

Filtrate erhält man bei starkem Einengen schlecht ausgebildete Blättchen, wahrscheinlich ein Gemisch von I (viel) mit Isomeren (wenig), das auch durch Umlösen aus mit 30% Alkohol versetzter 4-proz. Natronlauge nicht krystallisations-freudiger wird. Zers.-Pkt. etwa 250°.

4.580 mg Sbst.: 13.813 mg CO₂, 1.920 mg H₂O.

C₂₄H₁₈O₂N. Ber. C 82.5, H 4.33. Gef. C 82.3, H 4.69.

Für das Vorliegen eines Isomeren-Gemisches spricht auch die geringe Ausbeute an Morphanthridon (s. u.).

6.7-Benz-5.10-phenylen-morphanthridon (II, R = H).

1.5 g Benzoyl-allochrysoketon-oxim werden mit 18 g ZnCl₂ unter den gleichen Bedingungen wie für das *m*-Xyloyl-oxim angegeben (s. o.) verschmolzen usf. Aus Benzol braunrote Nadeln. Ausbeute nur 17% d. Th. Schmp. 227—228°. Die benzolische Mutterlauge enthält, neben Morphanthridon, rückgebildetes Benzoyl-allochrysoketon. Benz-phenylen-morphanthridon zeigt die gleichen Eigenschaften wie das 1.3-Dimethyl-Derivat.

4.248 mg Sbst.: 13.495 mg CO₂, 1.585 mg H₂O. — 2.906 mg Sbst.: 0.114 ccm N (19.7°, 743 mm).

C₂₄H₁₈ON. Ber. C 87.0, H 3.96, N 4.23.

Gef. „ 86.6, „ 4.18, „ 4.47.

216. Erich Lehmann und Werner Paasche: Über die Δ³-Tetrahydro-*p*-toluylsäure.

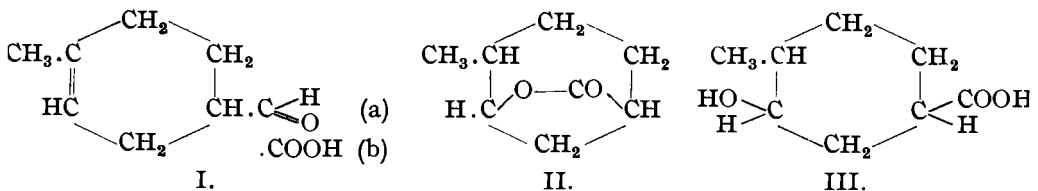
[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Abteil. d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 6. Mai 1935.)

Im Zuge ihrer Dien-Synthesen haben Diels und Alder¹⁾ die Kondensation von Acrolein mit Isopren beschrieben und in ihre theoretischen Darlegungen die Möglichkeit einbezogen, daß auch Acrylsäure und Isopren sich miteinander kondensieren lassen müßten, ohne jedoch in diesem Falle Darstellungs-Verfahren und Eigenschaften des Kondensationsproduktes anzugeben. Bei beiden Kondensationen ist ferner ungeklärt, ob sie im Sinne der Bildung von *m*- oder *p*-Derivaten des Tetrahydro-benzols verlaufen. Da uns diese Verbindungen in bezug auf ihre Verwendbarkeit zum Aufbau hydrierter Naphthalin-Derivate mit winkelständiger Methylgruppe interessierten, waren wir genötigt, zunächst ihre Konstitution zu bestimmen.

