

Dipyridyl-Dihalogenbenzylate.

Zur Darstellung des Dijodbenzylats ließen wir Dipyridyl mit einem Überschuß von Benzyljodid in alkohol. Lösung ca. 1 Stde. am Rückflußkühler kochen. Beim Erkalten schied sich eine rote Masse aus, die mit kaltem Alkohol gewaschen wurde. Beim Umkrystallisieren aus warmem Wasser erhält man das Dijodbenzylat als gelbes Hydrat, das im Vakuum oder beim Erwärmen in die rote wasserfreie Verbindung übergeht.

0.2106 g Sbst.: 0.1666 g AgJ.

$C_{24}H_{22}N_2J_2$. Ber. J 42.88. Gef. J 42.76.

Das Dijodbenzylat löst sich mit hellgelber Farbe bei 20° in ca. 150 Tln. Wasser, in der Hitze ist es bedeutend leichter löslich. In heißem Alkohol löst es sich mit rotgelber Farbe ziemlich schwer.

Das gelbe Hydrat ist recht unbeständig. Schon bei Zimmertemperatur färbt es sich unter teilweisem Wasserverlust orange-rot. Die Wasserbestimmungen gaben deshalb keine übereinstimmenden Werte.

Das Dibrombenzylat wurde aus den Komponenten in alkohol. Lösung dargestellt. Aus Wasser krystallisiert es als hellgelbes Tetrahydrat.

0.9220 g Sbst.: 0.1130 g H_2O .

$C_{24}H_{22}N_2Br_2 \cdot 4H_2O$. Ber. H_2O 12.64. Gef. H_2O 12.25.

Die getrocknete Substanz ähnelt dem Dibrommethylat.

0.2424 g Sbst.: 0.1836 g AgBr.

$C_{24}H_{22}N_2Br_2$. Ber. Br 32.09. Gef. Br 32.23.

10. A.¹Windaus, W. Hüchel und G. Reverey: Über die thermische Zersetzung einiger hydro-aromatischer Dicarbonsäuren.

[Aus d. Allgemein. Chem. Laborat. d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. November 1922.)

Die Blancsche Regel¹⁾, nach welcher Pimelinsäuren und Adipinsäuren beim Erhitzen auf etwa 300° (event. unter Zusatz von Essigsäure-anhydrid) cyclische Ketone, Glutarsäuren und Bernsteinsäuren unter denselben Bedingungen innere Anhydride liefern, ist in den letzten Jahren häufig zu Konstitutionsbestimmungen, besonders in hydro-aromatischen Verbindungen verwendet worden.

¹⁾ C. r. 144, 1356 [1907]

Es hat darum Interesse, den Gültigkeitsbereich dieser Regel sicher festzulegen. In der aliphatischen Reihe scheint sie sich bei Dicarbonsäuren durchaus zu bewähren. In welchem Ausmaß sie auf alicyclische Verbindungen übertragbar sei, kann man durch Betrachtungen am Modell zu entscheiden suchen und kommt dann zu dem Ergebnis, daß in gewissen Fällen bei *trans*-Stellung der Carboxylgruppen der nach der Blancschen Regel zu erwartende Ringschluß erschwert oder unmöglich sein dürfte¹⁾.

In der vorliegenden Arbeit haben wir begonnen, die Frage auf experimentellem Wege zu klären, und haben zunächst das Verhalten einiger hydro-aromatischer 1.2-Dicarbonsäuren bei der thermischen Zersetzung studiert.

Beschreibung der Versuche.

Hexahydro-*o*-phthalsäure.

