

0.2671 g Sbst.: 0.2774 g CO₂, 0.0734 g H₂O. — 0.3522 g Sbst.: 0.6340 g BaSO₄.

C₆H₈O₇S₂. Ber. C 28.10, H 3.14, S 25.00.
Gef. » 28.32, » 3.07, » 24.73.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Hrn. Prof. E. Fischer, dem ich für diese Arbeit viele wertvolle Ratschläge verdanke, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

294. O. Stark: Zur Synthese metabicyclischer Systeme. Synthese eines entmethylierten Pinons.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

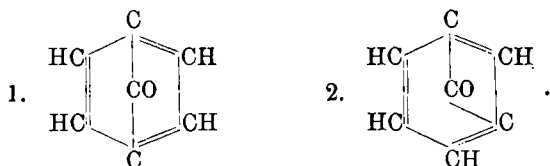
(Eingegangen am 12. Juli 1912.)

Die Synthese bicyclischer Systeme hat von jeher Interesse beansprucht. So leicht es im allgemeinen gelingt, an den Sechsring einen Sechs-, Fünf-, Vier- oder Dreiring in *ortho*-Stellung anzugliedern, so schwer ist eine solche Angliederung in *meta*- oder *para*-Stellung zu verwirklichen.

Die Angliederung eines Fünfrings an den Benzolring in *para*-Stellung ist kürzlich J. v. Braun¹⁾ in der Synthese des Dihydro-*p*-indols geglückt.

Vorliegende Arbeit ging von dem Gedanken aus, daß die Destillation der Calciumsalze zweibasischer Säuren die Synthese von Ringketonen mit selbst hoher Spannung im Ring ermöglicht.

Die Destillation von terephthalsäurem und isophthalsäurem Calcium sollte zur Bildung von ringförmigen Ketonen der Formeln 1 und 2 führen können:

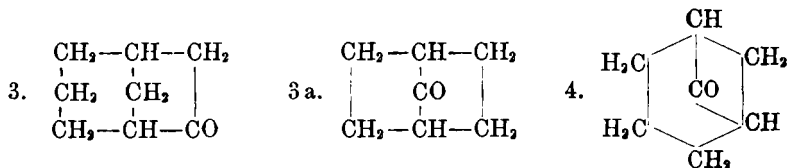


Versuche in dieser Richtung müssen indessen als äußerst wenig aussichtsreich angesehen werden, da einerlei, ob man den Phthalsäuren die Kekulé'sche oder die Baeyer'sche Formel zugrunde legt, der Benzolring als ein äußerst abgesteiftes Gebilde, einer Verknüpfung der nach außen gerichteten Valenzen zu einem zweiten Ringe, einen

¹⁾ B. 45, 1274 [1912].

großen Widerstand entgegengesetzt wird. Aussichtsreicher erschienen mir Versuche, die Destillation von Calciumsalzen partiell hydrierter und voll hydrierter Iso- und Terephthalsäuren durchzuführen. Ich entschloß mich zunächst zur Destillation der voll hydrierten Körper, da die partiell hydrierten eventuelle Komplikationen durch Wanderung von Doppelbindungen usw. nicht ausschlossen.

In der Tat ist es Komppa und Hirn¹⁾ gelungen, durch Destillation des Calciumsalzes der Homo-hexahydro-isophthalsäure ein bicyclisches Keton zu erhalten, dem Formel 3 zukommt.



Desgleichen hat Zelinsky²⁾ bei der Destillation von hexahydro-terephthalsäurem Calcium oder besser Barium neben viel Kohlenwasserstoff-Fraktion eine Keton-Fraktion erhalten, aus der er ein Semicarbazon der Formel $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ entsprechend einem Keton 3a isolieren konnte.

Anscheinend ist es Zelinsky trotz Verarbeiten von 140 g Hexahydro-terephthalsäure nicht geglückt, eine Keton-Fraktion zu erhalten, die ein Weiterfraktionieren erlaubt hätte. Die Ursache dürfte wohl in erster Linie in der Verwendung der *trans*-Säure zu suchen sein.

