

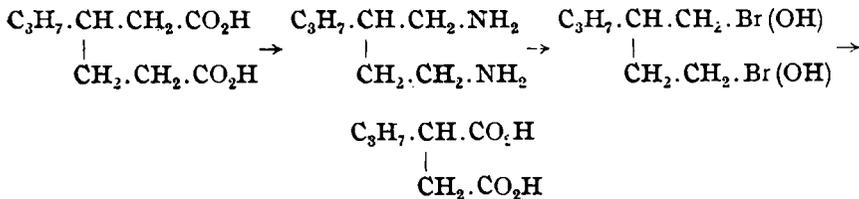
aber die Substanz, deren Sdp. unter 20 mm um 135° lag und für deren Dichte wir 0.812, ferner bei der Analyse 78.97 C und 13.85 H fanden, war hier inhomogen: bei der Hydrierung wurden weniger als 2 Atome H, nämlich 139 ccm (20°, 750 mm) von 2.03 g Sbst. aufgenommen, was bei der Umrechnung 32% ungesättigtes Spaltprodukt und 27% Octyl-piperidin ergibt. Die Analyse des Hydrierungsproduktes, das bei 126–132° (16 mm) siedete, die Dichte 0.808 besaß und dessen Chlorhydrat unscharf von 145–150° schmolz und hygroskopisch war, stimmte mit diesem Ergebnis (C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>N. Ber. C 79.19, H 13.70. — C<sub>14</sub>H<sub>31</sub>N. Ber. C 78.82, H 14.67. — Gef. C 78.99, H 14.23).

#### 427. Julius v. Braun und Werner Keller: Konfigurations-Bestimmungen in der Terpenreihe (V. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 10. August 1931.)

Im Sinne des in der II. und IV. Abhandlung<sup>1)</sup> skizzierten Arbeits-Programms bot sich als eine der Hauptaufgaben bei der Konfigurations-Ermittlung von Terpenverbindungen, deren optische Aktivität durch die Gruppe (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH — CH < bedingt oder mitbedingt ist (Limonen, Silvestren, Carvon, Menthon usw.) die genetische Verknüpfung der *d*- und *l*-Formen der Isopropyl-bernsteinsäure mit den beiden Formen der β-Isopropyl-adipinsäure. Nachdem es im hiesigen Institut gelungen war, eine bequeme Darstellungsmethode für die inaktive β-Isopropyl-adipinsäure auszuarbeiten<sup>2)</sup> und sie selber ebenso wie die *d,l*-Isopropyl-bernsteinsäure<sup>1)</sup> in die zwei Antipoden zu spalten<sup>3)</sup>, traten wir an diese Aufgabe heran und wählten zunächst den gleichen Weg, der zur Überführung der rechtsdrehenden β-Methyl-adipinsäure in die rechtsdrehende β-Methyl-bernsteinsäure benutzt worden war<sup>4)</sup>. Er sollte im Sinne der Formeln:



über das β-Isopropyl-α, δ-diamino-butan zum β-Isopropyl-α, δ-dibrom-butan, dann zum entsprechenden Glykol und schließlich zur Bernsteinsäure führen.

Im Gegensatz zur Methylreihe erwies es sich leider in der Isopropylreihe nicht möglich, das Ziel zu erreichen: wohl gelingt es — wie wir zur Orientierung zunächst in der *d,l*-Reihe feststellten —, von der Isopropyl-adipinsäure aus äußerst glatt zum Isopropyl-tetramethylendiamin zu kommen, aber die Umformung von dessen Dibenzoylderivat mit PBr<sub>5</sub> verläuft mit so erheb-

<sup>1)</sup> B. 62, 1050, 2585 [1929].

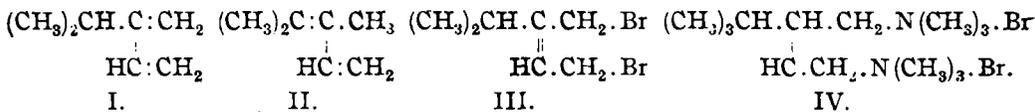
<sup>2)</sup> J. v. Braun, A. 472, 67 [1929].

<sup>3)</sup> Bei der Isopropyl-bernsteinsäure hatten wir leider übersehen, daß ganz kurz vor uns Henry und Page (Journ. chem. Soc. London 1928, 70) die Spaltung mit zahlenmäßig fast gleichem Ergebnis durchgeführt hatten.

