

Wie bei der Phenylisocyanat-Darstellung wurde die gesamte Ausbeute an Thio-carbaminat in 100 ccm Benzol suspendiert und mit 40 ccm (statt 31 ccm) 25-proz. Phosgen-Lösung umgesetzt. Nach Zugabe von 3 g gebranntem Kalk wurde das Benzol und dann das *p*-Methoxy-phenylisocyanat aus dem Reaktionsgemisch bei Unterdruck abdestilliert. Sdp.₁₆ 106–110° (Literatur²³): Sdp._{38.5} 132°). Wasserklare, farblose Flüssigkeit von typischem Isocyanat-Geruch, die sich beim Stehen durch Polymerisation trübt. Ausbeute 7.7 g (= 49% d. Th., bezogen auf Anisidin).

3. *p*-Äthoxy-phenylisocyanat: Wie unter 2. geschildert, wurden aus 15 g *p*-Phenetidin (0.11 Mol.) in 10 ccm Methanol 17 g (= 73% d. Th.) an [*p*-äthoxy-phenyl]-thio-carbaminsaurem Ammonium erhalten. Weiße, glänzende Blättchen. Zers.-Pkt. 85°.

0.1076 g Sbst.: 12.5 ccm N (23°, 760 mm, 23-proz. Lauge).

C₈H₁₄O₂N₂S. Ber. N 13.1. Gef. N 13.0.

In genau gleicher Weise wie beim Methoxy-Körper wurden aus 17 g Ammoniumsalz 10 g (= 56% d. Th.) an *p*-Äthoxy-phenylisocyanat erhalten. Sdp.₁₆ 113–116° (Literatur²⁴): Sdp.: 230–235°. Die Eigenschaften sind denen des Methoxy-Stoffes entsprechend.

0.0892 g Sbst.: 6.5 ccm N (23°, 756 mm, 23-proz. Lauge).

C₈H₁₄O₂N. Ber. N 8.6. Gef. N 8.1.

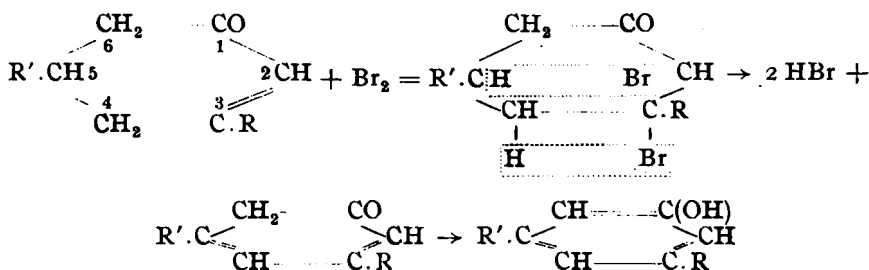
Bei der Ausarbeitung dieses neuen Verfahrens zur Senfölarstellung erfreuten wir uns der regen Mitarbeit und großzügigen Unterstützung der J. D. Riedel-E. de Haën A.-G.; auch für die Herstellung größerer Mengen von Senfölen und ihrer Kondensationsprodukte mit Guanidin danken wir der genannten Firma herzlichst. Außerdem sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung zu großem Danke verpflichtet.

131. A. D. Petrow: Über die Bildung von Phenolen aus Dibromiden der Cyclohexenone.

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. Instituts für Pflanzenschutz, Leningrad.]

(Eingegangen am 19. Februar 1930.)

Bekanntlich wird der Übergang von Cyclohexenonen über deren Dibromide in die entsprechenden Phenole durch folgendes Schema dargestellt¹⁾:

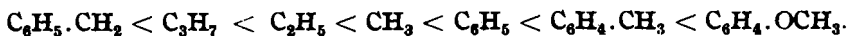


Experimentell ist die Bildung der entsprechenden Phenole an Methyl- und Dimethyl-cyclohexenon, an Methyl-isopropyl-, Methyl-isobutyl- und Methyl-hexyl-cyclohexenon gezeigt worden²⁾. In allen

¹⁾ Gattermann, Praxis d. organ. Chemikers.

²⁾ A. 281, 25, 288, 321; B. 27, 2347 [1894].

