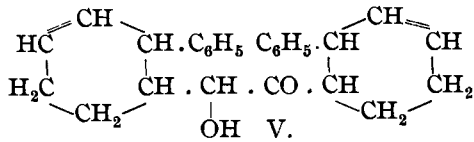
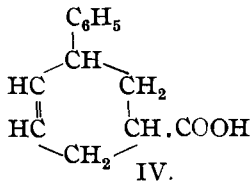
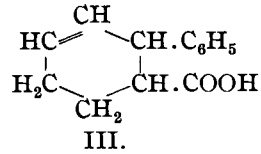
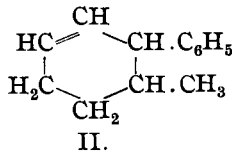
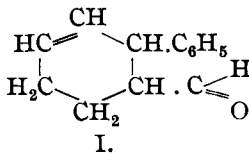


spaltung von Wasserstoff aus Acetaldehyd unter Bildung von Keten statt, sondern eine Zersetzung in CO und CH<sub>4</sub>. — 4) Das wasser-freie Äthylacetat zersetzt sich an ZnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Katalysator bei 400° nach dem Schema von Sabatier, d. h. unter Bildung von Aceton, Äthanol, Äthylen und CO<sub>2</sub>. Wasser-freier Alkohol gibt ebenfalls Aceton nach diesem Schema, nämlich durch Zersetzung des sich bildenden Äthylacetats. Dies ist die Erklärung für die Bildung von CO<sub>2</sub> aus wasser-freiem Äthanol oder Aldehyd an Kontaktstoffen. Wäßriges Äthylacetat liefert bei 450° ebenfalls Aceton, der Vorgang verläuft in diesem Falle jedoch nach einem anderen, von uns beschriebenen Schema unter Verseifung des Esters.

### 232. Erich Lehmann und Werner Paasche: Neue Dien-Synthesen.

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Abteil. d. Universität Berlin.]  
(Eingegangen am 23. Mai 1935.)

Die nachstehend beschriebenen Dien-Synthesen wurden in der Absicht durchgeführt, aus den erhaltenen Addukten hydrierte Phenanthrene aufzubauen. Zu diesem Zweck setzten wir  $\alpha$ -Phenyl-butadien mit Acrolein um und gelangten erwartungsgemäß zu dem bisher unbekanntem 2-Phenyl- $\Delta^3$ -tetrahydro-benzaldehyd (I), dessen Struktur durch

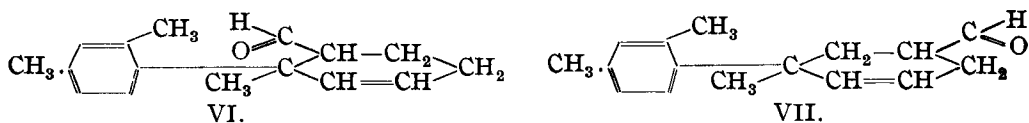


Reduktion zum 2-Phenyl- $\Delta^3$ -tetrahydro-toluol (II), Dehydrierung zum *o*-Phenyl-toluol und Oxydation zur *o*-Phenyl-benzoesäure bewiesen wurde.

Der 2-Phenyl- $\Delta^3$ -tetrahydro-benzaldehyd ließ sich zu der zugehörigen Carbonsäure (III) oxydieren. Dieselbe Säure hofften wir unmittelbar durch Kondensation von Phenyl-butadien mit Acrylsäure zu erhalten. Es entstand jedoch eine von ihr verschiedene Säure, die daher nur die 3-Phenyl- $\Delta^4$ -tetrahydro-benzoesäure (IV) sein kann.

Durch Addition von Cyanwasserstoff an den 2-Phenyl- $\Delta^3$ -tetrahydro-benzaldehyd gedachten wir zu der um ein Kohlenstoffatom reicheren Oxy-säure und von dieser zu einem Phenanthren-Derivat zu gelangen. Doch schlugen bisher alle dahin zielenden Versuche fehl. Als einzige gesicherte Verbindung konnte das Acyloin (V), das ein 2,2'-Diphenyl- $\Delta^{3,3'}$ -oktahydro-benzoin ist, isoliert werden. Daher versuchten wir, den 2-Methyl-

2-[2'.4'-dimethyl-phenyl]- $\Delta^3$ -tetrahydro-benzaldehyd (VI), den wir durch Addition von Acrolein an 1-Methyl-1-[2'.4'-dimethyl-phenyl]-



butadien bereiteten, zu dem entsprechenden Phenanthren-Derivat mit winkel-ständiger Methylgruppe zu kondensieren. Dies war bisher nicht durchführbar. Die Ursache für dieses Mißlingen liegt wahrscheinlich darin, daß Xylylrest und Aldehydgruppe in *trans*-Stellung zueinander angeordnet sind. Es wäre aber auch möglich, daß die Dien-Synthese in diesem Falle zu dem isomeren Aldehyd VII geführt hat. Dies ist zwar aus Analogie-Gründen weniger wahrscheinlich, doch vor Durchführung des Konstitutions-Beweises für den Aldehyd (VI), der bereits in Angriff genommen ist, nicht zu entscheiden.

