

$C_7H_{15} \cdot OC_6H_5$, 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.

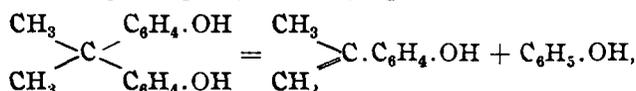
Zur Festlegung der Konstitution des Isopropyl-butadiens setzten wir daher, wie schon in der Einleitung erwähnt, das ungesättigte Dibromid mit benzolischem Trimethylamin um; die Vereinigung findet sehr schnell unter Erwärmung und Abscheidung eines amorphen Niederschlags statt. Man setzt Äther zu, gießt 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.]

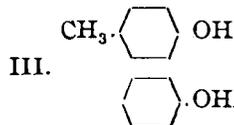
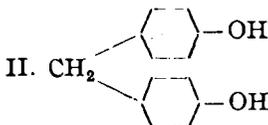
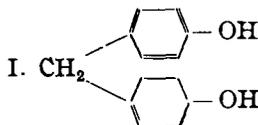
(Eingegangen am 10. August 1931.)

Vor nicht langer Zeit¹⁾ 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.

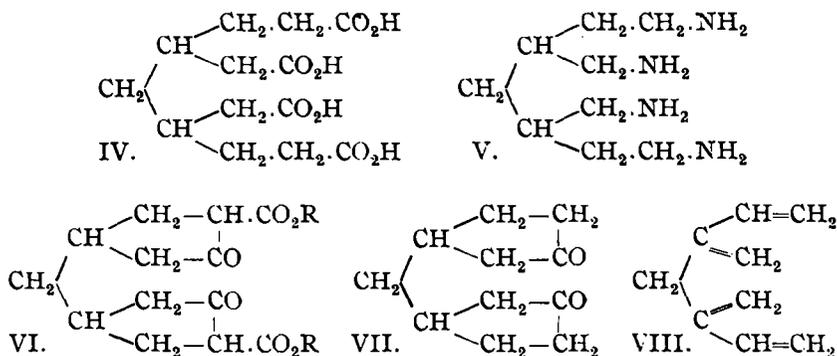


¹⁾ A. 472, 1 [1929].

In einem nicht recht verständlichen Widerspruch zu dieser theoretisch wohl begründeten Erwartung standen nun Beobachtungen, die kürzlich in einer Patent-Anmeldung von Schering-Kahlbaum²⁾ niedergelegt sind. Es wird darin mitgeteilt, daß eine gemäßigte Wasserstoff-Aufnahme in Gegenwart eines wismut-haltigen Katalysators das Dioxy-diphenylmethan in *p*-Kresol und Phenol spaltet, während mit Hilfe eines mangan-haltigen Nickel-Katalysators schon bei 150° ein Gemisch von Cyclohexanol und *p*-Methylcyclohexanol (III) entsteht, ohne daß eine gleichzeitige Bildung der Stoffe I und II beobachtet wird.

Die Auflösung einer C—C-Bindung durch katalytisch angeregten Wasserstoff stellt eine bisher (wenigstens in wissenschaftlichen Laboratorien) so unbekannt Art der Hydrierung dar³⁾, daß die Schering-Kahlbaumschen Angaben unser größtes Interesse erweckten, und wir haben daher in einer Reihe von Versuchen mit Ni-Katalysatoren, die mehr oder weniger manganhaltig waren, versucht, die Versuche von Schering-Kahlbaum zu reproduzieren. Nicht in einem einzigen Fall konnten wir die von ihnen beschriebenen Produkte auch nur spurenweise fassen. Der Zusammenhalt der 13 Kohlenstoffatome im Dioxy-diphenylmethan-Molekül blieb bei unseren Versuchen vielmehr bei Temperaturen bis 250° und Wasserstoff-Drucken bis zu 200 Atm. völlig intakt, und es zeigte sich, daß, wenn man den Wasserstoff auf das Diphenol bis zur Beendigung der Aufnahme einwirken läßt, man in nahezu quantitativer Ausbeute den Dialkohol II erhält. Wir möchten natürlich die Angaben von Schering-Kahlbaum nicht in Zweifel ziehen, vermuten aber, daß ihr Kontaktstoff außer dem Mangan noch eine besonders wirksame Komponente enthielt, welche den Wasserstoff-Angriff nach der C—C-Bindung hin lenkt. Es wäre wissenschaftlich natürlich von sehr großem Interesse, etwas Näheres darüber zu erfahren.

