenwasserstoffe.

[Vierte Mitteilung.]

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle]

(Eingegangen am 28. November 1906.)

Ueber cyclische Kohlenwasserstoffe aus α -Cinnamerylmalonsäure (Schmp. 208°) und β -Cinnamerylmalonsäure (Schmp 178°) durch Erhitzen mit Bariumhydroxyd.

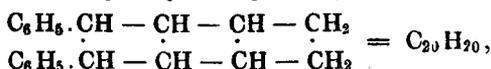
Nachdem durch frühere Versuche des Einen von uns¹⁾²⁾ die aus den ungesättigten Säuren der Sorbinsäurereihe durch Erhitzen einerseits mit Baryt, andererseits mit Chinolin entstehenden cyclischen Kohlenwasserstoffe eingehend beschrieben worden sind, haben wir auch die beiden isomeren Cinnamerylmalonsäuren, $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CH \cdot COOH$, und zwar einerseits die von Stuart³⁾ entdeckte gelbe Säure vom Schmp. 208°, andererseits die von Liebermann⁴⁾ entdeckte weiße Säure vom Schmp. 178° der gleichen Behandlung, dem Erhitzen mit Baryt, unterworfen. Die Resultate mögen vorausgeschickt werden:

I. Die gelbe Cinnamerylmalonsäure³⁾ vom Schmp. 208° (150 g) lieferte 1. in kleiner Menge (2 g) den bereits früher aus den beiden Cinnamerylacrylsäuren durch Destillation mit Baryt gewonnenen gesättigten Kohlenwasserstoff Phenyl-cyclobuten,



vom Schmp. 25° und Sdp. 120—122° (10 mm Druck).

2. In großer Menge (35 g) als Hauptprodukt den gesättigten Kohlenwasserstoff Diphenyl-tricyclooctan,



vom Sdp. 204—206° (10 mm Druck).

3. In kleiner Menge (etwa 3 g) einen zähflüssigen Kohlenwasserstoff C_8H_{10} .

II. Die weiße Allo-Cinnamerylmalonsäure⁴⁾ (Schmp. 178°), (150 g), in der gleichen Weise wie die isomere gelbe Säure mit Baryt

¹⁾ O. Döbner, diese Berichte 35, 2129 [1902].

²⁾ O. Döbner und Staudinger, diese Berichte 36, 4318 [1903].

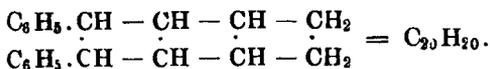
³⁾ Stuart, Journ. Chem. Soc. 49, 365.

⁴⁾ Liebermann, diese Berichte 28, 1438 [1895].

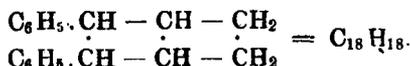
destilliert, lieferte andere Produkte, nämlich

1. In kleiner Menge (2 g) den ungesättigten flüssigen Kohlenwasserstoff Phenyl-butadien, $C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:CH_2$, vom Sdp. 93–95° bei 12 mm Druck, welcher auch aus den beiden isomeren Cinnamethylacrylsäuren, $C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:CH \cdot COOH$, beim Erhitzen für sich oder mit Chinolin sich bildet und das Tetrabromid, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, vom Schmp. 151° liefert.

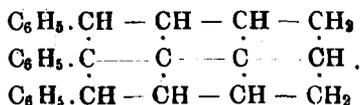
2. Als Hauptprodukt (35 g) das Diphenyl-tricyclooctan,



3. In einer Menge von etwa 30 g einen in feinen, weißen Nadeln kristallisierenden Kohlenwasserstoff vom Schmp. 56° und der empirischen Formel $C_{18}H_{18}$, welcher gegen Brom indifferent ist und auch von oxydierenden Agenzien nicht angegriffen wird. Derselbe besitzt wahrscheinlich die Strukturformel eines Diphenyl-bicyclohexans,



4. In einer Menge von etwa 2 g den auch aus der isomeren gelben Cinnamethylmalonsäure vom Schmp. 208° erhaltenen zähflüssigen Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{30}$, vermutlich von der Strukturformel



Experimenteller Teil.

Kohlenwasserstoffe aus der gelben Cinnamethylmalonsäure (Schmp. 208°).

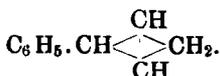
Die gelbe Cinnamethylmalonsäure (Schmp. 208°) wurde aus molekularen Mengen Zimtaldehyd, Malonsäure und Pyridin durch neunstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade bei Lichtabschluß in guter Ausbeute erhalten.