Da noch andere Versuche zum Aufbau partiell hydrierter Phenanthrene im Gange sind, bitten wir, uns dieses Gebiet zur Weiterbearbeitung zu überlassen.

### Beschreibung der Versuche.

#### 2-Phenyl- $\Delta^3$ -tetrahydro-benzaldehyd (I).

25 g  $\alpha$ -Phenyl-butadien und 11 g Acrolein werden 1 Stde. im Rohr auf 100° erhitzt. Das Produkt wird mit Äther herausgespült und das nach dem Trocknen und Abdstillieren der Äther-Lösung zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert: Sdp.<sub>12</sub> 140—150°. Zur weiteren Reinigung stellt man die Bisulfit-Verbindung her. Diese wird abgesaugt, erst mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und in Wasser gelöst. Die Lösung wird mehrmals mit Äther durchgeschüttelt, der Aldehyd mit Soda in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung hinterläßt nach dem Trocknen und Abdampfen ein farbloses Öl, das nochmals destilliert wird: Sdp.<sub>12</sub> 144°. Ausbeute 40%.

4.524 mg Stbst.: 13.875 mg CO<sub>2</sub>, 3.082 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 83.83, H 7.58. Gef. C 83.64, H 7.62.

Bisulfit-Verbindung. Farblose, fettig glänzende Blättchen aus wäßrigem Alkohol.

0.1554 g Stbst.: 0.1277 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>SnA. Ber. S 11.03. Gef. S 11.29.

#### 2-Phenyl- $\Delta^3$ -tetrahydro-toluol (II).

2.5 g 2-Phenyl- $\Delta^3$ -tetrahydro-benzaldehyd werden mit 10 g amalgamiertem Zink und 30 ccm Salzsäure (1:1) 5 Stdn. reduziert. Allstündlich füllt man 3 ccm konz. Salzsäure nach. Dann wird der Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat ausgeäthert und der Äther nach dem Trocknen abgedampft. Es hinterbleibt ein farbloses Öl, das im Vakuum destilliert wird: Sdp.<sub>12</sub> 110—113°. Ausbeute 1.5 g.

0.1222 g Stbst.: 0.4043 g CO<sub>2</sub>, 0.1038 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 90.63, H 9.37. Gef. C 90.23, H 9.50.

Dehydrierung: 5.5 g 2-Phenyl- $\Delta^3$ -tetrahydro-benzaldehyd werden mit 4.7 g rotem Selen, das im Laufe eines Tages in kleinen Anteilen zugegeben wird, auf 270—300° erhitzt. Man hält noch 1 Tag lang bei dieser Temperatur, dann läßt man erkalten und extrahiert den zerkleinerten Selenkuchen mit Äther. Dieser hinterläßt nach dem Abdampfen ein gelbes Öl, dessen Siedepunkt (255—258°) mit dem in der Literatur<sup>1)</sup> für *o*-Phenyltoluol verzeichneten übereinstimmt. Ausbeute 2 g.

Zur Sicherheit wurde der erhaltene Kohlenwasserstoff zur *o*-Phenyl-benzoesäure (Schmp. 112.5°) oxydiert und diese in Fluorenon übergeführt.

### 2-Phenyl- $\Delta^3$ -tetrahydro-benzoesäure (III).

Zu 5.6 g 2-Phenyl- $\Delta^3$ -tetrahydro-benzaldehyd in 25 ccm Eisessig gibt man unter Erwärmen auf dem Wasserbade 2 g in Eisessig gelöstes Chromsäure-anhydrid. Man erhitzt bis zur Grünfärbung, destilliert den Eisessig im Vakuum ab, kocht den Rückstand mehrmals mit Sodalösung aus und filtriert jedesmal. Das Filtrat wird mehrmals ausgeäthert und dann angesäuert. Dabei fällt die Säure in farblosen Krystallen aus. Sie werden aus Äther-Petroläther umgelöst: Schmp. 105°. Ausbeute 3.5 g.

4.851 mg Sbst.: 13.705 mg CO<sub>2</sub>, 3.110 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 77.18, H 6.98. Gef. C 77.05, H 7.17.

### 3-Phenyl- $\Delta^4$ -tetrahydro-benzoesäure (IV).

5 g  $\alpha$ -Phenyl-butadien werden mit 3.5 g Acrylsäure im Rohr 5 Stdn. auf 100° erhitzt. Das Produkt wird in 10-proz. Natronlauge gelöst, die Lösung zur Beseitigung nicht-saurer Anteile mehrmals ausgeäthert und dann filtriert. Nachdem man die alkalische Lösung zur Vertreibung des darin gelösten Äthers auf dem Wasserbade erwärmt und wieder abgekühlt hat, säuert man mit Salzsäure an. Darauf scheidet sich die Säure in farblosen Krystallen aus. Sie werden aus Äther-Petroläther umgelöst: Schmp. 122°. Ausbeute 6 g. Der Misch-Schmp. mit der 2-Phenyl- $\Delta^3$ -tetrahydro-benzoesäure gibt tiefe Depression.