Die Säure existiert in einer *cis*- und in einer *trans*-Form; beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid gibt jede Form ein besonderes Anhydrid; nach Baeyer wird das *trans*-Anhydrid bei der Destillation in das *cis*-Anhydrid ungelagert. Bei der Deutung dieser Beobachtung macht man die vermutlich richtige Voraussetzung, daß ein cyclisch gebundenes Sauerstoffatom einer CH₂-Gruppe sterisch gleichwertig sei, und überträgt die für carbocyclische Systeme abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten auf den sauerstoffhaltigen Ring der Säure-anhydride. Da nun der Fünfring in der *cis*-1.2-Stellung am Sechsring fast spannungsfrei ist, der Fünfring in der *trans*-1.2-Stellung am Sechsring aber eine merkliche Spannung besitzt, ist es verständlich, daß sich das *trans*-Säure-anhydrid beim Erwärmen in das *cis*-Anhydrid umlagert.

Wird das *cis*-Hexahydro-phthalsäure-anhydrid im Bombenrohr auf 380° erhitzt, so spaltet es Kohlendioxyd und Wasserstoff ab. Unter den Reaktionsprodukten findet man reichlich Anthrachinon und verschiedene hydrierte Anthracen-Derivate²⁾. Der Vorgang ist vergleichbar der thermischen Zersetzung des bernsteinsäuren Calciums, bei welcher ebenfalls ein dimolekulares Reaktionsprodukt, das Cyclohexan-1.4-dion, entsteht³⁾.

¹⁾ Windaus und Hückel, Nachricht. Kgl. Gesellsch. d. Wiss. Göttingen 1921, 162. — Über den Einfluß von Substituenten auf die Stabilität von Ringsystemen haben Thorpe, Ingold und ihre Mitarbeiter eine Anzahl wichtiger Arbeiten in den letzten 7 Jahrgängen des Journ. Chem. Soc. veröffentlicht.

²⁾ Windaus und Ehrenstein, Nachricht. Kgl. Gesellsch. d. Wiss. Göttingen 1922, 1.

³⁾ F. Feist, B. 28, 739 [1895].

Hexahydro-homophthalsäure.

Die Homophthalsäure haben wir zuerst nach dem Verfahren von Heusler und Schieffer¹⁾ durch Oxydation des Indens aus Steinkohlenteer bereitet und in rein weißen Krystallen vom Schmp. 176° erhalten. Leider enthielten diese aber Spuren einer schwer zu entfernenden Verunreinigung, welche die katalytische Hydrierung sehr erschwerte. Wir haben darum nach einer Angabe von W. Wislicenus²⁾ das Homophthalsäurenitril aus Phthalid und Kaliumcyanid dargestellt und zur Homophthalsäure verseift. Die mehrmals unter Zusatz von Tierkohle aus Wasser umkrystallisierte Säure schmolz bei 179—180° und war sehr leicht hydrierbar. Die Ausbeute betrug 90% der Theorie.

Für die katalytische Hydrierung wurde sorgfältig gereinigter Eisessig als Lösungsmittel und nach Willstätter³⁾ gefälltes Platinschwarz verwendet. Zunächst wurden 2 g Katalysator mit etwas Eisessig in die Schüttel-Ente gebracht und mit Wasserstoff gesättigt, dann wurden 5 g Homophthalsäure, die in 50 ccm Eisessig aufgeschwemmt waren, hinzugegeben; die Aufnahme des Wasserstoffs war zunächst lebhaft, ließ aber allmählich nach; durch Schütteln der Mischung mit Luft wurde der Katalysator mehrmals aktiviert; im Verlauf mehrerer Stunden war die Homophthalsäure in Lösung gegangen, nach 16 Stdn. war die theoretische Menge Wasserstoff aufgenommen. Nunnmehr wurde filtriert, die Lösung zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltene Hexahydro-homophthalsäure besaß einen unscharfen und wechselnden Schmp. zwischen 122—140°, sie war ein Gemisch der *cis*- und der *trans*-Form; doch gelang es durch häufiges Umkrystallisieren aus Wasser eine bei 146° schmelzende Säure zu isolieren, die wir für die reine *cis*-Form halten. Sie krystallisiert in büschelförmig angeordneten prismatischen Krystallen und ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Ather, Aceton und Eisessig, schwerer löslich in kaltem Wasser.

