

folgte, stellte ich das Cyanid und die Halogenide dar; letztere erwiesen sich nach Analyse, Schmelzpunkt und Mischprobe als identisch mit den auf oben beschriebene Weise dargestellten Verbindungen.

Cyanid. 3 g Quecksilber-dicyclohexyl in Äther + 2.5 g Quecksilbercyanid in Alkohol wurden auf dem Wasserbade abgedampft, das überschüssige Quecksilbercyanid mit Wasser ausgewaschen und das Rohprodukt aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute an reinem Cyclohexyl-quecksilbercyanid 4 g. Weiße, glänzende, lichtempfindliche Blättchen. Schmp. 144° (unkorr.). Zersetzen sich im Capillarrohr bei 190° unter Quecksilberabscheidung und Gasentwicklung. Löslichkeit erheblich größer als die der Halogenverbindungen.

0.9260 g Subst.: 0.9164 g CO₂, 0.2990 g H₂O, 0.5963 g Hg. — 0.7040 g Subst.: 27.4 ccm N (21°, 756 mm).

C₇H₁₁NHg. Ber. C 27.18, H 3.56, N 4.53, Hg 64.72.

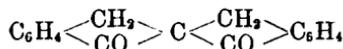
Gef. » 26.99, » 3.61, » 4.49, » 64.89.

241. C. A. Cutts: Über die Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Dibenzyl-malonsäure.

(Eingegangen am 16. April 1914.)

Wie Kipping nachgewiesen hat, kondensieren sich die Chloride bestimmter aromatischer Säuren unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid zu Ketonderivaten dicyclischer Kohlenwasserstoffe; so liefert z. B. die β -Phenyl-propionsäure das α -Hydrindon¹⁾, die höheren Säuren homologe Verbindungen²⁾.

Einer Anregung Prof. Kippings folgend, habe ich selbst dann einige entsprechende Versuche mit der Dibenzyl-malonsäure angestellt, weil es möglich erschien, die genannte Säure auf diesem Wege in eine Verbindung von der Konstitutionsformel:



zu verwandeln. Da die Isolierung des Chlorids der Säure und dessen spätere Kondensation zu dem cyclischen Derivat jedoch aller Voraussicht nach Schwierigkeiten gemacht haben würde, so bemühte ich mich, das gesuchte Diketon direkt durch Behandeln der Dibenzyl-malon-

¹⁾ Kipping, Soc. 65, 480 [1894].

²⁾ Kipping und Hill, Soc. 75, 144 [1899]. — Kipping und Hunter, Soc. 79, 602 [1901].

säure mit Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd zu gewinnen. Ich fand hierbei, daß beim Zusammenbringen der Säure mit P_2O_5 unter geeigneten Bedingungen gewöhnlich Umwandlung in eine neutrale Verbindung vom Schmp. 145° eintritt, welche die Zusammensetzung eines Benzyl-hydrindons besitzt; daneben erhielt ich aber auch ein Produkt, das schon bei 78° flüssig wurde und die Zusammensetzung des [Dibenzyl-essigsäure]-anhydrids aufwies.

Meine eigenen Versuche waren noch zu keinem Abschluß gelangt, als ich auf eine Abhandlung von Leuchs und Dan Radulescu¹⁾ aufmerksam wurde, in welcher sich die Darstellung des oben formulierten Bis- α -hydrindon-2.2-spirans beschrieben findet, und zwar durch Einwirkenlassen von Aluminiumchlorid auf das Säurechlorid der Dibenzyl-malonsäure. Mit Rücksicht auf die von den genannten Autoren bereits erzielten Resultate gab ich alle weiteren eigenen Versuche auf, die Säure in das auch von mir gesuchte cyclische Diketon zu verwandeln, und beschränkte mich in der Folgezeit darauf, die von mir schon gewonnenen Verbindungen vom Schmp. 145° bzw. 78° eingehender zu untersuchen.