<sup>4)</sup> J. v. Braun u. F. Jostes, B. 59, 1444 [1926].

lichen Nebenreaktionen, daß es uns nur unter Anwendung einer sehr großen Menge Ausgangsmaterial gelang, das *d,l*-Isopropyl-dibrom-butan in einer zur Charakterisierung ausreichenden Menge zu fassen. Die Material fressende Spaltung der *d,l*-Säure in die optischen Antipoden und die Durchführung des Abbaues einer von ihnen bis zur aktiven Isopropyl-bernsteinsäure mußte fürs erste der übermäßigen Kosten wegen unterbleiben. Und ebenso aussichtslos erscheint fürs erste der umgekehrte Weg, der von dem Ester der Isopropyl-bernsteinsäure durch Reduktion zum Glykol der isopropylierten Butan-Reihe, dann zum Bromid, Cyanid und zur Isopropyl-adipinsäure zu führen hätte. Denn wir überzeugten uns, daß nicht nur die Natrium-Alkohol-Reduktion dieses Esters, wie das ja bestimmt zu erwarten war, sondern auch die bei sehr hoher Temperatur nach Adkins und Conner verlaufende Hydrierung mit Kupferchromit zu einer Racemisierung führt. Es wird daher erforderlich sein, die Konfigurationsfrage der die Isopropylgruppe tragenden Kohlenstoffatome bei Terpenverbindungen doch in anderer Weise als wir sie für das das Methyl tragende Kohlenstoffatom angewandt haben, in Angriff zu nehmen.

Die leichte Zugänglichkeit der  $\beta$ -Isopropyl-adipinsäure und der  $\beta$ -Isopropyl-tetramethyldiamins hat uns nun in Anschluß an die beschriebenen Versuche veranlaßt, das Diamin erschöpfend zu methylieren und nach Hofmann zu spalten. Es interessierte uns die Frage, ob diese Spaltung ohne Verschiebung der Doppelbindung zu einem Analogon des Isoprens (I) führt, oder ob unter Bindungs-Verschiebung sich die Verbindung II bildet. Wir konnten feststellen, daß unser Kohlenwasserstoff, der sich übrigens weniger leicht als Isopren polymerisiert, ihm in seiner Bauart ganz entspricht, denn das durch Anlagerung von zwei Atomen Brom entstehende, ganz außerordentlich reaktionsfähige Dibromid III liefert nach der Umsetzung mit Trimethylamin, der katalytischen Zufuhr von 2 H und Ersatz des Broms durch Jod das vom Diamin aus direkt zugängliche quartäre Jodid IV.



Man kann somit heute in der Tat das isopropyl-haltige Analogon des Isoprens ohne übermäßige Schwierigkeiten rein gewinnen, und es wird wohl nicht ohne Interesse sein, einige der vielen, in der Isopren-Reihe genau studierten Umformungen, bei diesem um zwei C-Atome reicheren Isopren-Homologen zu verfolgen.

### Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung von *p*-Isopropyl-cyclohexanol wurde A. 472, 67 [1929], seine Oxydation zu  $\beta$ -Isopropyl-adipinsäure B. 62, 1054 [1929] beschrieben. Behandelt man die Säure in konzentriert-schwefelsaurer Lösung mit in Chloroform gelöster Stickstoffwasserstoffsäure (2.5 Mol.) unter den in der folgenden Abhandlung (S. 2625) bei der Methylen-diadipinsäure beschriebenen Bedingungen, gießt in Eiswasser, treibt das Chloroform ab und übersättigt

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1091 [1931].

die saure Lösung mit Alkali, so scheidet sich als Ölschicht das leicht in Äther gehende  $\beta$ -Isopropyl- $\alpha$ , $\delta$ -diamino-butan,  $C_3H_7 \cdot CH(CH_2 \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ , ab. Man destilliert den Äther vorsichtig ab, trocknet den Rückstand über KOH und destilliert über einem Körnchen Na, wobei alles bis auf einen minimalen Vorlauf unter 16 mm bei 88—90° als wasserhelle Flüssigkeit von intensivem basischem Geruch übergeht. Ausbeute 80% d. Th.

0.1131 g Sbst.: 0.2659 g  $CO_2$ , 0.1415 g  $H_2O$ . — 0.1052 g Sbst.: 19.6 ccm N (19°, 748 mm).

$C_7H_{16}N_2$ . Ber. C 64.54, H 13.94, N 21.53. Gef. C 64.69, H 14.11, N 21.44.