Die Darstellung der Kohlenwasserstoffe aus den beiden Cinnamethylmalonsäuren durch Erhitzen mit entwässertem Bariumhydroxyd wurde genau nach dem bei der Vinylacrylsäure und Sorbinsäure beschriebenen Verfahren¹⁾ ausgeführt.

Je 45 g der Cinnamethylmalonsäuren wurden mit 180 g entwässertem Bariumhydroxyd innig gemischt, in Retorten aus schwer schmelzbarem Glase der Destillation unterworfen und die Destillate in vorgeschriebener Weise weiter fraktioniert.

¹⁾ Diese Berichte 35, 2133 [1902].

I. Fraktion. Als erste Fraktion wurde bei der Destillation der Cinnamylmalonsäure mit Bariumhydroxyd ein Kohlenwasserstoff erhalten, der aus Äther in farblosen Blättchen vom Schmp. 25° und vom Sdp. 118—122° bei 12 mm Druck krystallisiert. Er entfärbt eine Lösung von Brom in Chloroform nicht. Die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergaben die Zusammensetzung C₁₀H₁₀. Der Kohlenwasserstoff ist identisch mit dem Phenyl-cyclobuten,



0.1236 g Subst.: 0.4176 g CO₂, 0.0832 g H₂O.

C₁₀H₁₀. Ber. C 92.31, H 7.69.

Gef. » 92.15, » 7.48.

Molekulargewichtsbestimmung.

Sämtliche Molekulargewichtsbestimmungen wurden mittels des Beckmannschen Apparates ausgeführt und zwar nach der Methode der Gefrierpunktniedrigung. Als Lösungsmittel wurde Benzol angewandt.

0.1239 g Subst., in 13.24 g Benzol gelöst, gaben die Depression $t = 0.319$.

C₁₀H₁₀. Ber. M 130. Gef. M 134.

II. Fraktion. Diese als Hauptprodukt bei der Einwirkung von Bariumhydroxyd auf die Cinnamylmalonsäure vom Schmp. 208° erhaltene Fraktion ist ein gelbgrüner, schön blau fluoreszierender, ölartiger Kohlenwasserstoff vom Sdp. 204—206° bei 12 mm Druck, welcher Brom nicht addiert und von Permanganat nicht angegriffen wird. Die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergaben die Zusammensetzung C₂₀H₂₀. Dieser Kohlenwasserstoff ist identisch mit dem Diphenyl-tricyclooctan.

0.2550 g Subst.: 0.8625 g CO₂, 0.1666 g H₂O.

C₂₀H₂₀. Ber. C 92.31, H 7.69.

Gef. » 92.25, » 7.26.

Molekulargewichtsbestimmung:

0.0860 g Subst., in 15.7138 g Benzol gelöst, gaben die Depression $t = 0.108$.

C₂₀H₂₀. Ber. M 260. Gef. M 255.1, 262.5.

III. Fraktion. Die bei der Destillation der gelben Cinnamylmalonsäure (Schmp. 208°) mit Bariumhydroxyd erhaltene dritte Fraktion ist ein braungelber, zähflüssiger Kohlenwasserstoff, der sich gegen Brom, sowie auch gegen Permanganat indifferent zeigt. Analyse und Molekulargewichtsbestimmungen ergaben die Zusammensetzung C₃₀H₃₀.

0.1668 g Sbst.: 0.5631 g CO₂, 0.1095 g H₂O.

C₃₀H₃₀. Ber. C 92.31, H 7.69.

Gef. » 92.10, » 7.30.

Die Molekulargewichtsbestimmung gab im Mittel $M = 350$.

Für C₃₀H₃₀ berechnet sich das Molekulargewicht zu $M = 390$.

Kohlenwasserstoffe

aus der weissen Allo-Cinnamyliden-malonsäure (Schmp. 178°)
durch Erhitzen mit Bariumhydroxyd.

Die weisse Säure wird aus der gelben Säure gewonnen durch Belichtung der letzteren. Die in einer Glasschale befindliche gelbe Säure (Schmp. 208°) wurde dem Sonnenlicht ausgesetzt und täglich durch öfteres Umschäufeln möglichst den Sonnenstrahlen exponirt. Nach einigen Wochen war die gelbe Säure (Schmp. 208°) fast völlig in die isomere weiße Cinnamenylmalonsäure (Schmp. 178°) übergegangen.