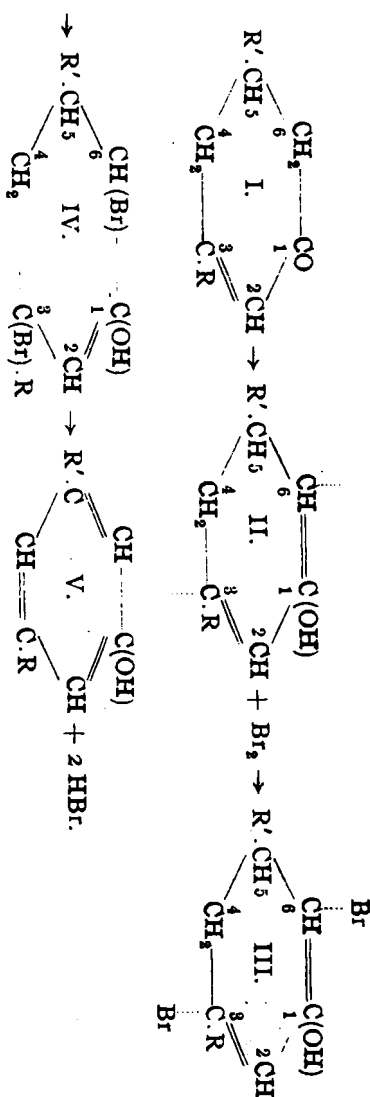
diesen Fällen befinden sich sowohl in der Stellung 3, als auch in der Stellung 5 Substituenten (R und R') mit geringer Haftfestigkeit. In meiner kürzlich erschienenen Arbeit³⁾ zeigte ich am Beispiel des Diphenyl-cyclohexenons, daß, wenn in den Stellungen 3 und 5 Phenylgruppen mit großer Haftfestigkeit stehen, eine Brom-Addition und Phenol-Bildung nicht stattfindet. Nach ihrer Haftfestigkeit bilden bekanntlich die verschiedenen Radikale folgende Reihe⁴⁾:



Zwecks Beurteilung des Einflusses von sowohl in der Stellung 3, als auch in der Stellung 5 befindlichen Radikalen mit niedriger und hoher Haftfestigkeit auf den Verlauf der oben angegebenen Reaktion, habe ich in der vorliegenden Arbeit die Synthese einer Reihe neuer Cyclohexenone vorgenommen und ihr Verhalten bei der Bromierung untersucht. Gleichzeitig wurden auch einige früher erhaltene Cyclohexenone gewonnen und hinsichtlich der Brom-Addition unter den für diese Reaktion normalen Bedingungen studiert.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen können wie folgt zusammengefaßt werden: 1. Bei Anwesenheit von Gruppen mit großer Haftfestigkeit sowohl in der Stellung 3 (bei doppelter Bindung), als auch in 5 findet weder Brom-Addition noch Phenol-Bildung statt (Phenyl-anisyl-cyclohexenon, Toly-anisyl-cyclohexenon). 2. Beim Vorhandensein von Gruppen mit großer Haftfestigkeit am Kohlenstoffatom 5 und mit geringer Haftfestigkeit am Kohlenstoffatom 3 findet Brom-Addition statt, jedoch bildet sich das entsprechende Phenol nicht (Methylphenyl-cyclohexenon und Methyl-anisyl-cyclohexenon). 3. Phenole bilden sich auf dem Wege über die Dibromide nur aus solchen Cyclohexenonen, die in der Stellung 3 und in der Stellung 5 Gruppen mit geringer Haftfestigkeit besitzen, wobei das Vorhandensein einer schweren Gruppe bei geringer Haftfestigkeit in der Stellung 5 kein Hindernis bildet (Methyl-benzyl-cyclohexenon).

Bei der Untersuchung dieser Reaktion lenkt auch folgender Umstand die Auf-



³⁾ B. 62, 642 [1929].