Die letzt erwähnte Substanz wies die Eigenschaften eines Säureanhydrids auf und gab bei der Hydrolyse bei 87° schmelzende Dibenzyl-essigsäure. Die Verbindung vom Schmp. 145° schien, da sich während ihrer Entstehung Kohlendioxyd entwickelte, im Sinne der Gleichung:



entstanden zu sein. Ein Keton lag in ihr anscheinend nicht vor, da sie mit Phenylhydrazin nicht reagierte; mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung lieferte sie ein krystallinisches, bei 128° schmelzendes Derivat; bei der Oxydation mit Salpetersäure entstanden Phthalsäure und Benzoesäure, während sich unter der Einwirkung des Broms ein Halogenderivat vom Schmp. 81° bildete.

Diese Beobachtungen waren bereits gemacht, als die Mitteilung von Leuchs, Wutke und Gieseler²⁾ erschien, die mich einer weiteren Fortführung meiner Arbeit entthob. Die drei genannten Chemiker hatten aus der Dibenzyl-malonsäure ein bei 145° schmelzendes Produkt erhalten, welches sie als das Dibenzyl-acetyl-Derivat des α -Oxy- β -benzyl-indens erkannten, und ihre von dieser Verbindung gegebene Beschreibung ließ darüber keinen Zweifel, daß das betr. Produkt mit der von mir dargestellten, ebenfalls bei 145° schmelzenden Substanz identisch war. Das oben erwähnte Bromderivat vom Schmp. 81° ist wahrscheinlich identisch mit dem von Leuchs, Wutke und Gieseler erwähnten β -Benzyl- β -brom- α -hydrindon, und es bleibt demnach nur noch die Natur des sich bei 128° verflüssigenden Hydroxylamin-Derivats definitiv aufzuklären, in welchem jedoch möglicherweise das Oxim des β -Benzyl- α -hydrindons vorliegt.

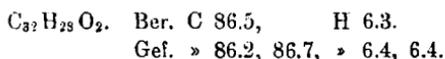
¹⁾ B. 45, 189 [1912].

²⁾ B. 46, 2200 [1913].

Experimentelles.

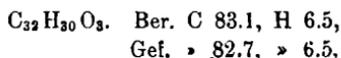
Behandelt man die Dibenzyl-malonsäure in siedendem Chloroform mit P_2O_5 , so beginnt Kohlendioxyd zu entweichen, und es setzt, ohne daß sich Anzeichen für eine beginnende Verkohlung bemerkbar machen, eine mäßig rasch verlaufende Reaktion ein. Um die Verbindung vom Schmp. 145° darzustellen, löst man die Säure am besten in Chloroform, trägt ungefähr das Doppelte ihres Gewichtes an P_2O_5 ein und kocht 6–8 Stunden am Rückflußkühler. Wird die Lösung dann filtriert und eingedampft, so hinterbleibt ein halbfester Rückstand, den man am besten mit Sodalösung durchschüttelt und dann mit kaltem Alkohol wäscht. Hierbei geht ein Öl in Lösung, während eine feste Substanz zurückbleibt, die man aus Eisessig oder Benzol umkrystallisieren kann. Die Ausbeute betrug nur wenig mehr als 1 g aus 5 g Dibenzyl-malonsäure, doch ließ sich letztere in beträchtlicher Menge zurückgewinnen.

Die Analyse der reinen, bei 145° schmelzenden Substanz gab folgende Zahlen:



Die Identität dieser Verbindung mit dem von Leuchs, Wutke und Gieseler beschriebenen Dibenzyl-acetyl-Derivat des α -Oxy- β -benzyl-indens ist aus den in der Einleitung angeführten Gründen zu folgern.

Bei einem andren Versuch über die Einwirkung des Phosphorpenoxyds auf die Dibenzyl-malonsäure (1 Tl.) wurde die abgewogene Menge (2 Tle.) des Oxyds nicht auf einmal, sondern in 5 verschiedenen Portionen in Zwischenräumen von ungefähr 6 Stunden hinzugefügt. Diese Modifikation des Verfahrens ergab ein unerwartetes Resultat: Als das wie oben isolierte Reaktionsprodukt mit kaltem Alkohol behandelt wurde, hinterblieb nur eine sehr geringe Quantität der bei 145° schmelzenden Substanz, und aus dem alkoholischen Filtrat schieden sich Krystalle vom Schmp. 78° ab. Wie die Verbrennung erkennen läßt:



liegt in diesen Krystallen das Anhydrid der Dibenzyl-essigsäure vor.
Nottingham, University College.