Das Dioxyprodukt II, das so außerordentlich leicht zugänglich ist, stellt nun eine in präparativer Beziehung recht interessante Substanz dar, und zwar dank der Tatsache, daß es sich in unerwartet glatter Weise zu der Tetracarbonsäure IV, der Methylen- β,β' -diadipinsäure, oxydieren läßt.

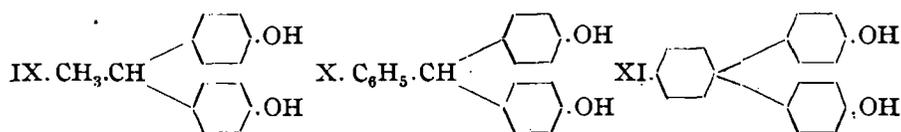


²⁾ C. 1929, III 96.

³⁾ vergl. dazu den Übergang von *p*-Oxy-diphenylmethan in Dicyclohexylmethan nach Ipatiew und Dolgow, Compt. rend. Acad. Sciences 185, 1484 [1927].

Durch Abbau, am besten mit Stickstoffwasserstoffsäure, läßt sich die Säure in das entsprechende Tetramin V, den ersten Repräsentanten aliphatischer Tetraamino-Verbindungen, verwandeln; in Form ihres Äthylesters erleidet sie ferner den Dieckmannschen Ringschluß zum Bis-ketoester VI, aus dem weiterhin durch Verseifung das 3.3'-Methylen-bis-cyclopentanon (VII) hervorgeht. Jeder dieser Stoffe, insbesondere das vermutlich den Zugang zum β, β' -Methylen-bis- α, γ -butadien (VIII) erschließende Tetramin, dürfte noch mannigfache präparative Verwendung finden.

In Anbetracht der beim Dialkohol II bei der Oxydation zur Tetracarbonsäure erhaltenen günstigen Ergebnisse sind wir auch experimentell der Frage nähergetreten, wie weit dies bei den in der mittleren CH_2 -Gruppe durch Kohlenwasserstoffreste substituierten Dicyclohexanolen der Fall ist. Unsere Beobachtungen führten wir an den drei Verbindungen IX, X und XI durch,



von denen IX von uns schon früher beschrieben worden ist, während wir X und XI durch Hydrierung von *p, p'*-Dioxy-triphenylmethan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ bzw. *p, p'*-Dioxydiphenyl-cyclohexan, $[\text{CH}_2]_5\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ gewinnen konnten. Bei allen drei Dioxyverbindungen zeigte sich, daß sie durch Oxydationsmittel weiter als II abgebaut werden, und daß in keinem Fall sich eine einheitliche Tetracarbonsäure fassen ließ. Auch darin, ebenso wie in der quantitativen Bildung von II bei der Reduktion, nimmt also das Dioxy-diphenylmethan eine Ausnahme-Stellung ein.

Beschreibung der Versuche.

Das *p, p'*-Dioxy-diphenylmethan, von dem uns die I.-G. Farbenindustrie, Werk Höchst, eine größere Menge in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte, wurde zur Reinigung im Hochvakuum überdestilliert ($\text{Sdp.}_{0.3} 215-220^\circ$) und aus Wasser umkrystallisiert. Die Hydrierung nahmen wir in 30-proz. Dekalin-Lösung mit 10% eines Katalysators vor, der durch Fällen einer Nickel-Lösung als Carbonat mit oder in Abwesenheit von Mangansalz, eventuell auch etwas Kobalt- und Eisensalz — deren Gegenwart aber ohne Einfluß war —, gutes Auswaschen des Niederschlags und Trocknen hergestellt war. Bei Temperaturen um 200° beginnt im Rührautoklaven eine schnelle Absorption von Wasserstoff, die ohne merkliches Nachlassen der Geschwindigkeit bis zum Verbrauch von 12 Atomen führt, wonach Stillstand eintritt. Präparativ hat es sich am günstigsten erwiesen, bei einem Anfangsdruck von etwa 120 Atm. schnell auf 240° anzuwärmen, wobei der Druck auf über 200 Atm. steigt. Bei gutem Rühren geht die Hydrierung so schnell, daß sie bei Anwendung von 100 g Diphenol in 7–8 Min. zu Ende ist.