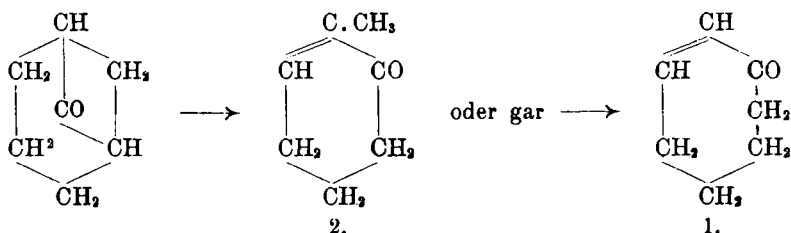
Die trockne Destillation des Calciumsalzes der *cis*-Hexahydro-isophthalsäure hat mir einen Körper geliefert, den ich vorläufig als das bicyclische Keton der Formel 4 ansprechen möchte.

Der Körper, in frisch destilliertem Zustande eine so gut wie farblose Flüssigkeit, siedet zwischen 60° und 70° bei 18 mm, bei 157 – 158° bei 759 mm. Er entspricht bei der Analyse der verlangten Formel $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$. Die Verbindung liefert ein gut krystallisierendes Semicarbazon und Nitrophenylhydrazon, scheinbar auch ein Oxim. Alkalischem Permanganat gegenüber ist der Körper nicht beständig. Charakteristisch ist das Verhalten gegenüber Brom. Mit Brom-Eisessig erhält man momentan eine schön violette Lösung. In Chloroformlösung oder Tetrachlorkohlenstoff wirkt Brom auch bei Verwendung sehr verdünnter Lösungen sofort substitutiv unter heftiger Bromwasserstoffentwicklung. Die Molekularrefraktion zeigt eine starke Exaltation, die wohl auf das Vorhandensein eines bicyclischen Systems zurückzuführen sein dürfte.

¹⁾ B. 36, 3610 [1903].

²⁾ B. 34, 3800 [1901].

Ich bin mir wohl bewußt, daß bei der pyrogenen Reaktion Umlagerungen des Ringsystems eintreten könnten etwa gemäß den folgenden Formeln (1 und 2):



Allein, abgesehen von der Tatsache, daß der erhaltene Körper mit keinem der bekannten Methyl-cyclohexenone identisch ist, spricht das Verhalten gegenüber Brom, das auch in sehr verdünnter Lösung sofort substitutiv unter Entweichen von Bromwasserstoff einwirkt, sehr gegen eine solche Annahme. Die weitere Untersuchung wird darüber Klarheit bringen.

Die Hauptschwierigkeit der Ausführung lag in der Beschaffung größerer Mengen Hexahydro-isophthalsäure.

α -Isophthalsäure.

Die Baeyer-Villigersche Darstellungsmethode¹⁾: Reduktion mit Natriumamalgam bis zur Tetrahydrosäure, Einschließen der Tetrahydrosäure mit om wasserstoffsäure in ein Bombenrohr und Reduktion der Bromhexahydro-isophthalsäure mit Zink, erschien mir zur Beschaffung größerer Mengen nicht anwendbar. Die Reduktion der Isophthalsäure selbst mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium oder Platin nach Willstätter oder Skita ließ sich der Schwerlöslichkeit der Isophthalsäure halber nicht durchführen, doch werden Versuche in Eisessiglösung zurzeit nochmals wiederholt.

Ich fand schließlich einen Ausweg, indem ich nach v. Baeyer bis zur Tetrahydrosäure mit Natriumamalgam reduzierte und dann die in Wasser verhältnismäßig leicht lösliche Tetrahydrosäure nach Skita mit elementarem Wasserstoff bei Gegenwart von Platin unter Druck weiter reduzierte. So erhielt ich sehr befriedigende Resultate.

Die Destillation des Calciumsalzes in Retorten lieferte mir zunächst Ausbeuten, die wenig erfreulich waren. Erst als ich die Destillation, analog der Destillation des homocampfersauren Calciums nach Bredt²⁾, im Verbrennungsrohr unter gleichzeitigem Überleiten von Kohlensäure vornahm, konnten Ausbeuten erzielt werden, die recht gut waren und ein Weiterarbeiten erlaubten.

¹⁾ A. 276, 257 [1893].

²⁾ A. 289, 5 [1896].

Darstellung der Hexahydro-isophthalsäure.