⁴⁾ Henrich, Theorien d. organ. Chemie, 5. Aufl., S. 105.

merksamkeit auf sich: In allen Fällen ihres positiven (mit Phenol-Bildung) Verlaufs bilden sich bei der Bromierung äußerst unbeständige und schnell zerfallende Dibromide. Die Abscheidung des Dibromids zum Zweck der Analyse ist mir als erstem gelungen, aber auch nur mit einem Vertreter der Cyclohexenone der II. Kategorie — dem Methyl-phenyl-cyclohexenon.

Auf Grund der experimentellen Befunde möchte ich einen etwas anderen Mechanismus des Reaktionsverlaufs bei der Bildung von Phenolen auf dem Wege über die Dibromide der Cyclohexenone annehmen; ich vermute, daß diese Reaktion in Übereinstimmung mit Thieles Theorie der Partialvalenzen nach dem auf S. 899 abgedruckten Schema verläuft.

Infolge der tautomeren Umlagerung der Ketoform in die Enolform haben wir also im Ring ein System konjugierter Bindungen, wobei an den Enden der Kette (Kohlenstoffatome 3 und 6) sich Partialvalenzen bilden, an welchen die Brom-Addition vor sich geht, was mit dem Entstehen einer doppelten Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2 im Zusammenhang steht. Ein solches Brom-Additionsprodukt ist aber wenig haltbar, und das entstandene Dibromid beginnt deshalb alsbald, sich unter Abspaltung von HBr zu zersetzen (wobei Wasserstoff von den zwei benachbarten Kohlenstoffatomen 4 und 5 entnommen wird). Dieser Prozeß kann nur dann vor sich gehen, wenn beide Substituenten R und R' Gruppen von geringer Haftfestigkeit sind (CH₃, C₂H₅, C₆H₅.CH₂ usw.). Besitzen beide Substituenten große Haftfestigkeit (C₆H₅, C₆H₄.CH₃, C₆H₄.OCH₃), so ist eine Brom-Addition nicht möglich, denn die Partialvalenzen sind dann ebenfalls von diesen Gruppen in Anspruch genommen.

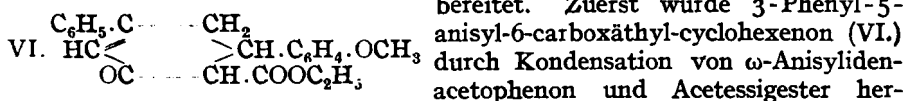
Für Verbindungen mit offener Kette haben wir in der Literatur eine Reihe von Beispielen für die Nicht-Addition des Broms an doppelte Bindungen unter analogen Bedingungen (Tetraphenyl-äthylen, α-Dinitro-diphenyl-äthylen).

Wenn jedoch nur der Substituent R' (am Kohlenstoffatom 5) große Haftfestigkeit besitzt, so haben wir nur eine freibleibende Partialvalenz (am Kohlenstoffatom 3). In diesem Fall⁵⁾ addiert sich Brom an den doppelten Bindungen der Kohlenstoffatome 2 und 3, wobei sogar ein relativ stabiles Dibromid erhalten werden kann. Wie der Versuch zeigte, gelingt es aber nicht — wenigstens unter gewöhnlichen Bedingungen —, aus ihm nach dem früher angenommenen Schema (s. S. 898) ein Phenol zu erhalten. Offenbar geschieht hier die Abspaltung des HBr nach irgendeiner anderen Richtung und wird begleitet von einer Polymerisation zweier oder mehrerer Keton-Moleküle zu einem dicken Teer, ähnlich dem Styrol-Teer.

Beschreibung der Versuche.

3-Phenyl-5-anisyl-cyclohexenon.

Das Keton wurde nach dem allgemeinen, von Knoevenagel⁶⁾ ausgearbeiteten Schema der Gewinnung von Ketonen des gegebenen Typus



⁵⁾ Ein analoges Beispiel haben wir bei Verbindungen mit offener Kette: z. B.

lagert sich Brom beim Butadien $\overset{1}{\text{CH}_2} : \overset{2}{\text{CH}} : \overset{3}{\text{CH}} : \overset{4}{\text{CH}_2}$ an den Kohlenstoffatomen 1 und 4,

beim Phenyl-butadien, C₆H₅.CH:CH.CH:CH₂, aber an den Kohlenstoffatomen 3 und 4 an (Henrich, Theorien d. organ. Chemie, S. 44). ⁶⁾ Knoevenagel, A. 281, 58.