0.0865 g Sbst.: 0.1845 g CO₂, 0.0566 g H₂O.
 C₉H₁₄O₄. Ber. C 58.04, H 7.57.
 Gef. » 58.17, » 7.32.

Wird die Säure mit Essigsäure-anhydrid eingedampft, so geht sie in das *cis*-Anhydrid über; dieses krystallisiert aus Ather-Petroläther in rechtwinkligen Tafeln und schmilzt bei 57°. Beim Kochen mit Wasser verwandelt es sich wieder in die Säure vom Schmp. 146°.

Analyse des *cis*-Anhydrids: 0.1475 g Sbst.: 0.3464 g CO₂, 0.0952 g H₂O.
 C₉H₁₂O₃. Ber. C 64.24, H 7.19.
 Gef. » 64.07, » 7.22.

Durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr wird die *cis*-Hexahydro-homophthalsäure in die *trans*-Säure umgelagert. Je 2 g Säure wurden mit 4 ccm konz. Salzsäure im Bombenrohr 5—6 Stdn. auf 200° erhitzt; dann wurde die Salzsäure verdampft

¹⁾ B. 32, 29 [1899]. ²⁾ A. 233, 102 [1886].

³⁾ B. 54, 122 [1921].

und der Rückstand unter Zusatz von Tierkohle aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltene Säure schmolz bei 157°, sie krystallisierte in schönen großen Krystallrosetten von rein weißer Farbe und veränderte ihren Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr.

0.1642 g Sbst.: 0.3470 g CO₂, 0.1117 g H₂O
 C₉H₁₄O₄. Ber. C 58.04, H 7.57.
 Gef. » 57.65, » 7.44.

Auch die *trans*-Hexahydro-homophthalsäure liefert beim Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid ein Anhydrid; dieses krystallisiert aus Äther-Petroläther in kurzen Nadeln und Spießen, es schmilzt bei 80—81° und ändert seinen Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren nicht. Beim Kochen mit Wasser liefert es die reine *trans*-Säure vom Schmp. 157° zurück.

Analyse des *trans*-Anhydrids: 0.0992 g Sbst.: 0.2328 g CO₂, 0.0658 g H₂O.
 C₉H₁₂O₃. Ber. C 64.24, H 7.19.
 Gef. » 64.40, » 7.42.

Wird die reine *cis*- oder die reine *trans*-Hexahydro-homophthalsäure mit Essigsäure-anhydrid eingedampft, der Rückstand im Luftbad bis 240° erhitzt und dann bei 25 mm Druck destilliert, so erhält man in jedem Fall ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Anhydrid, das unscharf schmilzt. Diese Beobachtung war für uns die Veranlassung, die gegenseitige Umlagerung des *cis*- und des *trans*-Anhydrids zu studieren. Hierbei stellte sich die bemerkenswerte Tatsache heraus, daß sich nach etwa 12-stündigem Erhitzen auf 220° sowohl aus dem *cis*- wie dem *trans*-Anhydrid dasselbe »Gleichgewichts-Anhydrid« gebildet hatte, das bei 64—65° schmolz und aus etwa 25% *cis*- und 75% *trans*-Anhydrid bestand. Zum Beweise seien die beiden folgenden Tabellen angeführt.

I. Verhalten des *cis*- und des *trans*-Anhydrids
 beim Erhitzen auf 210°.

Zeit in Stdn.	Schmp. des <i>cis</i> -Anhydrids	Schmp. des <i>trans</i> -Anhydrids
0	57°	80—81°
1	55,5°	76°
2½	53,5°	71°
3½	49°	63°
5	53,5°	63°
9	58,5°	64°
10	63°	65°
12	64°	65°
11	64,5°	65°

