

4.060 mg Sbst.: 7.51 mg CO<sub>2</sub>, 2.1 mg H<sub>2</sub>O. — 10.567 mg Sbst.: 1.868 mg AgJ.  
C<sub>31</sub>H<sub>30</sub>O<sub>34</sub> (1226.56). Ber. C 49.89, H 5.75, CH<sub>3</sub>O 2.53. Gef. C 50.45, H 5.98, CH<sub>3</sub>O 2.34.

Die Substanz bildet farblose, feine Nadelchen, die beim Erhitzen in der Capillare bei 236–237° schmelzen. Sie zeigen ähnliche Löslichkeits-Verhältnisse, wie die Dekaacetylverbindung der I-β-Methyl-β-cellobiosido-6-glykose.

Die Verseifung mit geringen Mengen Natriummethylat ergab bei wiederholtem Fällen der methylalkohol. Lösung mit absol. Alkohol ein in Wasser leichtlösliches, amorphes, farbloses Pulver, das nach dem Trocknen unter vermindertem Druck über Phosphorpentoxyd bei 100° schon bei 70° zu sintern begann und bei 100–110° schmolz.

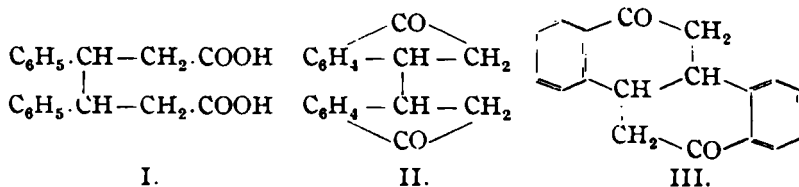
$$[\alpha]^{21} = -5.032 \times 0.58\% / 0.0962 = -30.34^{\circ} \text{ in Wasser.}$$

Die Arbeit wurde mit materieller Unterstützung der „Rockefeller Foundation“ und der „Széchenyi Gesellschaft“ ausgeführt, wofür wir bestens danken.

### 399. Julius von Braun und Gerhard Irmisch: Die relative Bildungs-Leichtigkeit von Ringen, III.: Neue Synthese des Chrysens.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]  
(Eingegangen am 12. August 1931.)

Wie früher<sup>1)</sup> an einfacheren Beispielen, und zwar an den Chloriden der Säuren C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(CO<sub>2</sub>H).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CO<sub>2</sub>H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CO<sub>2</sub>H gezeigt worden ist, erfolgt die Angliederung eines Kohlenstoff-Sechsrings an den Benzol-Kern mit Hilfe der intramolekularen Friedel-Craftsschen Reaktion leichter als die Angliederung eines Fünf- und eines Siebentinges. Wir zogen daraus den Schluß, daß das Chlorid der β, β'-Diphenyl-adipinsäure (I.) beim Ringschluß mit AlCl<sub>3</sub> voraussichtlich nicht, wie dies auf den ersten Blick fast selbstverständlich erscheint, zum Bis-hydrindon (II), sondern zu dem kondensierter gebauten tetracyclischen Ringkörper III führen müsse,

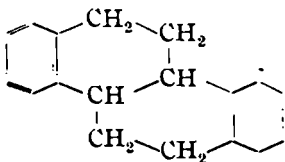


in welchem das Kohlenstoffskelett des Chrysens (V) enthalten ist.

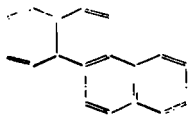
Die Untersuchung der Verhältnisse hier war deshalb von besonderem Interesse, weil die Diphenyl-adipinsäure bekanntlich in der *meso*- und in der *racem*. Form existiert, und für jede der beiden Formen auf Grund der Spannungs-Verhältnisse ein gleich leichter Ringschluß zu erwarten war.

<sup>1)</sup> B. 60, 2602 [1927], 61, 441 [1928]; A. 468, 258 [1929].

