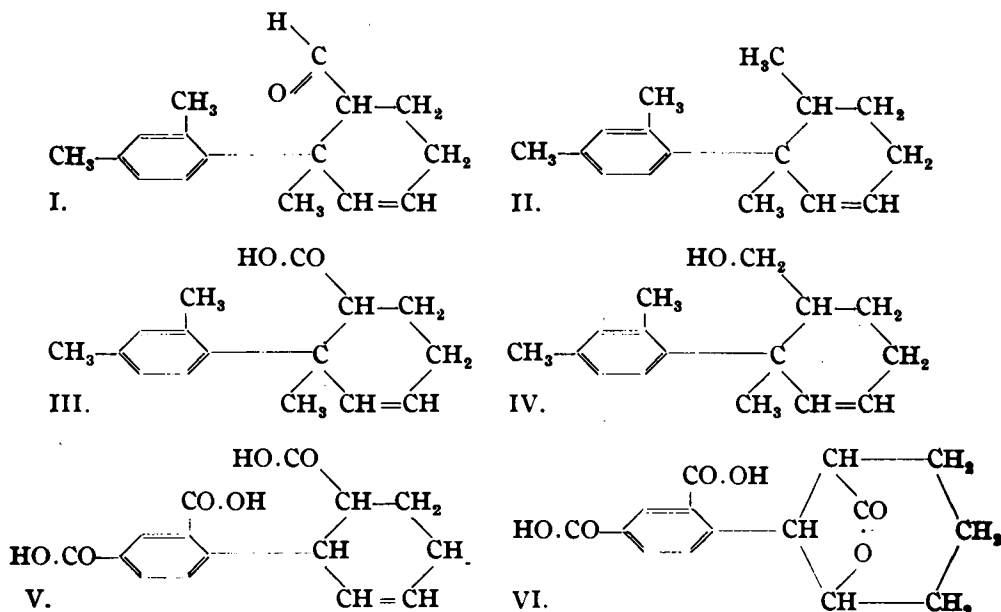


120. Erich Lehmann: Neue Dien-Synthesen (II. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 17. Februar 1936.)

Die Durchführung des Konstitutionsbeweises für den in der 1. Mitteilung¹⁾ beschriebenen 2-Methyl-2-[2',4'-dimethyl-phenyl]- Δ^3 -tetrahydro-benzaldehyd (I) wurde auf zwei Wegen in Angriff genommen. Einmal



wurde der Aldehyd nach Clemmensen zum 1.3.1'.2'-Tetramethyl- Δ^3 -tetrahydro-diphenyl (II) reduziert und der Kohlenwasserstoff der Dehydrierung unterworfen, doch hat diese bisher noch nicht zu einem klaren Ergebnis geführt. Der zweite Weg verlief über die 2-Methyl-2-[2',4'-dimethyl-phenyl]- Δ^3 -tetrahydro-benzoesäure (III), die aus dem Aldehyd durch Oxydation sowie durch Cannizzaro-Reaktion erhältlich war, wobei im zweiten Falle als Nebenprodukt der 2-Methyl-2-[2',4'-dimethyl-phenyl]- Δ^3 -tetrahydro-benzalkohol (IV) entstand. Die Carbonsäure (III) wurde mit Permanganat oxydiert. Dabei bildete sich eine Säure $C_{16}H_{14}O_6$, der möglicherweise die Struktur V, wahrscheinlich aber die entsprechende Lacton-Formel (VI) zukommt, denn sie addiert kein Brom. Diese Verhältnisse bedürfen jedoch der weiteren Untersuchung.