Der aus Dekalin und einer festen Substanz bestehende Autoklaven-Inhalt wurde mit Hilfe von heißem Alkohol herausgelöst, die homogen gemachte Flüssigkeit vom Katalysator filtriert und zunächst bei gewöhnl. Druck die Hauptmenge des Alkohols (bis 110°) abgetrieben; dann wurde im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe bis gegen 130° destilliert (Fraktion A),

der Druck erniedrigt und im Hochvakuum weiter erhitzt, wobei unter 0.3 mm fast alles sich bei 185—190° verflüchtigte (Fraktion B). Fraktion A, die weder alkali-lösliches Phenol, noch Kresol enthielt, lieferte beim sorgfältigen Destillieren an der Kolonne bei gewöhnl. Druck erst unterhalb 100° etwas Alkohol, dann stieg die Temperatur auf 185°, und es ging, eine ganz kleine Menge von B hinterlassend, Dekalin über. Cyclohexanol (Sdp. 160°) und *p*-Methylcyclohexanol (Sdp. 172°) konnten auch nicht in kleinster Menge aufgefunden werden, ließen sich aber einwandfrei fassen, als sie dem Alkohol-Dekalin-Gemisch künstlich im Betrage von 2% zugesetzt wurden: sie traten in der geringen Fraktion 150—180° auf⁴). B, dessen Menge der Theorie nahekommt erstarrt nach dem Überdestillieren sehr schnell, gibt an Alkali keine darin löslichen Bestandteile ab und besteht lediglich aus dem Di-alkohol II. Der Schmp. der rohen Verbindung, die glasartig ist, liegt bei 103—107°, er steigt bei 2-maligem Umkrystallisieren aus Essigester erst auf 119—122°, dann auf 123—127°, ohne sich dann noch zu ändern; die Unschärfe ist vermutlich durch das Vorliegen raumisomerer Formen bedingt.

[0.1088 g Sbst.: 0.2947 g CO₂, 0.1106 g H₂O.

C₁₈H₂₄O₂. Ber. C 73.58, H 11.32. Gef. C 73.90, H 11.29.

Auch die Diacetylverbindung, die im Hochvakuum unzersetzt destilliert, zeigt keinen ganz scharfen Schmp. (um 80°) (C₁₇H₂₈O₄. Ber. C 68.92, H 9.46. Gef. C 69.14, H 9.22).

Bei der Einwirkung der berechneten Menge Chromsäure in Eisessig die man am besten erst einen Tag bei 0° und dann kurze Zeit bei 50° vornimmt, wird das dem Oxykörper entsprechende Diketon erhalten. Es wird nach der Ausfällung mit Wasser in wenig Äther aufgenommen, mit Bisulfit geschüttelt, aus der festen Bisulfitverbindung regeneriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Blättchen vom Schmp. 94—95°.

0.2115 g Sbst.: 0.5796 g CO₂, 0.1847 g H₂O.

C₁₈H₂₀O₂. Ber. C 75.00, H 9.61. Gef. C 74.76, H 9.77.

Das in Alkohol ziemlich leicht lösliche Oxim schmilzt bei 202—203°, das schwer lösliche Semicarbazon bei 243°. Mit Phenyl-hydrazin verflüssigt sich das Diketon unter Erwärmung und erstarrt bald wieder zu einem gelblichen Krystallbrei. Die für Cyclohexanone charakteristische leichte Umwandlung der Phenyl-hydrzone in hydrierte Carbazol-Derivate tritt auch hier beim kurzen Erwärmen mit verd. H₂SO₄ unter NH₃-Abspaltung und Verflüssigung ein, das entstehende Methylen-bis-tetrahydrocarbazol ist aber amorph (Schmp. 85—95°) und wenig krystallisationsfreudig (C₂₁H₂₈N₂. Ber. N 7.9. Gef. N 7.8).