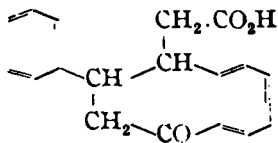
Die zwei resultierenden tetracyclischen Diketone unterscheiden sich, wie man am Modell leicht feststellen kann, nur dadurch voneinander, daß in dem einen (dem von der *meso*-Säure ableitbaren) die zwei ringförmig gebundenen Ketten  $-\text{CH}_2\text{CO}-$  auf zwei verschiedenen Seiten der durch die Benzolkerne und die sie verbindende  $-\text{CH}-\text{CH}-$ Kette hindurchgehenden Ebene liegen, während sie in dem andern (von der racemischen Säure ableitbaren) sich auf derselben Seite dieser Ebene befinden müssen. Das gleiche gilt auch für die zwei aus ihnen zu erwartenden tetracyclischen Kohlenwasserstoffe (IV), und erst ihre Dehydrierung ließ das gleiche Endprodukt, das Chrysen (V), erwarten.



IV.



V.



VI.

Mit diesen Voraussetzungen stimmten unsere Versuche voll und ganz. Ausgehend von den beiden  $\beta,\beta'$ -Diphenyl-adipinsäuren konnten wir die zwei tetracyclischen Diketone und über die Kohlenwasserstoffe IV in sehr einfacher Weise das Chrysen erhalten, dessen Bildung für die Konstitution der Durchgangsprodukte beweisend ist. Es entsteht in so einfacher Weise, daß der Weg sich zu seiner Darstellung eignen würde, wenn die beiden Diphenyl-adipinsäuren etwas leichter zugänglich wären. Sie werden bekanntlich durch Reduktion von Zimtsäure-ester gewonnen und können trotz der Verbesserungen, welche hierfür in letzter Zeit von Oommen und Vogel<sup>2)</sup> ausgearbeitet worden sind, nur in unbefriedigender Ausbeute gefaßt werden. Wir glauben aber, daß für Substitutionsprodukte und Derivate des Chrysens, die bis jetzt noch gänzlich unbekannt sind, der von uns eingeschlagene Weg sich wohl eignen könnte, falls man ihn auf passend substituierte Zimtsäuren anwendet.

Sehr merkwürdige Beobachtungen machten wir bei Versuchen, von den tetracyclischen Diketonen III zu den Kohlenwasserstoffen IV zu gelangen. Mit  $\text{JH} + \text{P}$  läßt sich die Reduktion glatt bewerkstelligen; versucht man sie aber nach Clemmensen durchzuführen, so geht das Diketon aus der *racem.* Säure in ein hochmolekulares C-H-Produkt über, das augenscheinlich so gebildet wird, daß erst mehrere Moleküle unter Wasser-Austritt zusammentreten und dann die H-Zufuhr einsetzt. Noch eigenartiger verhält sich das Diketon aus der *meso*-Säure: es bildet, wenn man (wegen seines hohen Schmelzpunktes und seiner Schwerlöslichkeit) etwas Alkohol bei der Reduktion zusetzt, fast ausschließlich den Diäthylester der *meso*-Säure, der auch ohne Gegenwart von Zink mit wäßrig-alkoholischer HCl entsteht. Das Eigenartige dieser doppelten Ringsprengung besteht nun darin, daß die Keto-säure VI, die man als Nebenprodukt bei der Cyclisierung des Chlorids der *meso*-Diphenyl-adipinsäure erhält, sich als ein durchaus beständiger Stoff erweist, so daß man zur Annahme gezwungen ist, die einseitige Ringöffnung von III fände gar nicht statt, sondern es würde diese Zwischenstufe über-

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London 1930, 2148.

sprungen und das Molekül gleichzeitig an zwei verschiedenen Stellen angegriffen. Wir hoffen, daß es uns möglich sein wird, die eigenartige Erscheinung an einem geeigneteren, d. h. leichter löslichen, Analogon von III kinetisch zu verfolgen.