II. Schmelzpunkte von Gemischen des
cis- und *trans*-Anhydrids.

<i>trans</i> -Anhydrid	<i>cis</i> -Anhydrid	Schmp.
100 % ₀	0 % ₀	80.5°
92.5 »	7.5 »	76°
87.5 »	12.5 »	73.5°
75 »	25 »	65.5°
62.5 »	37.5 »	61°
50 »	50 »	50°
25 »	75 »	47.5°
12.5 »	87.5 »	54°
7.5 »	92.5 »	51.5°
0 »	100 »	57°

Die Tatsache, daß das Anhydrid der *trans*-Hexahydrohomophthalsäure stabil ist und sich dadurch wesentlich von dem Anhydrid der *trans*-Hexahydro-phthalsäure unterscheidet, scheint uns sehr bemerkenswert. Wir sehen darin eine vorzügliche Stütze für die Ansicht von Mohr¹⁾, nach welcher ein Sechsring in 1.2-Stellung an einem Sechsring haftend sowohl in der *cis*- wie in der *trans*-Stellung spannungslos sein kann; und wir zweifeln nicht daran, daß sich diese Vorstellungen auch in der Reihe der carbocyclischen Verbindungen bewähren werden. Interessant ist auch der Vergleich mit dem Anhydrid der Hexahydro-isophthalsäure. Hier sind die beiden kondensierten Sechsringe in 1.3-Stellung aneinander gelagert; während die *cis*-Form spannungsfrei ist, besitzt die *trans*-Form eine ziemlich starke Spannung²⁾. Es ist darum verständlich, daß ein Anhydrid der *trans*-Hexahydro-isophthalsäure nicht existiert.

 Hexahydro-hydrozimt-*o*-carbonsäure.

Die Hydrozimt-*o*-carbonsäure wurde durch Oxydation des Δ^1 -Dihydro-naphthalins in ausgezeichneter Reinheit gewonnen³⁾. Die katalytische Hydrierung wurde genau so durchgeführt wie bei der Homophthalsäure. Nachdem die theoretische Menge Wasserstoff aufgenommen war, wurde die Lösung vom Platinschwarz abfiltriert und zur Trockne eingedampft; der glasige Rückstand wurde aus wäßrigem Aceton umkristallisiert und so in schönen Prismen und Spießen erhalten, die bei 103° schmolzen und ihren Schmelzpunkt bei weiterem Umkristallisieren nicht mehr veränderten.

Die neue Säure, die *cis*-Form der Hexahydro-hydrozimt-*o*-carbonsäure, ist in kaltem Wasser schwer löslich,

1) J. pr. [2] 98, 315 [1918] und B. 55, 230 [1922].

2) Nachricht. Kgl. Gesellsch. d. Wiss. Göttingen 1921. 177.

3) Straus und Lemmel, B. 46, 239 [1913].

ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther, Aceton und Eisessig.

0.1001 g Sbst.: 0.2211 g CO₂, 0.0717 g H₂O.
 C₁₀H₁₆O₄. Ber. C 59.96, H 8.06.
 Gef. » 60.27, » 8.02.

Das Calciumsalz der Säure ist viel schwerer löslich in heißem Wasser als in kaltem und läßt sich gut zur Reinigung der Säure verwenden.

Das Dianilid krystallisiert in glänzenden Blättchen und schmilzt bei 159°.

Zur Umlagerung in die *trans*-Hexahydro-hydrozimt-*o*-carbonsäure wurden 2 g *cis*-Säure mit einigen ccm konz. Salzsäure im Bombenrohr auf 180° erhitzt. Nach dem Verdampfen der Salzsäure wurde der Rückstand aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und so in schönen Prismen erhalten, die konstant bei 143° schmolzen. Die *trans*-Säure ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Aceton und Äther. Bemerkenswert ist es, daß man die *trans*-Säure auch erhält, wenn man die *cis*-Hexahydro-hydrozimt-*o*-carbonsäure ohne Zusatz von Essigsäureanhydrid destilliert; die Ketonbildung tritt dann ganz zurück.