40 g Isophthalsäure wurden in 300 ccm Wasser unter Zusatz von 70 g Soda gelöst. In diese Lösung, die im Wasserbade auf konstanter Temperatur von 50° gehalten wurde, trug ich unter kräftigem Turbinieren bei gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure 2 kg 3 $\frac{1}{2}$ -proz. Natriumamalgame in Portionen von 50 g ein. Innerhalb 48 Stunden war alles Natrium verbraucht. Nach Ansäuern mit Schwefelsäure wurde die Lösung im Ätherextraktionsapparat möglichst erschöpfend ausgezogen. Der trockne Ätherrückstand erstarrte vollständig zu einem Krystallkuchen. Nach v. Baeyer und Villiger¹⁾ wird bei der Reduktion von Isophthalsäure durch Natriumamalgame auch etwas Isophthalsäure in der Seitenkette reduziert und hydrierte Toluylsäure gebildet. Letztere haftet dann dem Krystallkuchen der Tetrahydrosäure als Öl an, das sich durch Aufstreichen auf Tonplatten von den Krystallen trennen läßt. Bei Verwendung von käuflicher Isophthalsäure von Kahlbaum erhielt auch ich etwas von dem Öl. Wie eine Prüfung der Isophthalsäure mit Kaliumpermanganat ergab, enthielt aber scheinbar die Isophthalsäure selbst noch etwas Toluylsäure. Mehrfach mit heißer Permanganatlösung digerierte Isophthalsäure lieferte bei der Reduktion nach dem oben geschilderten Verfahren ein vollkommen erstarrendes Produkt.

Der Äther-Rückstand, durchschnittlich 25—30 g, wurde nun in 2 l Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten wurde eine geringe vorhandene Öltrübung durch Schütteln mit Kieselgur und Abfiltrieren beseitigt und dann die Lösung nach Zusatz von 0.5 g Platinchlorid mit Wasserstoff unter einer Atmosphäre Überdruck geschüttelt. Meist wurde das Platin innerhalb weniger Minuten kolloidal und die Reduktion unter Absorption von Wasserstoff setzte ein. In einigen Fällen trat erst nach einigen Stunden, aber auch dann von selbst, ohne weiteren Eingriff, Reaktion ein. Die Zuführung von Wasserstoff erfolgte so lange, bis keine Absorption mehr zu beobachten war. Die Messung des absorbierten Wasserstoffs war zwecklos, da, wie v. Baeyer und Villiger vermuten, das Reduktionsprodukt, mit Natriumamalgame erhalten, kein einheitlicher Körper ist, sondern neben Tetrahydrosäure auch schon etwas Hexahydrosäure, aber auch noch Dihydrosäure enthalten dürfte.

Da es mir darauf ankam, nur einheitliches Material mit reinem Schmelzpunkt zu verarbeiten, so wurde die der Lösung durch Ausäthern entzogene Hexahydrosäure auf die *cis*-Verbindung verarbeitet. Sie wurde zu diesem Zwecke, den Angaben v. Baeyers entsprechend, mit Acetylchlorid anhydriert und das *cis*-Anhydrid über die Säure in das Calciumsalz verwandelt.

Die aus dem Calciumsalz durch Umkrystallisieren aus starker Salzsäure erhaltene freie Säure zeigte scharf den von v. Baeyer und Villiger angegebenen Schmelzpunkt von 161—162°. Aus 130 g Isophthalsäure erhielt ich 84 g reines hexahydro-isophthalsäures Calcium.

¹⁾ A. 276, 259 [1893].

Destillation des Calciumsalzes.

20 g Calciumsalz, mehrere Tage bei 100° getrocknet und fein pulverisiert, wurden in einer Verbrennungsröhre in gleichmäßiger, dünner Schicht unter Durchleiten eines ziemlich kräftigen Kohlen-säurestroms erhitzt. Die ganze Schicht wurde gleichzeitig erhitzt und die Temperatur möglichst rasch gesteigert. Die braune, übergehende Flüssigkeit wurde durch einen Kühler und mehrere eisgekühlte Vorlagen kondensiert. Das Kondensat wurde mit Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit Chlorcalcium getrocknet.

Der Ätherrückstand, 8,2 g, lieferte bei der Destillation unter 18 mm eine Fraktion von 60—100°, eine verschwindend kleine von 100—140° und eine solche von 140—180°¹⁾, letztere beinahe ebenso groß wie die erste. Der Kolbenrückstand war gering. Die erste Fraktion, 3,8 g, ging, abermals bei 18 mm destilliert, größtenteils zwischen 60 und 70° über. Bei 759 mm siedete sie unter nur geringer Zersetzung bei 157—158°. Der Körper, frisch destilliert fast farblos, färbt sich an der Luft und am Licht rasch gelb. Er besitzt einen sehr starken charakteristischen, etwas campherartigen Geruch, auch noch bei Abkühlen auf 0°. Der Körper ist in Wasser schwer oder unlöslich, mit Wasserdampf flüchtig, mit Äther, Alkohol, Eisessig, Chloroform mischbar.