### Beschreibung der Versuche.

Die Angaben von Oommen und Vogel (l. c.) über die Ausbeuten an den Methylestern der *meso*- und der *racem.*  $\beta,\beta'$ -Diphenyl-adipinsäure bei der Reduktion von Zimtsäure-methylester mit amalgamiertem Aluminium konnten wir im ganzen bestätigen: aus 100 g Ausgangsmaterial erhielten wir im Durchschnitt 21 g *meso*- und 15 g *racem.* Ester, was eine sehr große Verbesserung gegenüber den früher<sup>3)</sup> erhaltenen Ausbeuten bedeutet.

Während das aus der *meso*-Säure mit Thionylchlorid entstehende, von den zwei englischen Chemikern bereits beschriebene Säurechlorid krystallisiert ist, erhält man es aus der *racem.* Säure unter den üblichen Bedingungen nach dem Absaugen des überschüssigen  $\text{SOCl}_2$  als ziemlich dickes, in Äther und Petroläther leicht lösliches, auch bei längerem Abkühlen nicht krystallisierendes Öl, das sich nicht ohne Zersetzung destillieren läßt.

Mit etwa der 15-fachen Menge  $\text{CS}_2$  oder Petroläther übergossenes *meso*-Chlorid reagiert auf Zusatz von  $\text{AlCl}_3$  (2 Mol.) nicht merklich, und erst beim Sieden beginnt eine nicht sehr stürmische Chlorwasserstoff-Entwicklung, wobei sich das  $\text{AlCl}_3$  alsbald dunkel färbt. Wenn man nach 9 Stdn. langem Erwärmen zum gelinden Sieden in der üblichen Weise verarbeitet, so erhält man nach den Abblasen des Schwefelkohlenstoffs mit Wasserdampf als Rückstand eine hellbraune, körnige Masse, die mit Soda in einen sauren und einen neutralen Teil (33% bzw. 45% vom Gewicht des Chlorids) zerlegt werden kann. Der saure Teil besteht zu  $\frac{3}{4}$  aus der *meso*-Diphenyl-adipinsäure, die durch Lösen des Ganzen in heißem Alkohol und Abkühlen auf  $0^\circ$  rein (Schmp.  $270^\circ$ ) isoliert werden kann. Das alkohol. Filtrat liefert beim Ausspritzen mit Wasser den Rest als flockige Fällung, die bei  $140-143^\circ$  schmilzt, beim nochmaligen Umkrystallisieren aus 70-proz. Alkohol den Schmp. auf  $148^\circ$  erhöht und sich als das Produkt des einseitigen Ringschlusses, als die Keto-phenyl-tetralin-essigsäure (VI), erweist.

0.1012 g Subst.: 0.2860 g  $\text{CO}_2$ , 0.0552 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2142 g verbraucht. beim Neutralisieren 7.9 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Ber. C 77.14, H 5.72, Molgew. 280. Gef. C 77.00, H 6.08, Molgew. 271.

Mit Semicarbazid in wäßrig-alkoholischer Lösung scheidet die Keto-säure nach mehrstündigem Stehen in ziemlich quantitativer Ausbeute einen farblosen Krystallbrei ab; das so entstehende Semicarbazon ist in Alkohol nicht allzu schwer löslich und schmilzt nach dem Umkrystallisieren bei  $225^\circ$ .

Der soda-unlösliche Teil des Ringschluß-Produktes stellt ein hellgelbes, noch nicht ganz scharf schmelzendes, in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer lösliches, feines Pulver dar. Verhältnismäßig leicht wird es von heißem Eisessig aufgenommen und kommt beim Erkalten in feinen, schwach gefärbten Nadeln heraus, die bei  $285^\circ$  anfangen zu sintern und bei  $295^\circ$  geschmolzen sind.

0.1179 g Subst.: 0.3549 g  $\text{CO}_2$ , 0.0590 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Ber. C 82.44, H 5.34. Gef. C 82.10, H 5.60.

<sup>3)</sup> Henle, A. 348, 16 [1906].

