

#### 4. Sterische Umlagerung der „Endo“-2-Oxy-camphan- $\omega$ -sulfonsäure.

Je 2 g Oxy-camphan-sulfonsäure, die vollkommen in Wasser löslich war, also keine wesentliche Beimengung von Sulfo-lacton enthalten konnte, erwärmten wir mit 8 g einer Mischung aus gleichen Teilen Eisessig und rauchender Salzsäure im Bombenrohr rund 9 Stdn. auf 70<sup>0</sup> <sup>13)</sup>. Aus der braunroten, homogenen Reaktionslösung entfernten wir Eisessig-Salzsäure durch Vakuum-Destillation und verrieben den sirupösen Rückstand mit wenig Wasser, wobei er leicht zum Erstarren zu bringen war. Die wäßrigen Filtrate wurden eingedampft und ein zweites Mal der gleichen Behandlung unterzogen. Ausbeute an trockenem Rohprodukt bestenfalls je 1.35 g (=73% d. Th.). Nach dem Abpressen auf Ton wurde das Umlagerungsprodukt durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Methanol in Form der uns wohlbekannten, farblosen Aggregate gewonnen; Schmp. 133<sup>0</sup>, korr. Die Mischprobe mit „Sulton“ schmolz ebenso.

### 78. Frank Cortese: Über aliphatische Diolefine, I.: Verhalten von $\Delta^{1,5}$ -Hexadien gegen Schwefelsäure.

[Aus d. Research Laboratory of Organic Chemistry, Mass. Institute of Technology, Cambridge, Mass. U. S. A.]

(Eingegangen am 17. Januar 1929.)

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf  $\Delta^{1,5}$ -Hexadien besteht die Hauptreaktion in der Bildung eines krystallinischen, neutralen, cyclischen Mono-esters des Hexandiols-2.5 und eines Di-esters, dessen Ba-Salz isoliert wurde. Beide sind unbeständig und liefern bei der Hydrolyse Hexandiol-2.5. Dieses Glykol ist in Gegenwart von Säuren ebenfalls unbeständig und wird dehydriert unter Bildung von  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl-tetrahydrofuran und eines flüchtigen, als Diallyloxyd bekannten Äthers, der ebenfalls leicht angreifbar ist und hochmolekulare Kondensationsprodukte bildet, die sich als Kohlenwasserstoffe erwiesen. Für den Reaktions-Mechanismus der Aufspaltung des Furanringes versuche ich am Schluß der Arbeit eine Erklärung zu geben. Die Ausbeuten an Estern, Äther und Kondensationsprodukten hängen von der Konzentration der Säure und der Temperatur ab. Es muß hervorgehoben werden, daß die polymeren Kohlenwasserstoffe von dem Äther und nicht vom Diallyl selbst herrühren.

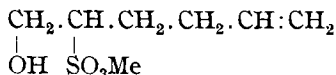
Die einzigen wichtigen Arbeiten über die Einwirkung von Schwefelsäure auf  $\Delta^{1,5}$ -Hexadien sind von Jekyll<sup>1)</sup> und von Béhal<sup>2)</sup> veröffentlicht worden. Jekyll berichtet über die Bildung von Diallyloxyd und von Polymeren des Diallyls und stellt fest, daß keine Ester oder Sulfonsäuren gebildet werden. Béhal fand, daß die Hauptreaktion in der Bildung von Diallyloxyd besteht, daß aber auch Sulfonsäuren erhalten werden. Ebenfalls wurden von ihm kleine Mengen von Polymeren gefunden. Er nahm für das

<sup>13)</sup> Höhere Temperatur führt zu partieller Spaltung der Oxy-sulfonsäure in Schwefelsäure und einen ungesättigten organischen Rest.

<sup>1)</sup> Chem. News **22**, 221 [1870].

<sup>2)</sup> Ann. Chim. Phys. [4] **3**, 155 [1864].

Calcium-, Barium- und Kaliumsalz der Sulfonsäure, die er isoliert zu haben meinte, die folgende Struktur an:



Mein experimentelles Beweismaterial zeigt, daß das Bariumsalz des Hexandiol-2.5-diesters, das ich isolierte, unter den Arbeitsbedingungen Béhals unbeständig ist. Beim Kochen unter gewöhnlichem Druck geht dieses Salz unter Abspaltung von Bariumsulfat in den Mono-ester über. Demnach scheint es, als ob Béhal ein unreines Salz dieses letzteren Esters in Händen gehabt hat.

### Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von 100-proz. Schwefelsäure auf  $\Delta^{1.5}$ -Hexadien.

Der zu den Versuchen benutzte Kohlenwasserstoff siedete zwischen  $59-60^\circ$ , korr., hatte die Dichte  $d_4^{25}$  0.6863 und war durch Einwirkung von Magnesium auf eine ätherische Lösung von Allylbromid<sup>3)</sup> gewonnen worden.