Das spezifische Gewicht beträgt bei 20,0° 0,9322; $n_D^{20} = 1,4731$, daraus ergibt sich als Molekularrefraktion 33,11, während sich 30,20 für die angenommene Formel berechnet.

0,1188 g Sbst.: 0,3228 g CO₂, 0,0996 g H₂O. — 0,1152 g Sbst.: 0,3250 g CO₂, 0,0990 g H₂O.

C₇H₁₀O. Ber. C 76,4, H 9,2.

Gef. » I. 77,3, II. 76,2, » 9,7, 9,6.

Für Analyse I ist der Körper nur zweimal, für II dreimal fraktioniert worden. Erstere Fraktion dürfte wohl noch etwas Cyclohexan enthalten, das ich zwar als Fraktion nicht fassen konnte, das aber bei der Reaktion in untergeordneter Weise entstehen dürfte.

Semicarbazon. 0,4 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 0,5 g Natrium-acetat wurden in 2 ccm Wasser gelöst und die Lösung zu 0,35 g Keton in 3 ccm Eisessig zugegeben. Eine geringe Trübung wurde durch tropfenweisen Zusatz von Eisessig beseitigt.

Nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde mit viel Wasser gefällt. Die ölige Ausscheidung erstarrte im Eisschrank innerhalb weniger

¹⁾ Die hochsiedende Fraktion, ein dickes, schwach gelbes Öl, ging bei nochmaligem Fraktionieren unter 18 mm bei 160—170° über. Der Körper, der ein Nitrophenylhydrazon liefert, soll erst später untersucht werden. Möglicherweise stellt der Körper ein Keton (C₆H₁₁)₂CO dar.

Stunden krystallinisch. Abgesaugt und nach Trocknen im Exsiccator gewogen wurden 0.45 g. Aus heißem Alkohol krystallisierte der Körper in kleinen Wäzchen, die, wie das Mikroskop zeigte, aus Blättchen bestanden. Der Körper schmilzt scharf bei 179—180°, nachdem er sich wenige Grade tiefer etwas verfärbt hat.

0.0795 g Subst.: 17.1 ccm N (19°, 769.5 mm).

$C_8H_{13}N_3O$. Ber. N 25.1. Gef. N 25.07.

Über das Nitrophenylhydrazon und die Oximierung kann ich erst berichten, wenn mir neue Mengen des Körpers zur Verfügung stehen.

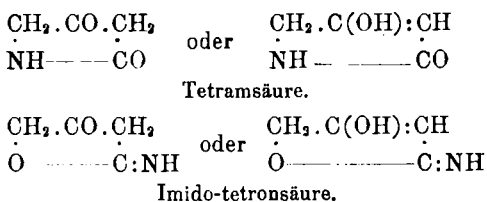
295. R. Anschütz: Über Imido-tetransäure.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 15. Juli 1912.)

Seit längerer Zeit habe ich mich mit der Verwendung acetylierter Oxysäurechloride zu kernsynthetischen Reaktionen beschäftigt, die ich mit mehreren Schülern zuerst bei aromatischen acetylierten *o*-Oxysäurechloriden verfolgte, um sie dann auf aliphatische acetylierte Oxysäurechloride zu übertragen. In derselben Richtung arbeitet seit einigen Jahren Hr. Erich Benary in Berlin, nur ersetzt er die Essigester der Oxysäuren durch die Halogenwasserstoffsäureester, d. h. er verwendet z. B. statt Acetyl-glykoylchlorid das Chloracetylchlorid.

Ich hatte auch bei aliphatischen Oxysäuren die Essigester vor den Halogenwasserstoffsäureestern bevorzugt, weil ich darauf rechnete, leichter die ersten Reaktionsprodukte festzuhalten. Natürlich bewegten sich Hrn. Benarys Arbeiten verschiedenen der im hiesigen Chemischen Institut untersuchten Reaktionen parallel. Besonders beschäftigte mich in der letzten Zeit die von Benary¹⁾ aufgefundene, von ihm für »Tetransäure« gehaltene Substanz. Ich werde im Nachfolgenden zeigen, daß Benarys vermeintliche »Tetransäure« die isomere Imido-tetransäure ist:



¹⁾ B. 44, 1763 [1911].