Durch direktes Erhitzen des *meso*-Diphenyl-adipinsäurechlorids konnten wir das Diketon nicht fassen: wohl findet von 195° ab lebhaftere HCl-Abspaltung statt, die gebildete feste Masse liefert aber beim Zerreiben mit Soda-Lösung ein dunkles, amorphes, unscharf oberhalb von 200° schmelzendes Pulver.

Die Schwerlöslichkeit des *meso*-Diketons in Alkohol verhindert seine Umsetzung mit Hydroxylamin und Semicarbazid und ist vielleicht auch schuld daran, daß sich eine Clemmensen-Reduktion damit nicht in nennenswertem Betrage durchführen läßt, auch wenn man der Salzsäure Alkohol zusetzt: man erhält vielmehr, wenn man die Behandlung mit amalgamiertem Zink mehrere Male wiederholt, ein in der Kälte erstarrendes Öl, das sich mit Äther fast restlos ausschütteln läßt, nach dem Abäthern und Umkrystallisieren aus Alkohol schöne, weiße Blättchen vom Schmp. 114° bildet und sich als der bereits bekannte<sup>4)</sup> *meso*-Diphenyl-adipinsäure-diäthylester entpuppt.

0.1023 g Sbst.: 0.2799 g CO<sub>2</sub>, 0.0696 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 74.57, H 7.34. Gef. C 74.61, H 7.61.

Beim Verseifen mit Alkali entsteht reine *meso*-Diphenyl-adipinsäure. Der gleiche Ester wird gebildet, wenn das *meso*-Diketon mit einem Gemisch von 2 Tln. konz. HCl und 1 Tl. Alkohol längere Zeit gekocht wird, entsteht aber nicht, wenn man die Keto-säure VI der gleichen Behandlung unterwirft: ein Teil des als Öl gebildeten Reaktionsproduktes ist soda-löslich und erweist sich als unveränderte Säure, ein Teil — von ölicher Beschaffenheit — stellt den soda-unlöslichen Ester der Säure dar und wird durch Verseifung leicht in die Säure verwandelt.

Erhitzt man das *meso*-Diketon mit 0.2 Tln. rotem Phosphor und 10 Tln. JH 4 Stdn. auf 170–180°, schüttelt den Rohr-Inhalt mit Äther aus, entfärbt die ätherische Lösung mit etwas Thiosulfat und dampft ein, so erhält man ein von etwas festen Kryställchen durchsetztes Öl, das durch Digerieren mit Alkohol von einer ganz kleinen Menge Diketon befreit werden kann. Das Filtrat hinterläßt ein Öl, das unter 0.3 mm um 160° siedet und sich bei der Analyse als der Kohlenwasserstoff IV erweist, dem aber noch ein H-reicherer Stoff (vermutlich entstanden durch den Angriff des JH auf die aromatischen Kerne) anhaftet. Nachdem sich herausgestellt hatte, daß seine Abtrennung kaum durchführbar ist, benutzten wir das ganze Material für die Dehydrierung: bei 2-maligem Überleiten über bis zur beginnenden Rotglut erhitztes PbO im CO<sub>2</sub>-Strom erhielten wir ein braunrotes, festes Destillat, das nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 248° zeigte und sich als analysenreines Chrysen (Mischprobe) erwies.

Das Chlorid der *racem.* Diphenyl-adipinsäure reagiert mit AlCl<sub>3</sub>, wie die raumisomere Verbindung; der Unterschied besteht nur darin, daß in dem soda-löslichen Teil der Reaktionsmasse so gut wie ausschließlich die *racem.* Diphenyl-adipinsäure, dagegen nicht in merklicher Menge die Keto-säure VI enthalten ist. Der soda-unlösliche Teil ist etwas schmierig, wird beim Zerreiben mit wenig Alkohol fest und liefert nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol das in organischen Lösungsmitteln leichter lösliche *racem.* Diketon IV als bräunliche Krystallmasse vom Schmp. 182–184°.

0.1226 g Sbst.: 0.3693 g CO<sub>2</sub>, 0.0596 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 82.44, H 5.34. Gef. C 82.15, H 5.45.

<sup>4)</sup> Oommen u. Vogel, l. c.