3.210 mg Sbst.: 9.064 mg CO<sub>2</sub>, 2.090 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 77.18, H 6.98. Gef. C 77.01, H 7.28.

### 2.2'-Diphenyl- $\Delta^{3,3'}$ -oktahydro-benzoin (V).

8 g 2-Phenyl- $\Delta^3$ -tetrahydro-benzaldehyd werden mit 1.7 ccm wasserfreier Blausäure und einer Spur Kaliumcyanid unter Eis-Kühlung versetzt. Nach dem Stehen über Nacht saugt man die ausgeschiedenen, farblosen Krystalle ab und löst sie aus Petroläther um: Schmp. 167°. Ausbeute 3 g.

3.297 mg Sbst.: 10.114 mg CO<sub>2</sub>, 2.253 mg H<sub>2</sub>O. — 12.7 mg Sbst. in 187.1 mg Campher:  $\Delta = 7.5^\circ$ .

C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 83.83, H 7.58, Mol.-Gew. 372.

Gef. „ 83.66, „ 7.65, „ 362.

Auch ohne Zusatz von Kaliumcyanid war keine Cyanhydrin-Bildung zu erreichen, ebensowenig in der Hitze und durch Umsetzung der Bisulfit-Verbindung mit Kaliumcyanid.

<sup>1)</sup> B. 28, 2551 [1895].

2-Methyl-2-[2'.4'-dimethyl-phenyl]- $\Delta^3$ -tetrahydro-  
benzaldehyd (VI).

11 g 1-Methyl-1-[2'.4'-dimethyl-phenyl]-butadien<sup>2)</sup> werden im Rohr mit 4 g Acrolein 2 Stdn. auf 100—110° erhitzt. Der Rohr-Inhalt wird mit Äther in einen Fraktionierkolben gespült und im Vakuum destilliert. Bei 110—120° geht unter 12 mm Druck zuerst Ausgangsmaterial über, dann folgt bei 182° ein fast farbloses, dickflüssiges Öl (5 g), das in die Bisulfit-Verbindung verwandelt wird. Diese wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und in Wasser gelöst. Nach Ausäthern der wäßrigen Lösung wird der Aldehyd mit Sodalösung frei gemacht, in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen und Entfernen des Äthers im Vakuum destilliert. Farbloses Öl, Sdp.<sub>12</sub> 179—181°. Ausbeute 4 g.

4.969 mg Sbst.: 15.295 mg CO<sub>2</sub>, 3.950 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 84.14, H 8.83. Gef. C 83.95, H 8.89.

Bisulfit-Verbindung. Farblose, glänzende Schüppchen aus wäßrigem Alkohol.

0.2143 g Sbst.: 0.1500 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O.SO<sub>3</sub>HNa. Ber. S 9.64. Gef. S 9.61.

**233. Erich Tiede und Hans-Georg Knoblauch: Chemische Reaktionen mit aktivem Stickstoff (Bildung von Quecksilber(I)-nitrid, Gallium-nitrid, Reaktion mit Amalgamen).**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. Mai 1935.)

Der durch elektrische Entladungen bei vermindertem Druck aktivierte Stickstoff reagiert in eigenartiger Weise mit Quecksilber bei 15—20°, wenn man durch lebhaftes Schütteln die Oberfläche des Metalls blank hält. Ruhendes Quecksilber wird im strömenden aktiven Stickstoff nicht verändert, da eine sofort sich bildende, unmerkliche Schutzhaut den Angriff der nach früheren Untersuchungen<sup>1)</sup> allein wirksamen Stickstoff-Atome verhindert. Seit den grundlegenden Arbeiten von R. J. Strutt<sup>2)</sup> in den Jahren 1913—1915 war diese Reaktion bekannt, die stöchiometrische Zusammensetzung des Reaktionsproduktes konnte aber erst in vorliegender Arbeit ermittelt und durch quantitative Analysen gesichert werden. Der durch das charakteristische goldgelbe Nachleuchten gekennzeichnete aktive Stickstoff reagiert außerhalb der erzeugenden Entladung offenbar quantitativ mit dem geschüttelten Quecksilber, denn das Nachleuchten wird, solange noch blankes metallisches Quecksilber vorhanden ist, völlig ausgelöscht, und in einem hintergeschalteten zweiten, mit Quecksilber beschickten Gefäß tritt auch bei lebhaftem Schütteln keine Reaktion mehr ein. Das Quecksilber bleibt vollkommen blank, wie früher gezeigt werden konnte<sup>3)</sup>.

<sup>2)</sup> Mazurewitsch, C. 1911, II 1921, 1914, I 1999.

<sup>1)</sup> s. besonders E. Tiede u. H. Chomse, B. 63, 1839 [1930].

<sup>2)</sup> Proceed. Roy. Soc. (A) 88, 542 [1913], 91, 303 [1915].

<sup>3)</sup> E. Tiede u. H. Chomse, l. c.