Die Base ist mit Wasser mischbar und mit Wasserdampf flüchtig.

Das Pikrat fällt in Äther erst ölig aus, verwandelt sich aber bald in ein Haufwerk gelber Nadeln vom Schmp. 218° ( $C_7H_{16}N_2$ ,  $2C_6H_5N_3O_7$ . Ber. C 38.76, H 4.11. Gef. C 39.20, H 4.38); das Chlorhydrat löst sich leicht in Alkohol, ist aber nicht merklich hygroskopisch; die nach Schotten-Baumann leicht zu fassende Dibenzoylverbindung stellt ein sehr zähes Öl dar, destilliert unter 0.2 mm bei 274° ohne Zersetzung und erstarrt beim Erkalten zu einem Glas.

0.1203 g Sbst.: 0.3291 g  $CO_2$ , 0.0820 g  $H_2O$ . — 0.1288 g Sbst.: 9.7 ccm N (22°, 740 mm).

$C_{21}H_{38}O_2N_2$ . Ber. C 74.51, H 7.75, N 8.28. Gef. C 74.61, H 7.62, N 8.49.

Schüttelt man das Diamin mit Alkali und Dimethylsulfat, so erhält man bei genügender Verdünnung eine klare Lösung, aus der eine konz. JK-Lösung das diquartäre Jodid als Öl abscheidet. Man vervollständigt die Fällung durch Zusatz von konz. Natronlauge und läßt einige Tage in Eis stehen, wobei sich das Öl in eine feste Krystallmasse verwandelt. Nach dem Abpressen auf Ton im  $CO_2$ -Exsiccator wird mit Alkohol ausgezogen und mit Äther gefällt, dann in kaltem Holzgeist aufgenommen und wieder mit Äther abgeschieden. Schmp. 240°. Krystallisiert man das Salz aus Alkohol, der nicht leicht löst, in der Hitze um, so sinkt der Schmp.: es findet offenbar geringe Spaltung statt.

0.1441 g Sbst.: 0.1451 g AgJ. —  $C_{13}H_{22}N_2J_2$ . Ber. J 54.00. Gef. J 54.43.

Das zugehörige Platinsalz stellt ein in Wasser unlösliches, nicht deutlich krystallines Pulver dar, das sich zwischen 305° und 310° zersetzt.

$\beta$ -Isopropyl-tetramethylenbromid,  $C_3H_7 \cdot CH(CH_2 \cdot Br) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$ .

Vermischt man die Dibenzoylverbindung mit 2 Mol.  $PBr_5$  und erwärmt auf dem Wasserbade, so verflüssigt sich das meiste, es bleiben aber dicke, rote, feste Brocken zurück, und die weitere Verarbeitung (vergl. unten) liefert so gut wie kein Dibromid. Günstiger verläuft die Reaktion, wenn man die Benzoylverbindung in der 3-fachen Menge Benzol oder Chlor-benzol löst: es resultiert eine klare, rote Flüssigkeit, die nach dem Abtreiben des Benzols unter 15 mm bei 70° bis gegen 130°, einen schwarzen Rückstand hinterlassend, übergeht und nach der üblichen Behandlung mit Eiswasser und Erhitzen des wasser-unlöslichen Öls mit  $BrH$  auf 120° das in der Überschrift genannte Bromid in äußerst geringer Ausbeute (2 g aus 50 g Dibenzoylverbindung = 5%), aber rein liefert. Es siedet unter 15 mm bei 110° und deckt sich im Geruch mit allen höhermolekularen Dibromiden.

0.0964 g Sbst.: 0.1399 g AgBr. —  $C_7H_{14}Br_2$ . Ber. Br 61.96. Gef. Br 61.76.

$\beta$ -Isopropyl- $\alpha$ , $\gamma$ -butadien,  $C_3H_7 \cdot C(:CH_2) \cdot CH:CH_2$ .

Wird das diquartäre Jodid des Isopropyl-tetramethyldiamins mit  $Ag_2O$  behandelt, die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, mit einer

konz. KOH-Lösung vermischt und destilliert<sup>6)</sup>, so erhält man ein Öl, das zum geringen Teil aus der ungesättigten tertiären Base  $C_3H_7 \cdot CH[CH_2 \cdot N(CH_3)_2] \cdot CH:CH_2$  oder  $C_3H_7 \cdot C(:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$  (wahrscheinlich aus einem Gemisch beider), zum größten Teil aus dem in der Überschrift genannten Homologen des Isoprens besteht. Die Trennung geschieht in der üblichen Weise mit verd.  $H_2SO_4$ . Die Base siedet bei  $145-150^\circ$ .