β, β'-Methylen-di-adipinsäure (IV)

kann außerordentlich rein gefaßt werden, wenn man das Diol (30 g) in 750 ccm konz. heißer HNO₃ portionsweise einträgt, wobei jedesmal eine energische Reaktion unter Entwicklung von Stickoxyden stattfindet, unter Zusatz von etwas Wasser auf dem Wasserbade so weit wie möglich eindampft und über Nacht stehen läßt, wobei Abscheidung eines farblosen Krystallbreies erfolgt. Man saugt scharf auf einer Glasnutsche ab und erhält 14 g (30% d. Th.) eines fast farblosen und bereits fast reinen Präparates (Schmp. um 175°).

⁴) Ebensovienig ließen Proben des nach der Hydrierung zurückgewonnenen Dekalins die Gegenwart von Cyclohexanol durch Behandlung mit Bichromat und Schwefelsäure und Schütteln mit Bisulfit erkennen, während Zusatz kleinster Mengen Hexanol die Bildung der festen Cyclohexanon-Bisulfitverbindung zur Folge hatte.

Durch 1-maliges Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser, wobei die Verluste nur gering sind, steigt der Schmp. auf 185—187°.

0.1150 g Sbst.: 0.2182 g CO₂, 0.0694 g H₂O.

C₁₈H₂₀O₈. Ber. C 51.31, H 6.58. Gef. C 51.74, H 6.65.

Die neue Tetracarbonsäure ist ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Aceton, fast gar nicht in Benzol, Äther, Petroläther und kann auch durch Behandlung mit Aceton-Äther gereinigt werden. Die Ausbeute an dem reinen Produkt sinkt etwas, wenn man mehr als 30 g Diol auf einmal dem Abbau mit HNO₃ unterwirft.

Im Filtrat vom krystallisierten Produkt ist noch Tetracarbonsäure enthalten, aber vermengt mit anderen Produkten des Abbaues, von denen es uns noch nicht gelungen ist, sie mit erträglicher Ausbeute zu trennen; dampft man das mit Wasser verdünnte Öl mehrfach unter Erneuerung des Wassers ein, so bleibt der Rückstand ölig, und verestert man ihn mit HCl + C₂H₅.OH, so erhält man ein in weiten Grenzen (0.3 mm 180—240°) siedendes Ester-Gemisch, das wir nicht scharf in Fraktionen zerlegen konnten.

Der Tetraäthylester der reinen Methylen-di-adipinsäure siedet dagegen völlig konstant und zwar unter 0.1 mm bei 205°. Er erstarrt beim Abkühlen nicht.

0.1155 g Sbst.: 0.2522 g CO₂, 0.0914 g H₂O.

C₂₁H₃₄O₈. Ber. C 60.57, H 8.65. Gef. C 60.50, H 8.85.

β, β'-Methylen-di-tetramethylendiamin (V).

Für den Abbau von Monocarbonsäuren zu primären Aminen ist vor nicht langer Zeit von der Knoll A.-G. und K. F. Schmidt⁶⁾ eine außerordentlich elegante Methode angegeben worden, die in der Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure (in Benzol- oder Chloroform-Lösung) auf die Lösung der organischen Säure in konz. H₂SO₄ beruht. Sie besteht in der Spaltung von N₃H unter dem Einfluß von H₂SO₄ in N₂ und den Imin-Rest HN<, dessen Anlagerung an das Carbonyl der Säure (R.C(OH)₂.N<), Austritt von Wasser (R.C(:O).N<), Umlagerung in O:C:N.R und Hydrolyse in CO₂ + H₂N.R und spielt sich so schnell und glatt ab, daß sie vor dem Hofmannschen und Curtiusschen Abbau der Säure-amide und Hydrazide bei weitem den Vorzug verdient. Wir haben sie in den letzten Jahren im hiesigen Institut im größten Umfang im Gebiete der Naphthensäuren angewandt⁶⁾ und gelegentlich auch mit sehr gutem Erfolg auf Dicarbonsäuren übertragen⁷⁾. Sie läßt sich auch, wie wir uns überzeugten, auf die vierbasische Methylen-di-adipinsäure anwenden.

Man löst die Säure zu diesem Zweck in der 4-fachen Menge konz. H₂SO₄ und läßt unter Rühren etwa 4.5—5 Mol. N₃H in 10-proz. CHCl₃-Lösung bei 30° zutropfen. Man arbeitet in einem — wegen der sehr giftigen Eigenschaften der Stickstoffwasserstoffsäure — gut abgedichteten Kolben; das Ableitungsröhr führt durch eine Waschflasche, die als Blasenähler (für den entbundenen Stickstoff) dient.