Es ergab sich, daß in beiden Fällen *p*-Kondensation eingetreten war, denn der aus Isopren und Acrolein entstehende Aldehyd ließ sich zu einer Säure oxydieren, die mit der aus Isopren und Acrylsäure sich bildenden identisch und zu *p*-Toluylsäure dehydrierbar war. Es handelt sich bei den Kondensationsprodukten also um den Δ³-Tetrahydro-*p*-toluylaldehyd (Ia) und die zugehörige Carbonsäure (Ib). Diese wird durch ihren Äthylester, ihr Chlorid und ihr Amid näher gekennzeichnet. Bei der Kondensation von Isopren mit Acrylsäure entsteht als Nebenprodukt in kleiner Menge ein mit der Säure Ib isomeres Lacton. Es läßt sich zur

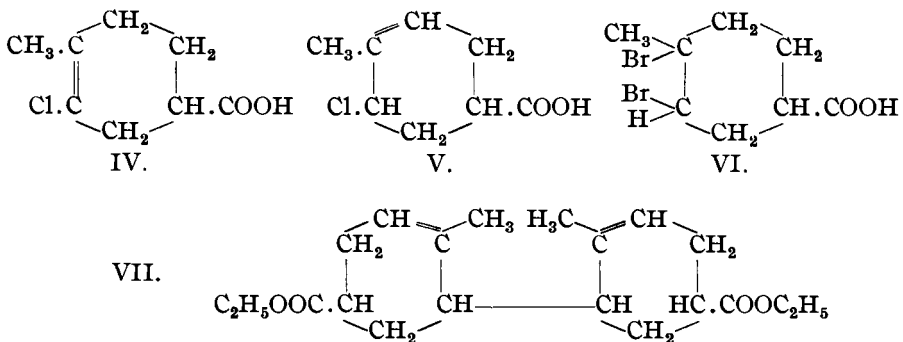
¹⁾ A. 460, 105 [1928], 470, 87 [1929].

entsprechenden Oxy-säure, die eine 3(4)-Methyl-4(3)-oxy-cyclohexan-1-carbonsäure ist, aufspalten. Die Formelbilder II und III geben,



abgesehen von den Stereoisomeren, nur eine von je vier Struktur-Möglichkeiten wieder.

Als ungesättigte Verbindung addiert die Δ^3 -Tetrahydro-*p*-toluylsäure Halogen. Die Addition von Chlor ist mit einer alsbald einsetzenden Chlorwasserstoff-Entwicklung verbunden, so daß sich die 3-Chlor- $\Delta^{3(4)}$ -tetrahydro-*p*-toluylsäure (IV oder V) bildet. Die Addition von Brom führte zur 3.4-Dibrom-hexahydro-*p*-toluylsäure (VI), von der auch ihr Methyl- und Äthylester hergestellt wurden. Bei dem Versuch, in dem Äthylester die Bromatome durch Essigesterreste zu ersetzen, entsteht der 2.2'-Dimethyl- $\Delta^{1.1'(2.2')}$ -oktahydro-diphenyl-5.5'-dicarbon-säure-ester, der zu der zugehörigen Säure verseift wird. Das Formelbild VII gibt die eine der beiden Struktur-Möglichkeiten wieder.



Beschreibung der Versuche.

Δ^3 -Tetrahydro-*p*-toluylsäure (Ib).

1) Darstellung aus dem Aldehyd (Ia): a) 10 g Δ^3 -Tetrahydro-*p*-toluylaldehyd werden in Eisessig gelöst und unter Eis-Kühlung tropfenweise mit einer Lösung von 5.4 g Chromsäure-anhydrid in Eisessig versetzt. Nach 2-stdg. Stehen bei 15—20° wird der Eisessig im Vakuum auf dem Wasserbade abdestilliert, der grüne Rückstand mit verd. Salzsäure digeriert und ausgeäthert. Der getrocknete Äther-Auszug hinterläßt nach dem Abdestillieren ein Öl, das unter 15 mm Druck zwischen 140° und 145° siedet und beim Erkalten sogleich krystallisiert. Die Säure wird aus Petroläther, der etwa 10% Äther enthält, umgelöst. Schmp. 99°. Ausbeute: 4 g. — b) Aus 17 g Silbernitrat gefälltes, gut gewaschenes Silberoxyd wird in 50-proz. Alkohol suspendiert und 3 g des Aldehyds, in Alkohol gelöst,

hinzugegeben. Man schüttelt die Suspension einige Zeit und läßt über Nacht stehen. Dann saugt man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Alkohol nach und setzt die Säure mit verd. Schwefelsäure in Freiheit. Man nimmt sie in Äther auf und reinigt sie wie oben. Ausbeute: 1.2 g.

