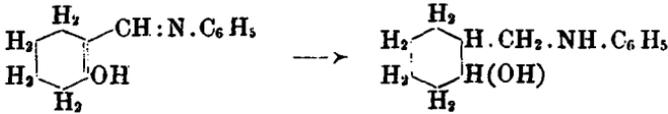


521. W. Borsche und R. Schmidt: Δ^1 -Tetrahydro-benzaldehyd aus *R*-Hexanon.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 21. November 1910.)

Wenn man das gelbe Anilid des Oxymethylen-*R*-hexanons, das wir vor kurzem an anderer Stelle¹⁾ beschrieben haben, in siedendem Alkohol gelöst mit Natrium reduziert, nimmt es 2 H₂ auf und verwandelt sich in farbloses *o*-Oxy-hexahydrobenzyl-anilin:



Für 2 g Anilid wurden 100 ccm absoluter Alkohol und 5 g Natrium verwendet. Nach vollendeter Reduktion wurde schwefelsauer gemacht, der Alkohol abgeblasen und aus dem erkalteten Destillationsrückstand der Amidoalkohol durch Ammoniak gefällt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bildete er farblose Blättchen vom Schmp. 98—100°.

0.1312 g Sbst.: 0.3655 g CO₂, 0.1115 g H₂O.

C₁₃H₁₉ON. Ber. C 76.03, H 9.33.

Gef. » 76.07, » 9.52.

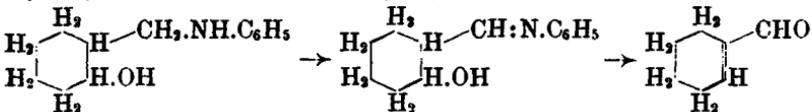
Als wir diese Verbindung in Eisessig mit der berechneten Menge Chromtrioxyd zum Keton zu oxydieren versuchten, schied sich reichlich Anilinschwarz ab. Zugleich machte sich ein intensiver Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar, der uns veranlaßte, Wasserdampf durch das Gemisch zu leiten und im Destillat auf den Urheber dieses Geruches zu fahnden. In der Tat gab es mit Semicarbazidlösung versetzt nach kurzem Stehen einen reichlichen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 212—213° schmolz und sich mit dem von Wallach beschriebenen Semicarbazon des Δ^1 -Tetrahydro-benzaldehyds²⁾ identisch erwies:

0.1729 g Sbst.: 0.3656 g CO₂, 0.1224 g H₂O.

C₈H₁₂ON₃. Ber. C 57.44, H 7.84.

Gef. » 57.67, » 7.92.

Die Oxydation hatte also nicht am *O*-, sondern am *N*-haltigen Teil des Moleküls angegriffen, und das zunächst entstandene Anilid des Hexahydro-salicylaldehyds hatte dann durch Wasserabspaltung und Hydrolyse den *R*-Hexenaldehyd geliefert:



¹⁾ Ann. d. Chem. 377, 85 [1910].

²⁾ Ann. d. Chem. 347, 337 [1906].

Bei einer Wiederholung des Versuches mit einen etwas größeren Menge *o*-Oxy-hexahydrobenzyl-anilin [etwa 10 g] stellte sich leider heraus, daß das Verfahren wenigstens in der eben beschriebenen Form trotz seines scheinbar sehr glatten Verlaufes für die präparative Gewinnung von Δ^1 -Tetrahydro-benzaldehyd nicht geeignet ist: wir konnten nur ca. 10% der theoretisch zu erwartenden Ausbeute an Aldehyd als Semicarbazon isolieren, der Rest hatte sich zu einem mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Harz polymerisiert. Vielleicht werden sich durch Abänderung der Versuchsbedingungen etwa in der Weise, daß man die einzelnen Phasen der Reaktion gesondert vor sich gehen läßt, günstigere Resultate erzielen lassen. Wir haben aber unsere Beobachtung nach dieser Richtung nicht weiter durchgearbeitet, da wir bei der Durchsicht der einschlägigen Literatur auf einige Veröffentlichungen der »Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning«¹⁾ stießen, die demselben Problem gewidmet sind.

522. Carl Bülow: Synthese von Derivaten des 1.2.7-Pyrazo-pyridins, einer neuen Ordnung homo-(C.C)-kondensierter, bisheterocyclischer Verbindungen.

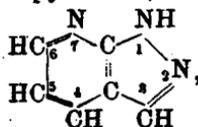
(Unter Mitarbeit von Karl Haas.)

[Bericht aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 14. November 1910.)

Von den 45 theoretisch möglichen, bisheterocyclischen Doppelkernen, die sich vom Inden und seinen Ringisomeren dadurch ableiten, daß an Stelle der CH_2 - die NH-Gruppe steht, und daß außerdem noch zwei beliebige Methingruppen durch die gleiche Anzahl Stickstoffatome ersetzt sind, hat man bis jetzt²⁾ nur drei dargestellt: das 1.2.3- \rightarrow Benzisotriazol« (Azimidobenzol), das 2.1.3- \rightarrow Pseudoazimidobenzol« und die A. Michaelisschen 2.1.5-Körper³⁾.

Es ist mir nun vor kurzem gelungen, durch eine neue Synthese Derivate des 1.2.7-Pyrazo-pyridins,



zu gewinnen. Das sind Repräsentanten einer nicht bekannten

¹⁾ cf. z. B. Chem. Zentralbl. 1901, II, 248.

²⁾ M. M. Richter, Lexikon, III, Auflage, S. 18 (1.2.3-, 2.1.3- und 2.1.5- \rightarrow Benzisotriazole«).

³⁾ A. Michaelis, Ann. d. Chem. 366, 396 [1909].