Die Reaktion setzt sofort beim Zutropfen ein und wird so geregelt, daß die Gasentwicklung keine zu stürmische ist. Nachdem alles zugetropft ist, wird noch kurze Zeit, bis kein Gas mehr entwickelt wird, geführt, auf Eis

⁶⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 500 435.

⁶⁾ vergl. J. v. Braun, Ztschr. angew. Chem. 44, 661 [1931].

⁷⁾ vergl. z. B. die voranstehende Abhandlung.

gegossen und das Chloroform mit Wasserdampf abgeblasen. Um aus der zurückbleibenden, klaren, sauren Lösung die Base zu erfassen, machten wir alkalisch, schüttelten mit etwas überschüssigem Benzoylchlorid durch, gossen die Flüssigkeit von dem etwas klebrigen Bodenkörper ab, versetzten mit Holzgeist und etwas Alkali und erwärmten gelinde auf dem Wasserbade, wobei die Tetrabenzoylverbindung als feines, weißes Pulver zurückblieb. Nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus Methanol, worin sich die Verbindung nur wenig löst, schmolz sie bei 225° und war rein. Die Ausbeute ist etwas schwankend (30–40%).

0.1242 g Sbst.: 0.3418 g CO_2 , 0.0722 g H_2O . — 0.1057 g Sbst.: 8.6 ccm N (19° , 746 mm).

$\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. C 73.51, H 6.22, N 9.27. Gef. C 73.34, H 6.52, N 9.34.

Die Reindarstellung der Base selber hat uns Schwierigkeiten bereitet, die wir noch nicht ganz überwunden haben. Verseift man die Benzoylverbindung mit konz. HCl bei 130° , äthert die Benzoesäure aus und dampft die fast farblose salzsaure Lösung ein, so erhält man ein dickköliges Chlorhydrat, das mit Äther aus Alkohol in farblosen, festen Flocken gefällt wird, aber ungem. hygroscopisch ist. Beim Übergießen mit höchst konzentrierter Lauge und Destillieren im Hochvakuum gelingt es nur einen Teil der Base zu verflüchtigen (Sdp._{0.2} um 180°): das meiste scheint sich zu zersetzen. Das Übergegangene stellt nach dem Trocknen über Na ein dickes, in Wasser nicht leicht, in Äther kaum lösliches Öl dar, das zwar noch nicht ganz analysenrein war, aber mit Benzoylchlorid die reine Verbindung vom Schmp. 226° zurücklieferte. Wir haben uns fürs erste begnügt, das Öl mit Alkali und Dimethylsulfat zu behandeln, mit JK das feste, sehr hygroscopische quartäre Jodid auszufällen, es mit Alkohol von anorganischen Begleitern zu befreien, die Lösung einzudampfen und das Jod mit AgCl durch Chlor zu ersetzen. Auch das Chlorid ist wenig krystallisationsfreudig, liefert aber ein wohlcharakterisiertes, in Wasser unlösliches, orange gefärbtes Platinsalz vom Schmp. $270\text{--}272^{\circ}$ ($\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Cl}_{12}\text{Pt}$. Ber. Pt 33.16. Gef. Pt 32.95).

Methylen-bis-keto-pentamethylen-carbonsäure-ester (VI).

Der Methylen-di-adipinsäure-ester setzt sich — ganz wie Adipinsäure-ester⁸⁾ — mit Natrium-Draht und ein paar Tropfen Alkohol recht glatt um, wenn man auf 1 Mol. Ester 4 Atome Na verwendet, unter Umrühren erst 30 Min. auf 100° und dann 5 Min. auf 120° erwärmt⁹⁾. Die braune gepulverte Masse liefert beim Eintragen in verd. H_2SO_4 ein braunes Öl, das in Äther aufgenommen und erst mit Soda, dann mit NaOH ausgezogen wird. Aus der NaOH-Lösung schied H_2SO_4 den in der Überschrift genannten Ester als braunes, nicht destillierbares Öl ab, das die charakteristische FeCl_3 -Reaktion zeigte. Die Ausbeute beträgt 70% und wird sehr viel geringer, wenn man die Kondensation nach Bouveault mit Natrium-amid durchführt.