2) Darstellung aus Isopren und Acrylsäure: 50 g Isopren und 53 g durch Ausfrieren gereinigte Acrylsäure werden im Autoklaven auf 110° Ölbad-Temperatur erhitzt. Die 80° betragende Innentemperatur steigt plötzlich auf 120°, der bei 4 Atm. stehende Druck nimmt fast ruckartig um 2 Atm. zu, sinkt aber rasch wieder ab. Man hält bei 110°, bis der Überdruck fast verschwunden ist, und läßt erkalten. Das halb feste Reaktionsprodukt wird bei 15 mm Druck destilliert. Sdp. 130—140°. Das krystallisierende Destillat wird zur weiteren Reinigung in Soda gelöst, die dabei bestehen bleibende Trübung, die aus dem Lacton besteht, durch mehrmaliges Ausäthern entfernt, und die Sodalösung wieder angesäuert. Man nimmt in Äther auf, destilliert den Verdampfungs-Rückstand nochmals im Vakuum (Sdp. 135 bis 140°) und krystallisiert aus Petroläther und 10% Äther-Zusatz um. Ausbeute 80%. Der Misch-Schmp. mit der durch Oxydation des Aldehyds erhaltenen Säure zeigt keine Depression.

Äthylester: 10 g der Säure werden in 30 ccm Alkohol gelöst und mit 20 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Nach mehrstdg. Stehen wird auf Eiswasser gegossen und ausgeäthert. Die Äther-Lösung wird mit Soda-Lösung und Wasser durchgeschüttelt und nach dem Trocknen abdestilliert. Der Rückstand siedet unter 12 mm Druck bei 105—108°. Farblose, ester-artig riechende Flüssigkeit. Ausbeute: 8 g.

Säure-chlorid: Aus 14 g Säure und 30 ccm Thionylchlorid in üblicher Weise. Sdp.₄₀ 110—114°, Sdp.₁₉ 90°. Farblose, stechend riechende Flüssigkeit. Ausbeute: 11 g.

Amid: Aus 10 g Säure-chlorid und 20 g reinem, gepulvertem Ammoniumcarbonat durch Erhitzen auf dem Wasserbade. Farblose Nadeln oder Blättchen aus Wasser. Schmp. 182°. Ausbeute: 5.3 g.

5.105 mg Sbst.: 12.890 mg CO₂, 4.250 mg H₂O. — 3.034 mg Sbst.: 0.268 ccm N (23°, 759 mm).

C₈H₁₃ON. Ber. C 69.00, H 9.42, N 10.07.
Gef. „ 68.86, „ 9.31, „ 10.17.

Als Nebenprodukt entsteht das in Wasser unlösliche sekundäre Amid. Farblose, auffallend leichte, glänzende Blättchen aus Äther-Alkohol. Schmp. 203°. Ausbeute: 0.4 g.

4.996 mg Sbst.: 13.440 mg CO₂, 3.960 mg H₂O. — 2.777 mg Sbst.: 0.137 ccm N (22°, 747 mm).

C₁₆H₂₃O₂N. Ber. C 73.51, H 8.87, N 5.36.
Gef. „ 73.37, „ 8.87, „ 5.61.

Lacton der 3(4)-Methyl-4(3)-oxy-cyclohexan-1-carbonsäure (II).

Das nach dem Lösen der Δ³-Tetrahydro-*p*-toluylsäure in Soda durch Ausäthern abgetrennte Lacton krystallisiert nach dem Einengen der Äther-Lösung in farblosen Blättchen aus. Es wird aus Petroläther-Äther umgelöst. Schmp. 69°. Ausbeute: 0.8 g.