Es wurden mehrere Versuche ausgeführt mit  $\frac{1}{8}$  Mol. (15 ccm) Kohlenwasserstoff und  $\frac{1}{4}$  Mol. (13.3 ccm) Säure. Der Kohlenwasserstoff wurde langsam, unter Rühren in einem Zeitraum von 25 Min. bis 1 Stde. 40 Min. zu der Säure hinzugefügt. Die Temperatur des Reaktions-Gemisches wurde zwischen  $-15^\circ$  und  $+4^\circ$  gehalten. Nach Beendigung der Reaktion war kein Geruch nach Diallyloxyd zu bemerken, dagegen war ein ausgesprochener Geruch nach dem neutralen Mono-ester des Hexandiols-2.5 vorhanden. Nach einem Zeitraum, der zwischen 10 Min. und 2 Stdn. variierte, wurde Eis zu der tiefroten, undurchsichtigen, zähen Emulsion gefügt und die Temperatur unter  $10^\circ$  gehalten. Es bildete sich sofort ein dicker Niederschlag, der zu einem fahl fleischarbenen Teer gerann. Die Lösung nahm den starken Geruch des Diallyloxyds an. Der Teer wurde durch ein gesintertes Glasfilter filtriert. Das Filtrat färbte sich bald schön nelkenrosa; es wird später als das hellrosa Filtrat beschrieben. Der Teer, der einen intensiven Diallyloxyd-Geruch besaß, wurde mit 30 ccm Eiswasser überschichtet und umgerührt. Hierbei verwandelte er sich sofort in ein weißes Pulver, und das Wasser nahm eine tiefdunkel lavendelblaue Farbe an. Der Niederschlag wurde abfiltriert, gut ausgewaschen, bis er rein weiß war, und dann an der Luft getrocknet. Er hatte einen erfrischenden Geruch, der zugleich an Kamamel und Pfeffer erinnerte.

### Der weiße Niederschlag.

Das Rohprodukt wog 2–3 g und schmolz bei  $87^\circ$ . Es wurde 15-mal aus Aceton unter Verwendung von Holzkohle umkristallisiert und schmolz dann scharf bei  $90^\circ$ , korr. zu einer klaren, gelben Flüssigkeit. Die Verbindung ist ein wenig hygroskopisch und etwas flüchtig.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}$ . Ber. C 39.98, H 6.71, S 17.79.  
Gef. „ 40.18, 40.02, „ 6.62, 6.57, „ 17.73, 17.49.  
Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): Ber. M 180. Gef. M 183.

<sup>3)</sup> Lespieau, Ann. Chim. Phys. [8] 27, 149 [1912].



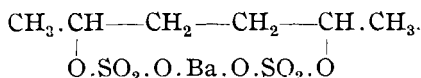
2. Durch Lösen in Wasser und Ausfällen mit Schwefelsäure.

Ber. Ba 33.21. Gef. Ba 32.77, 32.82.

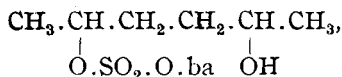
3. Der Schwefel wurde durch vollständige Hydrolyse bestimmt. Zu diesem Zweck wurde die Analysesubstanz in 100 ccm Wasser gelöst; nach dem Zufügen von 10 ccm 2-proz. Bariumchlorid-Lösung wurde dann zur Trockne verdampft, in 100 ccm kochendem Wasser aufgenommen und die Lösung 1 Stde. digeriert. Das Bariumsulfat wurde abfiltriert und wie üblich weiter behandelt.

$C_6H_{12}O_8S_2Ba$ . Ber. S 15.50. Gef. S 15.29, 14.98.

Das reine Ba-Salz zersetzt sich im Trockenschrank sofort unter Bildung von Teer, Diallyloxyd, Schwefeldioxyd und Bariumsulfat. Es kann nicht einmal bei 34° getrocknet werden, denn eine bei dieser Temperatur über  $P_2O_5$  bei 2 mm Druck getrocknete Probe zeigte bereits nach 2 Stdn. braune Flecke. Selbst in einer mit Glasstopfen verschlossenen, im Exsiccator über Kalk im Dunkeln aufbewahrten Flasche kann die Substanz nicht in reiner Form bewahrt werden. In wenigen Tagen zersetzt sie sich völlig in Schwefeldioxyd, Bariumsulfat, Diallyloxyd und Kondensationsprodukte. Man kann annehmen, daß das Salz folgende Struktur besitzt:



Die Tatsache, daß sich spontan Diallyloxyd bildet, schließt eine Sulfonsäure-Bindung aus. Wir haben beobachtet, daß das Salz beim Kochen in Wasser Bariumsulfat abspaltet. Die Menge des gebildeten Niederschlages entspricht genau dem gefundenen Aciditätsbetrag. Die Titration wurde mit  $Ba(OH)_2$ -Lösung ausgeführt, dabei bildete sich kein Niederschlag. Unsere Resultate zeigen, daß Béhal wahrscheinlich ein Bariumsalz von nachstehender Formel isoliert hat:



vermischt mit dem von uns isolierten Salz. Da der Zusammenhang der ausgeführten Reaktionen vom dynamischen Standpunkt aus interessant ist, halten wir unsere Daten für eine spätere Publikation zurück.