β , β' -Methylen-di-cyclopentanon (VII)

entsteht aus VI mit Leichtigkeit beim Kochen mit 2-n. H_2SO_4 . Man zieht die klare, gelblich gefärbte Flüssigkeit 6–8-mal mit Äther aus und erhält beim

⁸⁾ Dieckmann, A. 317, 51 [1901].

⁹⁾ Die für den Adipinsäure-ester optimale Temperatur von 140° erweist sich hier zu hoch.

Abäthern mit etwas über 70% Ausbeute ein langsam erstarrendes Öl, das man an Semicarbazid bindet. Das sich fest abscheidende, in Alkohol-sehr schwer lösliche Semicarbazon des Methylen-di-cyclopentanons wird mit etwas Alkohol gewaschen, getrocknet (Schmp. 255°) und durch Erwärmen mit 10-proz. Oxalsäure bis zur Bildung einer klaren Lösung zerlegt. Man äthert mehrere Male aus, konzentriert stark den Äther-Auszug und versetzt unter Abkühlung mit Gasolin, wobei sich das Diketon als weiße Krystallmasse abscheidet, die bei 63–64° schmilzt.

4.145 mg Stbst.: 11.10 mg CO₂, 3.36 mg H₂O.

C₁₁H₁₆O₂. Ber. C 73.33, H 8.88. Gef. C 73.03, H 9.07.

Das reine Diketon, das sich beim Destillieren auch im Hochvakuum (Sdp._{0,2} 150–160°) etwas zersetzt, liefert mit Semicarbazid ein Semicarbazon von gegenüber dem Rohprodukt ein wenig höherem Schmp. (258°).

1.1-Bis-[*p*-oxy-cyclohexyl]-äthan (IX),

das sich aus dem Acetaldehyd-Phenol-Kondensationsprodukt leicht gewinnen läßt¹⁰⁾, liefert, wenn man es in der oben beschriebenen Weise mit Salpetersäure oxydiert und die Flüssigkeit eindampft, eine sirupöse Masse, aus der sich im Gegensatz zu II nichts Krystallisiertes isolieren läßt. Verestert man, so resultiert ein unter 0.3 mm bei 210–225° siedendes Öl, von dem sowohl der niedriger (I) (bis 220°) wie der höher (II) (220–225°) siedende Teil die Zusammensetzung nicht des Di-adipinsäure-esters (CH₃.CH[CH(CH₂.CO₂C₂H₅).CH₂.CH₂.CO₂C₂H₅]₂ = C₂₂H₃₈O₈), sondern annähernd des D-glutarsäure-esters, (CH₃.CH[CH(CH₂.CO₂C₂H₅).CH₂.CO₂C₂H₅]₂ = C₂₀H₃₄O₈) besitzen (C₂₂H₃₈O₈. Ber. C 61.40, H 8.51. — C₂₀H₃₄O₈. Ber. C 59.70, H 8.45. — Gef. I C 60.30, H 8.80, II C 60.55, H 8.72). Aus beiden ist durch Verseifung nichts Einheitliches, Krystallisiertes zu fassen.

Auch das dem Diol IX entsprechende Diketon¹⁰⁾ vom Schmp. 56° konnte mit der berechneten Menge KMnO₄ bei 0° — im Gegensatz z. B. zum kürzlich beschriebenen¹¹⁾ γ -Phenyl-cyclohexanon — nur unter Verlust von Kohlenstoff oxydiert werden: die ölige, in der üblichen Weise isolierte Säure lieferte einen mit dem oben beschriebenen identischen Äthylester (Sdp._{0,3} 205–215°. Gef. C 60.56, H 8.51), dessen Verseifung zu einer Säure mit dem Mol.-Gew. 408 führte.