gestellt. Zur Gewinnung des ω -Anisyliden-acetophenons wurde eine Lösung von 36 g Acetophenon und 41 g Anisaldehyd in 150 ccm Alkohol mit 15 ccm konz. Natriummethylat-Lösung versetzt. Am nächsten Tage wurde die Mischung durch Eiskühlung zum Erstarren gebracht; die kompakte Masse ergab beim Umlösen aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 77–78°. Die gleiche Schmelztemperatur gibt auch Pond⁷⁾ für das Anisyliden-acetophenon an. Danach wurden 5 g Natrium in 150 ccm Alkohol gelöst und 50 g Anisyliden-acetophenon, sowie 45 g frisch bereiteter Acetessigester hinzugefügt. Die Mischung wurde 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, wonach sie beim Erkalten als einheitliche krystallinische Masse vom Schmp. (nach dem Umkrystallisieren) 106–107° erstarrte (weiße Nadeln). Die Elementaranalyse ergab Zahlen, die dem 3-Phenyl-5-anisyl-6-carb-oxäthyl-cyclohexenon (VI) entsprachen.

$C_{22}H_{22}O_4$. Ber. C 75.43, H 6.28. Gef. C 75.01, H 6.39.

Die Verseifung dieses Ketons wurde auf zweierlei Art bewerkstelligt: 1. durch 8-stdg. Kochen mit 2 Mol. KOH in verd. Alkohol und 2. durch Erwärmen mit HCl unter Druck. In beiden Fällen bildete sich ein dickes Öl, das nach mehrfachem Umkrystallisieren aus einer Mischung von Alkohol und Äther weiße, seidenartige Nadeln vom Schmp. 98° ergab. Nach den Resultaten der Analyse lag das erwartete 3-Phenyl-5-anisyl-cyclohexenon vor.

$C_{19}H_{18}O_3$. Ber. C 82.01, H 6.61. Gef. C 81.92, H 6.65.

Bei 2-stdg. Erwärmen im Wasserbade mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol-Lösung ergab sich ein Oxim, das in Form von Nadeln mit dem Schmp. 173° krystallisierte.

$C_{19}H_{18}O_2N$. Ber. N 4.77. Gef. N 6.3, 6.51, 6.45.

Nach jeder Analyse wurde das Oxim von neuem umkrystallisiert. Die Möglichkeit eines Fehlers bei der Analyse oder einer Verunreinigung des Produktes ist offenbar ausgeschlossen. Wir haben es also mit einer anomalen Oximierung zu tun, wie sie früher bei einem analogen Keton (Iso-phoron) von Kerp⁸⁾ beobachtet worden ist; wahrscheinlich liegt ein schwer trennbares Gemisch des normalen Oxims mit einer Verbindung vor, welche noch ein zweites, an die doppelte Bindung angelagertes Molekül Hydroxylamin enthält⁹⁾.

5 g 3-Phenyl-5-anisyl-cyclohexenon wurden in 10 ccm Essigsäure gelöst; danach wurde zu der in Eis gekühlten Mischung die berechnete Menge Brom, ebenfalls in Essigsäure gelöst, hinzugegeben. Bei niedriger Temperatur wurde keine Entfärbung (Brom-Addition) beobachtet. Bei langem Stehen bei Zimmer-Temperatur oder beim Kochen begann dagegen reichliche Absonderung von HBr-Dämpfen, wobei sich irgendwelche flüssigen Brom-Substitutionsprodukte bildeten. Die versuchte Isolierung des Phenols unter den von Knoevenagel angegebenen Bedingungen mißlang. Das 3-Phenyl-5-anisyl-cyclohexenon verhält sich also ganz analog dem 3.4.5-Triphenyl-cyclohexenon¹⁰⁾.

3-*p*-Tolyl-5-anisyl-cyclohexenon.

Zu einem Gemisch von 54 g *p*-Methyl-acetophenon mit 54 g Anisaldehyd und 200 ccm Alkohol wurden 20 ccm konz. Natriummethylat-Lösung hinzugefügt. Das Gemisch färbte sich alsbald gelb und erstarrte nach 20 Min. (bei Zimmer-Temperatur) zu einer kompakten Krystallmasse, die

⁷⁾ Pond, Maxwell, Norman, Journ. Amer. chem. Soc. **22**, 666, **21**, 266.