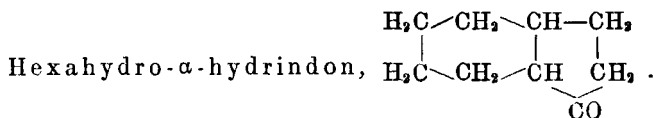
Eine kleine Menge der Säure vom Schmp. 103° wurde in einer Retorte erhitzt; bei 260–300° (Temperatur des Luftbades) ging bei gewöhnlichem Druck ein zähflüssiges Destillat über, das größtenteils krystallinisch erstarrte; in der Retorte blieben braune, verharzte Produkte zurück. Das Destillat lieferte beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser eine Säure vom Schmp. 143°, die mit der oben beschriebenen identisch war.

0.0957 g Sbst.: 0.2095 g CO₂, 0.0677 g H₂O.
 C₁₀H₁₆O₄. Ber. C 59.96, H 8.06.
 Gef. » 59.70, » 7.92.

Das Dianilid der *trans*-Säure wurde durch 2-stündiges Kochen von 1 g Säure mit 2.5 ccm frisch destilliertem Anilin bereitet; das beim Abkühlen auskrystallisierte Dianilid wurde abfiltriert, mit kaltem Äther ausgewaschen und aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert; es zeigte dann den Schmp. 212°. Interessant ist es, daß das *cis*-Dianilid durch Erhitzen auf 250° in das *trans*-Dianilid umgewandelt wird. Das *trans*-Dianilid ist unzersetzt im Hochvakuum destillierbar.

Die bisherigen Versuche zeigen also, daß die *cis*- und die *trans*-Hexahydro-hydrozimt-*o*-carbonsäuren beim Erhitzen ohne Essigsäureanhydrid nicht in die um ein Kohlenstoffatom ärmeren alicyclischen Ketone übergehen. Der Zusatz von Essigsäureanhydrid ist also in diesem Falle für den Eintritt der Blancschen Reaktion wesentlich, und tatsächlich werden sowohl die *cis*- wie die *trans*-Hexahydro-hydrozimt-*o*-carbonsäure beim Eindampfen mit Essigsäureanhydrid verändert; in beiden Fällen entstehen glasige Reaktionsprodukte, die sich gegenüber Lösungsmitteln ganz anders verhalten als die freien Säuren; vermutlich handelt es sich um

hochmolekulare Säure-anhydride. Da sich die aus der *trans*-Säure gebildete Verbindung genau so verhält wie diejenige aus der *cis*-Säure und bei der nachfolgenden Destillation dasselbe Keton in derselben Ausbeute liefert, so ist beim Erhitzen wahrscheinlich eine Umlagerung der *trans*-Form in die *cis*-Form erfolgt.



In einer Retorte wurden ca. 13 g trockne *cis*-Säure mit 27 ccm Essigsäure-anhydrid übergossen und im Luftbad erhitzt. Von 140° an (Temperatur des Luftbades) destillierte der größte Teil des Essigsäure-anhydrids ab, von 240—260° ging die Hauptmenge des Materials als farbloses Destillat über, von oberhalb dieser Temperatur bis gegen 310° kam noch eine kleine Fraktion, die sich schwach färbte. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen, durch längeres Schütteln mit Sodalösung von sauren Bestandteilen befreit, die ätherische Lösung mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Der Rückstand wurde der Destillation unterworfen und ging, abgesehen von wenigen Tropfen, bei 216° und 758 mm konstant über; die Ausbeute an dem ganz reinen Material betrug über 55% der Theorie; es ist das gesuchte Hexahydro- α -hydrindon; in dem sauren Teil des Destillats fand sich ein wenig der *trans*-Säure vom Schmp. 143°.