Phenyl-bis-[*p*-oxy-cyclohexyl]-methan (X)¹²⁾.

p,p'-Dioxy-triphenyl-methan, C₆H₅.CH(C₆H₄.OH)₂, nimmt bei 220–230° mit großer Leichtigkeit Wasserstoff (12 Atome) auf, ohne daß auch hier — ähnlich wie beim phenyl-freien Diphenol — eine Zersplitterung des Moleküls in kleinere Stücke erfolgt. Man nimmt den zähen Autoklaven-Inhalt in Äther auf, filtriert vom Nickel und destilliert im Hochvakuum, wobei man unter 0.1 mm einen ganz kleinen Vorlauf bis 220° und die Hauptmenge bis gegen 240° erhält. Der Rückstand ist ganz unbedeutend. Beim

¹⁰⁾ vergl. A. 472, 77 [1929].

¹¹⁾ J. v. Braun u. K. Weißbach, B. 64, 1785 [1931].

¹²⁾ Bearbeitet von G. Manz.

nochmaligen Fraktionieren geht das meiste als farbloses, dickes, zu einem Glas erstarrendes Öl bei 225–230° über.

0.1266 g Subst.: 0.3664 g CO₂, 0.1190 g H₂O.

C₁₉H₁₈O₂. Ber. C 79.17, H 9.72. Gef. C 78.95, H 10.52.

Beim Versetzen des Diols mit berechneter Menge CrO₃ in Eisessig, kurzes Stehen bei 0° und langsames Anwärmen auf 50°, tritt reine Grünfärbung auf. Wasser fällt ein Öl, das nach Aufnehmen in Äther und Abäthern als Glas zurückbleibt, beim Zerreiben mit wenig eiskaltem Äther sich aber in eine schöne Krystallmasse vom Schmp. 125° verwandelt.

0.1198 g Subst.: 0.3526 g CO₂, 0.0934 g H₂O.

C₁₉H₂₄O₂. Ber. C 80.28, H 8.45. Gef. C 80.29, H 8.72.

Das dem Diol X entsprechende Diketon, das sich auch ohne Zersetzung destillieren läßt (Sdp._{0.5} 210–220), liefert in wäßrig-alkoholischer Lösung ein momentan ausfallendes, in Alkohol schwer lösliches Semicarbazon vom Schmp. 195–197°; das Oxim erwies sich dickkölig und war nicht krystallisierbar.

Die Oxydation sowohl von X mit HNO₃ als auch vom Diketon mit KMnO₄ lieferte ölige Säuren, die keinen einheitlichen Eindruck machten. Beim Verestern des KMnO₄-Oxydationsproduktes resultierte ein in ziemlich weiten Grenzen siedendes Öl, dessen bei 235–243° (0.2 mm) siedender Hauptteil der Analyse nach im wesentlichen dem Abbau der beiden hydrierten Ringe bis zur Bernsteinsäure-Stufe entsprach (C₃₂H₃₂O₈. Ber. C 63.30, H 7.34. Gef. C 63.80, H 8.05).

1.1-Bis-[*p*-oxy-cyclohexyl]-cyclohexan (XI).

Das aus Cyclohexanon und Phenol erhaltliche 1.1-Di-[*p*-oxyphenyl]-cyclohexan ist seinerzeit¹³⁾ mit Ni + H₂ nur halbseitig in einem der beiden aromatischen Kerne hydriert worden. Man kann die Hydrierung leicht doppelseitig durchführen, wenn man mit dem Wasserstoff-Druck von ca. 30 Atm., die damals angewandt worden sind, auf über 200 Atm. geht: bei 240° nehmen 200 g Substanz (in der doppelten Menge Dekalin gelöst) in knapp 1/2 Stde. etwas mehr als 12 Atome H auf, und die Reduktion kommt zum Stillstand. Beim Fraktionieren des in Alkohol aufgenommenen und von Nickel filtrierten Autoklaven-Inhalts gehen bis 150° unter 15 mm Alkohol, Dekalin und das durch Spaltung und Hydrierung entstandene Cyclohexanol über; es folgt dann, wenn man den Druck auf 0.3 mm erniedrigt, bei 110° bis etwa 150° das neben Cyclohexanol gebildete Cyclohexyl-cyclohexanol, und dann destilliert bei 210–235° in 65% Ausbeute ein dickes, zu einem Glas erstarrendes Öl, das aus XI und dem früher beschriebenen Phenol-Alkohol besteht. Zur Trennung löst man heiß in Alkohol und gießt in wäßrige Lauge, wobei 1/3 in Lösung geht und 2/3 (Verbindung XI) als weiße, amorphe Masse ungelöst bleiben. Sie läßt sich gut aus Essigester umkrystallisieren, aus dem sie in Form eines feinen Krystallbreies herauskommt. Der Schmp.