Einfluß der Temperatur auf die Einwirkung von Schwefelsäure auf  $\Delta^{1-5}$ -Hexadien.

Wenn die oben beschriebene Reaktion unterhalb  $-10^0$  ausgeführt wird, bleibt die Bildung des Teers auf ein Minimum beschränkt, und der neutrale Ester scheidet sich als ein fast weißer Niederschlag aus. Wenn indessen die Reaktion bei 20—40° verläuft, so werden weder Diallyloxyd noch Ester erhalten; an ihrer Stelle entsteht ein dunkelrotes, zähes Öl, das sich ebenso verhält wie der schon beschriebene „saure“ Teer.

Verhalten von  $\Delta^{1-5}$ -Hexadien gegen verdünnte Schwefelsäure.

Es ergab sich, daß 65% das Minimum an erforderlicher Säure-Konzentration sind, wenn das Diallyl noch bei Zimmer-Temperatur angegriffen werden soll. 50 ccm Kohlenwasserstoff und 250 ccm 65-proz. Säure ( $d = 1.557$ ) wurden 18 Stdn. geschüttelt, wobei das Gemisch ziemlich warm wurde. Die

hellgelbe, undurchsichtige Emulsion wurde durch Zufügen eines gleichen Volumens Wasser und Sättigen mit Ammoniumsulfat ausgefällt, wobei sich 44 ccm Öl abschieden. Dieses wurde mit 10-proz. Natronlauge gewaschen, über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und destilliert. Hierbei wurden 25 ccm Diallyloxyd und 10 ccm eines roten Rückstandes mit petersilien-artigem Geruch erhalten. Das Verhältnis Oxyd: Polymerem ist also hier  $2\frac{1}{2}:1$ . Die Ester wurden vollständig gespalten. Höhere Säure-Konzentration verkleinert das Verhältnis Oxyd: Polymerem schnell.

Der rote Rückstand wurde 2-mal bei 5 mm destilliert und lieferte 2 ccm Öl vom Sdp.  $65-85^\circ$ . Dieses Öl war farblos, von angenehmem Terpen-Geruch und schwefel-frei. Es war ungesättigt und nahm einer Doppelbindung entsprechend Brom auf. Seine Dichte war 0.865 bei  $25^\circ$  und seine Refraktion 1.4536.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$ . Ber. C 79.1, H 12.1. Gef. C 79.2, 79.2, H 12.0, 12.2.

Das Mol.-Gew. war ungefähr 180 und die berechnete Mol.-Refrakt. 57.2, gegenüber einem theoretischen Wert von 57.0. Hieraus darf man schließen, daß es ein dimeres Kondensationsprodukt des Diallyloxyds ist, wobei 2 Mol. Oxyd 1 Mol. Wasser abgegeben haben und eine Doppelbindung entstanden ist.

#### Einwirkung von Schwefelsäure auf $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl-tetrahydrofuran.

Dieser Versuch wurde angestellt, um zu untersuchen, ob das Polymere aus dem Diallyloxyd entstanden sei. Das angewandte Oxyd siedete bei  $93.5-94.5^\circ$ . 12 ccm Oxyd wurden in 60 ccm 67-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 18 Stdn. hatten sich 4 ccm einer tief violetten Ölschicht gebildet. Die Säureschicht ergab 6 ccm unverändertes Oxyd. Das violette Öl wurde mit 10-proz. Natronlauge gewaschen, über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und bei 3 mm destilliert. Hierbei ergaben sich folgende Fraktionen:

1.  $55-57^\circ$ : 1.0 ccm, farblos, obst-artiger Geruch,
2.  $110-127^\circ$ : 0.5 ccm, farblos, zäh, geruchlos,
3. tieferer teeriger Rückstand.

Beide Fraktionen waren ungesättigt.

$\text{C}_8\text{H}_{10}$ . Ber. C 87.7, H 12.3. Gef. C 84.8, 86.6, H 13.0, 12.2.

Aus diesen Analysen geht hervor, daß die Flüssigkeiten ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen bestehen.