5 065 mg Sbst.: 12.720 mg CO₂, 3.870 mg H₂O.
C₈H₁₂O₂. Ber. C 68.57, H 8.62. Gef. C 68.54, H 8.56.

3(4)-Methyl-4(3)-oxy-cyclohexan-1-carbonsäure (III).

0.5 g Lacton werden mit 10 ccm 15-proz. Natronlauge 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Man läßt erkalten und säuert mit konz. Salzsäure an. Die in der Kälte herauskommende Säure wird abgesaugt, die Mutterlauge 10-mal ausgeäthert und die daraus erhaltenen Anteile zusammen mit den abgesaugten aus wenig Wasser umgelöst. Farblose Nadeln. Schmp. 156°. Ausbeute: 0.4 g.

4.869 mg Sbst.: 10.820 mg CO₂, 3.850 mg H₂O.

C₈H₁₄O₃. Ber. C 60.72, H 8.92. Gef. C 60.61, H 8.85.

Dehydrierung der Δ^3 -Tetrahydro-*p*-toluylsäure.

In einem Kölbchen mit langem, angeschmolzenem Steigrohr werden 5 g der Δ^3 -Tetrahydro-*p*-toluylsäure auf 270° erhitzt und im Laufe eines Tages 5.6 g rotes Selen zugegeben. Danach wird noch 1 Tag auf 270—300° gehalten. Der erkaltete Kolben wird zerschlagen, der gut zerkleinerte Schmelzkuchen mit Soda-Lösung digeriert, filtriert und mit Äther ausgeschüttelt. Die ausgeätherte Soda-Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und die ausfallende *p*-Toluylsäure aus Wasser umgelöst. Schmp. 178.5°. Der Misch-Schmp. gibt keine Depression. Ausbeute: 3 g.

3-Chlor- $\Delta^3(4)$ -tetrahydro-*p*-toluylsäure (IV bzw. V).

Zu 4 g Δ^3 -Tetrahydro-*p*-toluylsäure, in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, läßt man unter Eis-Kühlung 2 g Chlor, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff, tropfen. Es tritt nach einiger Zeit Chlorwasserstoff-Entwicklung ein. Nach Absaugen des Lösungsmittels krystallisiert die Chlor-tetrahydro-*p*-toluylsäure aus. Farblose Drusen aus Petroläther. Schmp. 121°. Ausbeute: 1.5 g.

0.0902 g Sbst.: 0.0743 g AgCl. — C₈H₁₁O₂Cl. Ber. Cl 20.34. Gef. Cl 20.38.

3,4-Dibrom-hexahydro-*p*-toluylsäure (VI).

0.4 g Δ^3 -Tetrahydro-*p*-toluylsäure werden in Tetrachlorkohlenstoff unter Eis-Kühlung mit 0.46 g Brom versetzt. Die nach Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibenden Krystalle werden aus Petroläther umgelöst. Farblose Drusen. Schmp. 108°. Ausbeute: 0.2 g.

0.1571 g Sbst.: 0.1966 g AgBr. — C₈H₁₂O₂Br₂. Ber. Br 53.33. Gef. Br 53.25.

Methylester: Aus 8 g Säure mit Diazo-methan 8.2 g Ausbeute. Farblose Flüssigkeit. Sdp.₄ 136—137°.

0.2060 g Sbst.: 0.2453 g AgBr. — C₉H₁₄O₂Br₂. Ber. Br 50.91. Gef. Br 50.67.

Äthylester: Aus 3 g Säure mit Äthylalkohol und Chlorwasserstoff. Ausbeute: 2.5 g. Farblose Flüssigkeit. Sdp._{0,8} 128°.

0.2022 g Sbst.: 0.2344 g AgBr. — C₁₀H₁₆O₂Br₂. Ber. Br 48.59. Gef. Br 49.33.