0.1112 g Sbst.: 10.35 ccm N ( $21^\circ$ , 751 mm).

$C_9H_{18}N$ . Ber. N 9.93. Gef. N 10.68.

Sie liefert ein öliges Pikrat, das nach kurzer Zeit erstarrt und den unscharfen Schmp.  $108-120^\circ$  zeigt.

Der Kohlenwasserstoff, dessen Ausbeute fast 70% erreicht, siedet nach gutem Trocknen bei  $86-87^\circ$ .

0.1000 g Sbst.: 0.3206 g  $CO_2$ , 0.1128 g  $H_2O$ .

$C_7H_{12}$ . Ber. C 87.41, H 12.59. Gef. C 87.44, H 12.63.

Er hat einen ausgeprägten Geruch, der an Isopren erinnert, besitzt die Dichte ( $d_4^{24.5}$ ) 0.7276 und zeigt die Lichtbrechung ( $\alpha_D^{20}$ ) 1.4321, woraus die Mol.-Refrakt. zu 34.26 folgt (Ber. für  $C_7H_{12}$  33.6). Das  $\beta$ -Isopropyl- $\alpha, \gamma$ -butadien ist bei Raum-Temperatur verhältnismäßig beständig (für die Dichte bei  $24.5^\circ$  fanden wir nach  $2\frac{1}{2}$  Wochen langem Stehen 0.7412); auf die unter Mitwirkung chemischer Agenzien stattfindende Polymerisation werden wir erst nach ihrem genaueren Studium eingehen.

In  $CS_2$ -Lösung verschluckt der Kohlenwasserstoff sehr begierig zwei Atome Brom; erst ganz gegen Schluß wird die Reaktion etwas langsamer, und es tritt eine Spur Bromwasserstoff auf. Das ungesättigte Bromid  $C_3H_7 \cdot C(CH_2 \cdot Br):CH \cdot CH_2 \cdot Br$  geht unter 15 mm bei  $106-107^\circ$  als schwach gelbes, intensiv riechendes und die Augen-Schleimhäute reizendes Öl über.

0.1257 g Sbst.: 0.1857 g AgBr. —  $C_7H_{12}Br_2$ . Ber. Br 62.46. Gef. Br 62.87.

Die Bromatome sind, ähnlich wie im Dibromid  $Br \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot Br$  und im Allylbromid, sehr reaktionsfähig. Das macht sich auch im Verhalten gegen  $Pd + H_2$  bemerkbar: es tritt sehr bald  $BrH$  auf, und ein Übergang zum  $\beta$ -Isopropyl-tetramethylenbromid, der diesen Stoff in recht einfacher Weise zugänglich gemacht hätte, ließ sich nicht erzwingen. Er ließ sich auch nicht erreichen durch Ersatz der Bromatome durch die  $C_6H_5O$ -Gruppen, Hydrierung der Doppelbindung und Rückwärts-Ersatz von  $C_6H_5O$  durch  $Br$ . Versetzt man das Dibromid mit einer alkohol. Lösung von etwas mehr als 2 Mol.  $C_6H_5 \cdot ONa$ , so tritt zwar sofort energische Reaktion unter Abscheidung von Bromnatrium ein, und wenn man noch kurz auf dem Wasserbade erwärmt, mit Wasser ausfällt und ausäthert, kann man sehr leicht und in ausgezeichneter Ausbeute den ungesättigten Äther  $C_3H_7 \cdot C(CH_2 \cdot OC_6H_5):CH \cdot CH_2 \cdot OC_6H_5$  als zähe Flüssigkeit vom Sdp.<sub>15</sub>  $220^\circ$  fassen.

0.1300 g Sbst.: 0.3485 g  $CO_2$ , 0.0950 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{28}O_2$ . Ber. C 80.80, H 7.86. Gef. C 80.67, H 8.17.

Indessen zeigte sich, daß die Reduktion mit  $Pd + H_2$  auch hier nicht nur die Doppelbindung, sondern auch die Phenoxylreste angreift: nach der Absorption von 1 Mol.  $H_2$  in  $CH_3 \cdot OH$ -Lösung läßt sich deutlich Phenol nachweisen, und man bekommt ein unter 16 mm von  $125^\circ$  bis über  $220^\circ$  siedendes Öl, dessen niedriger siedende Teile einen Äther  $C_7H_{13} \cdot OC_6H_5$  bzw.