Das so gewonnene Keton¹⁾ ist eine farblose Flüssigkeit und besitzt einen charakteristischen angenehmen Geruch, der etwas an Campher, mehr noch an Pfefferminz erinnert; an dem charakteristischen Geruch ist es leicht zu erkennen; mit Wasserdämpfen ist es flüchtig; in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung erstarrt es nicht.

$d_4^{20} = 0.9982$; $n_D = 1.47915$, $n_D = 1.48117$, $n_\beta = 1.48827$, $n_\gamma = 1.49342$.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$. Ber.	39.20	39.38	39.80	40.16	0.96
Gef.	39.24	39.39	39.88	40.24	0.99
E. M.	0.04	0.01	0.08	0.08	0.03

1) 0.0951 g Sbst.: 0.2731 g CO_2 , 0.0844 g H_2O .
 $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 78.13, H 10.22.
 Gef. » 78.35, » 9.93.

Das Semicarbazon des Hexahydro- α -hydrindons ist sehr charakteristisch; es wurde bereitet durch Zusammengeben von 0.5 g Keton, 1 ccm Methylalkohol, 0.5 g Semicarbazid-Hydrochlorid, 0.5 g Natriumacetat und 1.5 ccm Wasser. Das Semicarbazon fiel sehr bald aus, es wurde abfiltriert und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert; die abgeschiedenen Krystalle bestanden aus büschelförmig angeordneten Nadeln und schmolzen bei raschem Erhitzen bei 214–215° unter Zersetzung. Durch Kochen mit wäßriger Oxalsäure-Lösung wurde das Semicarbazon gespalten und das Hexahydro- α -hydrindon zurückgewonnen.

0.1011 g Subst.: 18.8 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{10}H_{17}ON_3$. Ber. N 21.53. Gef. N 21.38.

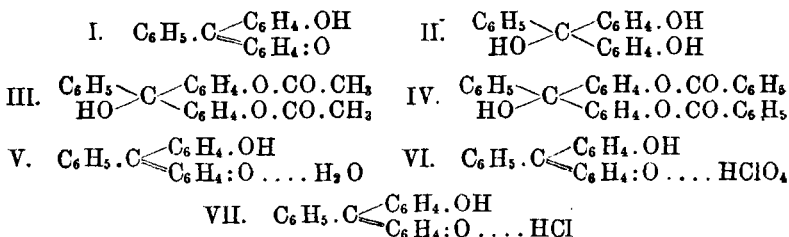
Das Oxim des Hexahydro- α -hydrindons wurde entsprechend wie das Semicarbazon bereitet. Es wurde in zarten, seidenglänzenden Nadeln erhalten, die aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert wurden und bei 79–80° schmolzen.

11. Richard Meyer und Willy Gerloff: Zur Kenntnis des Benzaurins.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn.-Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 10. November 1922.)

Das Benzaurin betrachtete sein Entdecker O. Doebner ursprünglich¹⁾, entsprechend dem Aurin, als Anhydrid eines *p*-Dioxy-triphenylcarbinols, was nach heutiger Schreibweise in der Formel I. seinen Ausdruck findet:



Später aber erklärte er es auf Grund seiner Analyse für das Dioxy-triphenylcarbinol (II) selbst²⁾, und er hat diese Ansicht noch einmal nachdrücklich betont³⁾. So ist es im allgemeinen bei der Carbinol-Formel geblieben⁴⁾. Ich habe aber schon

1) B. 12, 1467 [1879]. 2) A. 217, 227 [1882].

3) A. 257, 70 Anm. [1890].

4) Beilstein, Org. Chem., 3. Aufl. II, 1115 (698); Meyer-Jacobson, Org. Chem. II², 150; Richter-Anschütz, Org. Chem., 11. Aufl., II, 566; dagegen aber R. Nietzki, Chemie d. org. Farbst., 5. Aufl., 179, und neuerdings P. Pfeiffer in seinem kürzlich erschienenen Werke »Organische Molekülverbindungen«, S. 77; vergl. auch A. Bistrzycki und C. Herbst, B. 36, 2338 [1903].