2,2'-Dimethyl- $\Delta^{1,1(2,2)}$ -oktahydro-diphenyl-5,5'-dicarbonsäure-methylester (VI).

5 g 3,4-Dibrom-hexahydro-*p*-toluylsäure-methylester und 5 g Brom-essigsäure-methylester werden mit Kupfer-Pulver, das aus 20 g Kupfersulfat mit Zinkstaub gefällt worden ist, 4 Stdn. unter Rückfluß im Ölbad auf 180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Benzol extrahiert

und nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum destilliert. Sdp._{1.5} 164—165°. Farbloses Öl.

Säure: Aus dem Ester durch Verseifen mit 40-proz. Natronlauge. Farblose Krystalle aus Äther durch Fällen mit Petroläther. Schmp. 227°. Ausbeute: 1.2 g.

3.018 mg Sbst.: 7.660 mg CO₂, 2.159 mg H₂O.

C₁₆H₂₂O₄. Ber. C 69.02, H 7.97. Gef. C 69.23, H 8.00.

Für die liebenswürdige Überlassung des für die Versuche nötigen Isoprens sagen wir der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Elberfeld, auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank.

217. K. v. Auwers und H. Wunderling: Weiteres über die Oxydation des Benzophenon-oxims.

(Eingegangen am 3. Mai 1935.)

In unserer ersten Veröffentlichung¹⁾ über diesen Gegenstand teilten wir mit, daß durch Einwirkung von Ferricyankalium auf Benzophenon-oxim in alkalischer Lösung bei tiefer Temperatur ein blauer Körper entsteht, für den wir die Formeln (C₆H₅)₂C:N.O⁻ oder (C₆H₅)₂C:N:O in Betracht zogen. Daneben entstand eine gelbe Verbindung, die in besserer Ausbeute erhalten wurde, wenn die Oxydation bei 15—20° durchgeführt wurde. Diese zweite Substanz wurde als Diphenylketazin-oxyd erkannt²⁾; dagegen konnte für die Konstitution der ersten kein sicherer Beweis erbracht werden. Auch unsere neueren Versuche haben dies Ziel nicht erreicht. Da wir aber aus äußeren Gründen die Arbeit abbrechen mußten und nicht in der Lage sein werden, sie wieder aufzunehmen, soll im folgenden über die neuen Beobachtungen kurz berichtet werden.

Zunächst bemühte man sich, die oxydierende Wirkung der blauen Substanz quantitativ zu bestimmen. Zu diesem Zweck versetzte man frisch bereitete, ätherische Lösungen des Oxydationsproduktes mit angesäuerter Jodkalium-Lösung und titrierte das frei gemachte Jod mit Natriumthiosulfat. Die so erhaltenen Werte schwankten zwischen 45% und 57% der Menge, die sich berechnet, wenn die fragliche Substanz ein Atom Sauerstoff abgibt und dadurch 2 Mol. Jodwasserstoff oxydiert. Der große Fehlbetrag kann z. T. dadurch bedingt sein, daß das ursprüngliche Oxim nicht vollständig oxydiert wurde. Der Hauptgrund wird jedoch sein, daß das Oxydationsprodukt sich sofort zu zersetzen beginnt, und dieser Prozeß je nach den äußeren Umständen verschieden rasch fortschreitet. Auch wurde mehrfach festgestellt, daß eine Lösung, die nach beendeter Titration einige Stunden gestanden hatte, auf Zusatz angesäuerter Jodkalium-Lösung von neuem Jod frei machte. Dies konnte sich mehrfach wiederholen.

Versuche, Anlagerungsprodukte, z. B. mit Triphenylmethyl, Diazomethan, Stickoxyd, Stickstoffdioxyd usw., zu gewinnen, gelangen nicht, vielmehr bildeten sich, soweit überhaupt eine Umsetzung eintrat, andere Produkte.

¹⁾ B. 66, 538 [1933].

²⁾ B. 67, 497 [1934].