¹³⁾ Der etwas zu hohe Wasserstoff-Wert, den wir bei etlichen Darstellungen immer wieder fanden, weist darauf hin, daß in geringem Umfang auch der OH-freie Benzolkern vom H angegriffen wird.

¹⁴⁾ A. 472, 58 [1929].

ist gedehnt (165—170°) und ändert sich beim Umkrystallisieren nicht: es liegt zweifellos ein Gemisch raumisomerer Formen vor.

0.1076 g Sbst.: 0.3055 g CO₂, 0.1083 g H₂O.

C₁₆H₂₂O₉. Ber. C 77.14, H 11.42. Gef. C 77.45, H 11.26.

Beim Acetylieren wird eine dickölige Acetylverbindung gebildet, die auch bei längerem Abkühlen nicht erstarrt, sich aber unter 0.1 mm bei ca. 200° überdestillieren läßt.

0.1106 g Sbst.: 0.2940 g CO₂, 0.0985 g H₂O.

C₂₂H₃₀O₇. Ber. C 72.52, H 9.88. Gef. C 72.52, H 9.96.

Die erst vorsichtig in der Kälte, dann bei 50° durchgeführte Chromsäure-Eisessig-Oxydation von XI liefert das entsprechende Diketon in fester Form. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 166°.

0.1152 g Sbst.: 0.3308 g CO₂, 0.1040 g H₂O.

C₁₈H₂₆O₂. Ber. C 78.25, C 10.14. Gef. C 78.32, H 10.10.

Das schwer in Alkohol lösliche Semicarbazon zeigt den Schmp. 239°; das ebenfalls feste, gut aus Alkohol umkrystallisierbare Oxim schmilzt bei 196°.

Auch in dieser Reihe war es nicht möglich, durch oxydative Sprengung der O-haltigen Cyclohexan-Ringe zu einer Di-adipinsäure zu gelangen, vielmehr ging auch hier der Abbau weiter; aus XI entstand mit HNO₃ eine ölige Säure, deren unter 1 mm um 250° siedender Äthylester (dickes, zähes Öl) sich noch C-ärmer erwies als es der Glutarsäure-Stufe (C₂₄H₄₀O₈) entspricht (Ber. C 63.15, H 8.77. Gef. C 61.78, H 7.95).

**429. T. B. Johnson, Oskar Baudisch und Alfred Hoffmann:
Über die Bildung von Diazo-uracil-anhydrid aus Amino-uracil
(Vorläufige Mitteil.; ein Beitrag zur Pyrimidin-Forschung, aus dem
Sterling Chemistry Laboratory).**

[Aus d. Chem. Institut d. Yale Universität, New Haven, Conn., U. S. A.]

(Eingegangen am 7. September 1931.)

Durch die von Davidson und Baudisch¹⁾ beschriebene Synthese von Uracil aus Harnstoff und Äpfelsäure ist dieses früher nur schwer in größeren Mengen darstellbare Pyrimidin sehr leicht zugänglich geworden. Aus Uracil gewinnt man nach der Methode von Johnson und Matsuo²⁾ über das Nitro-uracil in sehr guter Ausbeute das Amino-uracil I, eine Verbindung, mit welcher wir uns seit längerer Zeit beschäftigt haben. Es weist z. B. in gewisser Hinsicht Ähnlichkeit mit Anilin auf; die Aminogruppe ist sehr leicht oxydabel und ebenfalls diazotierbar, was bereits Angeli³⁾ gezeigt hat.

Diazo-uracil, C₄H₄O₃N₄, wurde zuerst von Behrend und Ernert⁴⁾ beschrieben, die es aus Diazo-uracil-carbonsäure erhielten. Angeli stellte es aus Amino-uracil durch Diazotieren dar. Sowohl Behrend als auch Angeli beschrieben es als rotes Diazo-uracil-hydrat der Struktur II. Unsere

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 48, 2379 [1926].

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 41, 1784 [1919].

³⁾ Gazz. chim. Ital. [2] 24, 368 [1894].

⁴⁾ A. 258, 358 [1890].