Das Semicarbazon ließ sich hier wegen der Alkohol-Löslichkeit der Diketonverbindung fassen: es scheidet sich als feines, weißes Krystallpulver vom Schmp. 305° ab.

Reduziert man das *racem.* Diketon nach Clemmensen unter Zusatz von Alkohol, so geht es erst in Lösung, allmählich scheidet sich auf dem Zink eine feste Masse ab. Nach dem Aufnehmen in Benzol und Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt eine zu Glas erstarrende Masse, die sich schwer in Alkohol löst, nach dem Zerreiben damit unscharf oberhalb von 200° schmilzt, fast frei von Sauerstoff ist (Gef. C 91.64, H 7.06) und bei der Molekulargewichts-Bestimmung einen um 1300 liegenden Wert ergibt: es findet vermutlich mit der konz. HCl und ZnCl<sub>2</sub> erst Kondensation von mehreren Diketon-Molekülen zu größeren Komplexen statt, die hinterher dann reduziert werden.

Zu dem monomolekularen, dem Diketon entsprechenden Kohlenwasserstoff IV gelangt man wie in der *meso*-Reihe mit JH und P, und zwar mit noch etwas besserem Resultat: wenn man wie dort arbeitet und eine Spur eines in Äther schwer löslichen Stoffes abtrennt, erhält man ein hellgelbes, unter 0.5 mm um 140° siedendes Öl, das sich allmählich verfestigt, bei 50–55° schmilzt und die Zusammensetzung von IV besitzt.

0.1117 g Sbst.: 0.3765 g CO<sub>2</sub>, 0.0760 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>. Ber. C 92.31, H 7.69. Gef. C 91.93, H 7.62.

Die Dehydrierung mit PbO, 2-mal wiederholt, führte auch hier zum reinen Chrysen.

#### 400. Julius v. Braun und Walter Rudolph:

##### Beiträge zur Kenntnis der sterischen Hinderung (V. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 12. August 1931.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> konnte der eine von uns mit H. Silbermann feststellen, daß die Leichtveränderlichkeit der sich von Acet-arylidene, Ar.NH.CO.CH<sub>3</sub>, und Chloracet-arylidene, Ar.NH.CO.CH<sub>2</sub>.Cl ableitenden Imidchloride Ar.N:C(Cl).CH<sub>3</sub> und Ar.N:C(Cl).CH<sub>2</sub>.Cl durch zum N *ortho*-ständige Substituenten in Ar(CH<sub>3</sub>, Cl, Br) hintangehalten wird; dabei zeigte sich 1) daß der relative Einfluß, den CH<sub>3</sub>, Cl und Br ausüben, bei den Derivaten der Essigsäure und Chlor-essigsäure der gleiche ist (Brom wirkt etwas stärker als Chlor und dieses viel stärker als Methyl), und 2) daß die Wirkung dieser Substituenten eine umgekehrte Reihenfolge im Vergleich zu der Reihenfolge aufweist, die man bei der Anlagerung von JCH<sub>3</sub> an *o*-substituierte Dimethylaniline und bei anderen, auf einer primären Anlagerung an den tertiären Stickstoff beruhenden Reaktionen feststellt<sup>2)</sup>. Endlich zeigte sich, daß die *o*-ständige CH<sub>3</sub>O-Gruppe bei allen diesen Umsetzungen nur eine verschwindend geringe Wirkung ausübt.

Alle diese Erscheinungen wurden als Erscheinungen der sterischen Hinderung aufgefaßt, bei denen aber offenbar zu dem Faktor der Raumwirkung noch ein zweiter, in dem chemischen Charakter der Umformung wurzelnder Faktor sich hinzugesellte. Um diesen Faktor herauszuschälen und seinen Einfluß richtig abzuschätzen, war es vor allem nötig, über das Wesen der Selbstveränderung von Imidchloriden, die sich sowohl

<sup>1)</sup> B. 63, 498 [1930].

<sup>2)</sup> J. v. Braun, B. 49, 1102 [1916].