⁸⁾ Kerp, A. **290**, 140.

⁹⁾ Harries, B. **30**, 2726 [1897], **31**, 1371 [1898]; Knoevenagel, A. **303**, 224 u. andere.

¹⁰⁾ Knoevenagel, A. **281**, 73.

nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 97–98° bildete und dem ω -Anisyliden-*p*-methyl-acetophenon entsprach.

$C_{17}H_{16}O_2$. Ber. C 80.95, H 6.38. Gef. C 80.71, H 6.42.

In 280 ccm Alkohol wurden 9 g Natrium gelöst, 85 g Anisyliden-*p*-methyl-acetophenon und 65 g Acetessigester zugesetzt und das Gemisch im Wasserbade $2\frac{1}{2}$ Stdn. erwärmt; beim Ausgießen erstarrte es dann sogleich zu einer kompakten Krystallmasse, die beim Umlösen aus Alkohol weiße, seidige Nadeln vom Schmp. 156–157° ergab. Diese bestanden aus dem 3-*p*-Tolyl-5-anisyl-6-carboxäthyl-cyclohexenon.

$C_{23}H_{24}O_4$. Ber. C 75.83, H 6.59. Gef. C 75.25, H 6.56.

Die Verseifung zum 3-*p*-Tolyl-5-anisyl-cyclohexenon gelang durch Erwärmen mit HCl unter Druck. Das erhaltene Öl ergab nach 3-maligem Umlösen aus einem Gemisch von Alkohol und Äther blaßgelbe Krystalle vom Schmp. 86–87°.

Das Oxim dieses Ketons, das auf demselben Wege bereitet wurde, wie das Oxim des 3-Phenyl-5-anisyl-cyclohexenons, hatte nach dem Umkrystallisieren das Aussehen weißer, seidiger Nadeln und schmolz bei 170°.

Der Versuch, bei diesem Keton eine Brom-Addition zu bewerkstelligen und das entsprechende Phenol zu erhalten, erwies sich ebenfalls als vergeblich.

3-Methyl-5-phenyl-cyclohexenon.

Dieses Keton ist schon früher von Knoevenagel dargestellt worden, der aber sein Verhalten zu Brom nicht untersuchte. Von mir wurde dieses Keton in großen Mengen unter den vom genannten Autor¹¹⁾ angegebenen Bedingungen hergestellt. Das Darstellungsverfahren wurde 3-mal wiederholt. In allen Fällen nahm das erhaltene Keton leicht Brom auf, ergab aber bei der späteren Abspaltung von HBr kein Phenol, sondern nur einen dicken Teer, der beim Erwärmen zu einer glasartigen Masse erstarrte.

Beim dritten Male wurden von mir alle Vorsichtsmaßregeln zur Erzielung eines möglichst reinen Ketons getroffen, dem auch nur Spuren von Beimischungen fehlten. Zur Gewinnung des Benzyliden-diacetessigesters wurden nicht nur frisch destillierte, sondern auch auf 1–2° fraktionierte Portionen von Benzaldehyd und Acetessigester benutzt. Nach Verseifung des Benzyliden-diacetessigesters mit Alkali wurde das Methyl-phenyl-cyclohexenon im Vakuum bei 10 mm Druck fraktioniert, wonach die Flüssigkeit schon beim Stehen bei Zimmer-Temperatur erstarrte. Die Bromierung wurde nach vorherigem Umlösen des Ketons aus einem Gemisch von Alkohol und Petroläther vorgenommen, wobei die essigsäure Lösung durch eine Mischung von Schnee mit Salz abgekühlt wurde. Unter diesen Bedingungen gelang es, ein relativ beständiges, festes Produkt der Brom-Addition zu erzielen, welches aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 69° krystallisierte.

$C_{13}H_{14}OBr_2$. Ber. Br 46.24. Gef. (nach Stepanow) Br 46.04.