<sup>6)</sup> vergl. J. v. Braun, W. Teuffert u. K. Weißbach, A. 472, 121 [1929].

$C_7H_{15} \cdot OC_6H_5$ , die höheren die Diäther  $C_{19}H_{22}O_2$  und  $C_{19}H_{24}O_2$  der Analyse nach enthielten; die Herausarbeitung des reinen gesättigten Diäthers aus diesem Gemisch war nicht durchführbar.

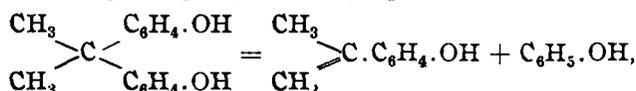
Zur Festlegung der Konstitution des Isopropyl-butadiens setzten wir daher, wie schon in der Einleitung erwähnt, das ungesättigte Dibromid mit benzolischem Trimethylamin um; die Vereinigung findet sehr schnell unter Erwärmung und Abscheidung eines amorphen Niederschlags statt. Man setzt Äther zu, gießt die Flüssigkeit ab, löst die Fällung, die sich nicht in krystallisierten Zustand überführen ließ, in Wasser und hydriert in Gegenwart von Pd-Kohle, wobei recht genau  $2H$  aufgenommen werden. Man filtriert, setzt mit frisch gefälltem  $Ag_2O$  um, säuert das Filtrat vom Silber-Bodensatz mit  $JH$  an und bringt im Vakuum zur Trockne. Aus dem noch etwas klebrigen Rückstand läßt sich durch Umkrystallisieren das oben beschriebene diquartäre Jodid fassen.

#### 428. Julius von Braun und Gerhard Irmisch: Die katalytische Druck-Hydrierung des *p, p'*-Dioxy-diphenylmethans.

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

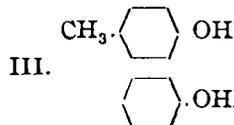
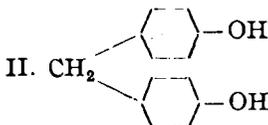
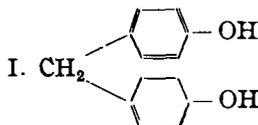
(Eingegangen am 10. August 1931.)

Vor nicht langer Zeit<sup>1)</sup> ist von dem einen von uns gezeigt worden, daß *p, p'*-Dioxy-diphenylmethan-Verbindungen von der Formel  $R \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH)_2$  und  $R_2C(C_6H_4 \cdot OH)_2$  bzw.  $R \langle \rangle C(C_6H_4 \cdot OH)_2$  bei der Behandlung mit  $Ni + H_2$  unter erhöhtem Druck sowohl H-reichere Verbindungen, z. B.  $R_2C \begin{matrix} \searrow C_6H_{10} \cdot OH \\ \swarrow C_6H_4 \cdot OH \end{matrix}$  und  $R_2C \begin{matrix} \searrow C_6H_{10} \cdot OH \\ \swarrow C_6H_{10} \cdot OH \end{matrix}$  von gleicher Kohlenstoffzahl als auch hydrierte Spaltprodukte, z. B.  $R_2CH \cdot C_6H_{10} \cdot OH + C_6H_{11} \cdot OH$  zu liefern vermögen. Es ist ferner gezeigt worden, daß diese letzteren so entstehen, daß das Ausgangs-Diphenol zunächst eine thermische Spaltung in Phenol und ungesättigtes *p*-Alkenyl-phenol erleidet; z. B.:



und daß sekundär eine Hydrierung der Zerfallsprodukte stattfindet.

Von diesem Gesichtspunkt aus war mit größter Wahrscheinlichkeit zu erwarten, daß das *p, p'*-Dioxy-diphenylmethan,  $CH_2(C_6H_4 \cdot OH)_2$ , bei welchem eine thermische Spaltung eben geschilderter Art bei höherer Temperatur nicht möglich ist, bei der Druck-Hydrierung nur H-reichere Verbindungen mit gleicher Kohlenstoffzahl, und zwar bei beschränkter Wasserstoff-Zufuhr den Phenol-alkohol I, bei reichlicherer Zufuhr den Dialkohol II, das 4.4'-Methylen-di-cyclohexanol, liefern würde.



<sup>1)</sup> A. 472, 1 [1929].