I. Fraktion: Die erste Fraktion, welche bei der Destillation der Allocinnamenylmalonsäure mit Bariumhydroxyd erhalten wurde, ist eine farblose, stark lichtbrechende, aromatisch riechende Flüssigkeit vom Sdp. 93—95° bei 12 mm Druck. Sie addirt Brom und liefert ein aus verdünntem Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen kristallisirendes Bromid vom Schmp. 150°. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung dieser Fraktion ergaben die Zusammensetzung C₁₀H₁₀.

0.1070 g Sbst.: 0.3634 g CO₂, 0.0743 g H₂O.

C₁₀H₁₀. Ber. C 92.31, H 7.69.

Gef. » 92.54, » 7.71.

Die Molekulargewichtsbestimmung gab im Mittel $M = 135$.

Für C₁₀H₁₀ berechnet sich das Molekulargewicht zu $M = 130$.

Das Tetrabromid¹⁾ des Kohlenwasserstoffs erwies sich als identisch mit dem Tetrabromid des Phenyl butadiens²⁾ C₆H₅.CH:CH.CH:CH₂. Dasselbe wird erhalten durch Zusatz der berechneten Menge Brom (2 Mol.), in Chloroformlösung zu dem ebenfalls in Chloroform gelösten Kohlenwasserstoff.

0.1204 g Sbst.: 0.2003 g Ag Br.

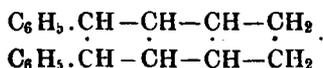
C₁₀H₁₀Br₄. Ber. Br 71.08. Gef. Br 70.59.

II. Fraktion: Als zweite Fraktion (35 g) wurde ein gelber, schön blau fluorescirender, ölartiger Kohlenwasserstoff vom Sdp. 204—206° bei 12 mm Druck erhalten. Er besitzt, wie die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung zeigen, die Zusammensetzung C₂₀H₂₀

¹⁾ Liebermann und Riiber, diese Berichte 33, 2401 [1900].

²⁾ Klages, diese Berichte 35, 2649 [1902]. — Riiber, diese Berichte 36, 1404 [1903].

und ist identisch mit dem bei der Destillation der gelben Cinnamylmalonsäure mit Bariumhydroxyd schon erhaltenen Diphenyl-tricyclooctan,



0.1238 g Sbst.: 0.4172 g CO₂, 0.0836 g H₂O.
C₂₀H₂₀. Ber. C 92.31, H 7.69.
Gef. » 91.90, » 7.50.

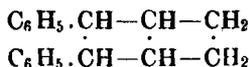
Die Molekulargewichtsbestimmung ergab im Mittel M = 259.
Für C₂₀H₂₀ berechnet sich das Molekulargewicht zu M = 260.

III. Fraktion: Die dritte Fraktion (30 g) bildete ein aus verdünntem Alkohol in feinen, langen, glänzenden Nadeln krystallisierender Kohlenwasserstoff vom Schmp. 56° und dem Sdp. 212–215° (12 mm Druck), dessen Analyse die Formel C₁₈H₁₈ ergab. Er verhält sich gegen Brom indifferent. Alle Versuche, den Kohlenwasserstoff zu oxydieren, blieben ergebnislos. Die Molekulargewichtsbestimmung bestätigte die Formel C₁₈H₁₈.

0.1808 g Sbst.: 0.4442 g CO₂, 0.0808 g H₂O.
C₁₈H₁₈. Ber. C 92.30, H 7.68.
Gef. » 92.61, » 6.86.

Die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben
M = 227.72, 220.9, 224.3. Ber. für C₁₈H₁₈: M = 234.

Von den Strukturformeln, welche für diesen Kohlenwasserstoff in Betracht kommen, dürfte die meiste Wahrscheinlichkeit die Formel



besitzen, der zu Folge er als ein Diphenyl-bicyclohexan zu bezeichnen sein würde.

Als IV. Fraktion wurde in kleiner Menge (3 bis 4 g) ein braun gelber, zähflüssiger Kohlenwasserstoff gewonnen, welcher identisch oder isomer mit dem aus der Allocinnamylmalonsäure durch Erhitzen mit Baryt erhaltenen zu sein scheint. Die Elementaranalyse und die Molekulargewichtsbestimmung führen zur Zusammensetzung C₃₀H₃₀.

0.1264 g Sbst.: 0.4282 g CO₂, 0.0856 g H₂O.
C₃₀H₃₀. Ber. C 92.31, H 7.69.
Gef. » 92.40, » 7.50.

Gef. Molekulargewicht im Mittel M = 364, ber. für C₃₀H₃₀: M = 390.