Nach 2-wöchigem Stehen bei Zimmer-Temperatur in einer Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel zersetzte sich das Bromid von selbst, wobei sich unter Absonderung von HBr-Dämpfen ein dichter tee-farbiger Teer bildete.

¹¹⁾ A. 281, 84–85.

Dieser Teer wurde mehrere Wochen in einem Exsiccator bei Zimmer-Temperatur sich selbst überlassen. Es gelang unter diesen Bedingungen aber nicht, ein absolut bromfreies Produkt zu erhalten. Beim Erwärmen erstarrte der Teer zu einer glasartigen Masse. Alle Versuche, aus derselben das 3-Methyl-5-phenyl-phenol abzuscheiden, erwiesen sich als fruchtlos.

3-Methyl-5-anisyl-cyclohexenon.

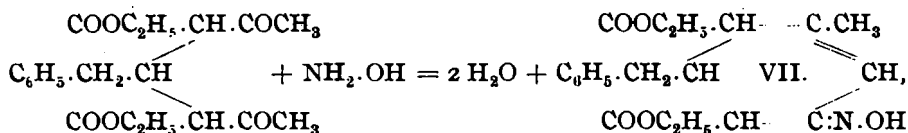
Das von mir unter den von Knoevenagel angegebenen Bedingungen erhaltene krystallinische Keton schmolz bei 60° und verhielt sich beim Bromieren in Essigsäure ganz ebenso wie die oben erwähnte analoge Verbindung, mit dem Unterschied, daß bei der Bromierung ein flüssiges Dibromid erzielt wurde.

3-Methyl-5-benzyl-cyclohexenon. (Unter Mitarbeit von A. O. Saweljew.)

Zur Gewinnung dieser dem Dimethyl-cyclohexenon analogen Verbindung bereiteten wir durch Kondensation von Phenyl-acetaldehyd mit Acetessigester das entsprechende Diketon, den [β -Phenyl-äthyliden]-diacetessigester. Dieses Diketon entsteht im Gegensatz zum Benzyliden-diacetessigester nur bei langem Stehen der Reaktionsmischung (7–10 Tage), und in geringer Menge: Aus 40 g Phenyl-acetaldehyd wurden 18 g [β -Phenyl-äthyliden]-diacetessigester vom Schmp. 136° (nach 3-maligem Umkrystallisieren) gewonnen.

$C_{20}H_{20}O_6$. Ber. C 66.3, H 7.18. Gef. C 66.1, H 7.41.

Zur Gewinnung des Oxims wurde die alkohol. Lösung von je 1 g Diketon und salzsaurem Hydroxylamin mehrere Tage stehen gelassen.; beim Verdünnen mit Wasser fiel dann ein Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 172° unter partieller Zersetzung schmolz. Nach der Analogie mit dem Äthyliden-diacetessigester war hier Oxim-Bildung und Ringschließung nach folgender Gleichung zu erwarten:



was auch in der Elementaranalyse seine Bestätigung fand:

$C_{20}H_{20}O_5N$. Ber. N 3.9. Gef. N 4.16.

16 g [β -Phenyl-äthyliden]-diacetessigester wurden zu einer Lösung von 12 g KOH in 150 g H_2O hinzugefügt, die Mischung 7 Stdn. am Rückflußkühler auf einem Wasserbade erwärmt, das entstandene Öl mit Äther extrahiert, getrocknet und im Vakuum destilliert. Die Hauptfraktion ging unter 20 mm Druck bei 200–201° über und erwies sich durch die Elementaranalyse als 3-Methyl-5-benzyl-cyclohexenon.

$C_{14}H_{16}O$. Ber. C 84.00, H 8.00. Gef. C 83.52, H 8.1.

Im Gegensatz zum Phenyl-anisyl-cyclohexenon, von welchem fast die theoretische Menge erhalten wurde, war die Ausbeute an Keton hier erheblich niedriger: Aus 16 g Diketon insgesamt nur gegen 5.5 g Methyl-benzyl-cyclohexenon. Zu 5 g des letzteren, gelöst in abgekühlter Essigsäure, wurden 4 g Brom, gelöst in 10 ccm Essigsäure, hinzugefügt. Die Brom-Addition