Bei diesem Versuch reichte das Material offenbar nicht, um die Verbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$ , die wir vorher erhalten hatten, zu isolieren, da 50 ccm Diallyl nur 2 ccm ergaben; statt dessen erhielten wir mehr Kohlenwasserstoffe.

Da der Furanring leicht gebildet und auch leicht wieder aufgespalten wird, so ist die erste Phase der Reaktion ohne Zweifel eine Sprengung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung. Die nächste Phase könnte die Neuorientierung der Moleküle zum Methyl-*n*-butyl-keton sein, das durch die Säure zu ungesättigten, sauerstoff-haltigen Verbindungen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen kondensiert werden könnte, wie denn auch bekannt ist,

daß Diäthylketon sich zu ungesättigten cyclischen Ketonen und Kohlenwasserstoffen kondensieren läßt<sup>4)</sup>.

Wenn Aceton, Methyl-äthylketon, Diäthylketon, Dipropylketon und Methyl-*n*-butylketon ebenso behandelt werden, wie Diallyloxyd in dem vorstehenden Versuch, so werden wohlriechende Öle erhalten, die tief rot, grün und purpurn gefärbt sind, je nach der Struktur des angewandten Ketons.

## 79. Harry Raudnitz: Über 5.8-Dioxy- $\alpha$ -anthrapyridinchinone.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Deutsch. Universität Prag.]

(Eingegangen am 16. Januar 1929.)

Die nahe Beziehung zwischen Phthalsäure und Chinolinsäure legte schon früher den Gedanken nahe, die durch die Konstitution dieser Verbindungen als *o*-Dicarbonsäuren gegebene Analogie experimentell zu verfolgen. Durch Einwirkung von Chinolinsäure-anhydrid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid vollzieht sich eine der Bildung der *o*-Benzoyl-benzoessäure aus Benzol und Phthalsäure-anhydrid völlig entsprechende Reaktion, indem die  $\beta$ -Benzoyl-picolinsäure<sup>1)</sup> entsteht. Da diese Benzoyl-pyridin-carbonsäure beim Erhitzen unter Kohlendioxyd-Abspaltung Phenyl-pyridylketon bildet und dieses durch Oxydation in Nicotinsäure übergeführt werden kann, kommt dieser Säure, die auch von A. Kirpal<sup>2)</sup> bestätigte Struktur der  $\beta$ -Benzoyl-picolinsäure zu, es tritt somit der aromatische Rest an das  $\beta$ -ständige Carbonyl. Die Hoffnung, aus dieser Benzoyl-picolinsäure zu einem stickstoffhaltigen Analogon des Anthrachinons zu gelangen, konnte von Bernthsen und Mettegang nicht verwirklicht werden. Philips<sup>3)</sup> wies einige Jahre später die Bildung eines stickstoffhaltigen Anthrachinon-Analogons aus  $\beta$ -Benzoyl-picolinsäure mit Sicherheit nach und nannte dieses im Sinne der von Graebe für das Anthrachinon gewählten Nomenklatur  $\alpha$ -Anthrapyridinchinon (I).

Er fand, daß man die  $\beta$ -Benzoyl-picolinsäure mit Schwefelsäure bis auf 270° erhitzen muß, um das Chinon in wahrnehmbarer Menge zu erhalten. Es ist sehr wahrscheinlich, daß auch in der Substanz vom Schmp. 269°, die Bernthsen und Mettegang in Händen hatten, das gesuchte  $\alpha$ -Anthrapyridinchinon (Schmp. 280°) vorlag. Ferner hat Just<sup>4)</sup> das unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid entstehende Kondensationsprodukt aus Chinolinsäure-anhydrid und Toluol untersucht und in Analogie zur  $\beta$ -Benzoyl-picolinsäure als  $\beta$ -*p*-Toluyl-picolinsäure bezeichnet. C. M. Jephcott<sup>5)</sup> hat noch eine zweite  $\beta$ -Toluyl-picolinsäure dargestellt. Derselbe Autor<sup>6)</sup> hat durch Kondensation von Chinolinsäure-anhydrid mit Naphthalin in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Benzol-Lösung  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthoyl-picolinsäure, in gleicher Weise mit Acenaphthen 4-Acenaphthoyl-picolinsäure ge-

<sup>4)</sup> Petrow, B. **60**, 2548 [1927].

<sup>1)</sup> Bernthsen und Mettegang, B. **20**, 1209 [1887].

<sup>2)</sup> Monatsh. Chem. **27**, 371—378 [1906], **31**, 298 [1910].

<sup>3)</sup> B. **27**, 1925 [1894].

<sup>4)</sup> Monatsh. Chem. **18**, 452 [1897].

<sup>5)</sup> C. **1925**, I 1408.

<sup>6)</sup> C. **1926**, II 30.