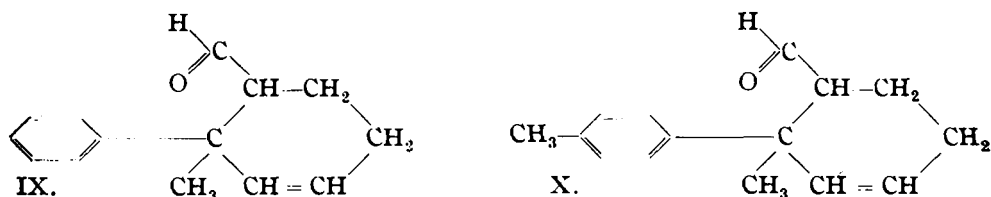
Mit Hilfe des 1-Methyl-1-phenyl-butadiens (VII) und des 1-Methyl-1-*p*-tolyl-butadiens (VIII), die beide in der Literatur nicht



beschrieben sind, wegen ihrer Neigung zur Polymerisation aber nicht rein dargestellt werden konnten, wurden unter Verwendung von Acrolein als

1) B. 68, 1146 [1935].

Anlagerungs-Gegner zwei neue Dien-Synthesen durchgeführt. Im ersten Falle entstand 2-Methyl-2-phenyl- Δ^3 -tetrahydro-benzaldehyd (IX), im zweiten Falle 2-Methyl-2-[4'-methyl-phenyl]- Δ^3 -tetrahydro-benzaldehyd. Aus Analogie-Gründen wird auch hier *o*-Addition angenommen. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.



Beschreibung der Versuche.

1.3.1'.2'-Tetramethyl- Δ^5 -tetrahydro-diphenyl (II).

15 g 2-Methyl-2-[2'.4'-dimethyl-phenyl]- Δ^3 -tetrahydro-benzaldehyd (I) werden 12 Stdn. unter Kochen am Rückflußkühler mit 50 g amalgamiertem Zink-Blech und 120 ccm 6-n. Salzsäure reduziert. Im Verlaufe der Reaktion werden 160 ccm 12-n. Salzsäure teilweise zugegeben. Schließlich wird ausgeäthert und der farblose, ölige Äther-Rückstand mehrmals im Vakuum destilliert. Sdp.₁₂ 155—158°, Ausbeute: 9.1 g. Der Kohlenwasserstoff verschluckt Brom, doch ist das Bromid sehr zersetzlich.

5.074 mg Subst.: 16.690 mg CO₂, 4.720 mg H₂O.

C₁₆H₂₂. Ber. C 89.65, H 10.35. Gef. C 89.74, H 10.41.

2-Methyl-2-[2'.4'-dimethyl-phenyl]- Δ^3 -tetrahydro-benzoesäure (III).

1) Mit Chromsäure: 6 g Aldehyd (I) werden mit einer Lösung von 1.8 g Chromsäure in 60 ccm Eisessig 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Danach wird der Eisessig im Vakuum abgedampft und der Rückstand mit Sodalösung ausgezogen. Diese wird zur Entfernung nicht-saurer Anteile mit Äther mehrmals durchgeschüttelt und dann mit Salzsäure angesäuert. Die dabei ausfallende, ölige Masse wird in Äther aufgenommen, der Äther-Rückstand nach dem Trocknen und Abdampfen mit Petroläther mehrmals extrahiert und der Extrakt eingedampft. Der immer noch ölige Rückstand wird in Alkohol gelöst, die Lösung mit Wasser unterschichtet und stehen gelassen. Im Verlaufe einiger Tage scheiden sich farblose Krystalle aus, die aus Petroläther umgelöst werden. Schmp. 102°. Ausbeute: 1 g.

2) Nach Cannizzaro: 32 g Aldehyd (I) werden mit einer Lösung von 50 g Ätzkali in 32 ccm Wasser geschüttelt. Es tritt merkbare Erwärmung ein, die länger als 1 Stde. andauert. Währenddessen ist die zuerst sich bildende Emulsion zu einem gelblichen, zähen Kloß zusammengebackt. Nach dem Stehen über Nacht löst man in Wasser und äthert aus. Der Äther-Auszug wird getrocknet und auf den Alkohol (IV) verarbeitet (s. unten). Die alkalische, wäßrige Lösung wird mit verd. Salzsäure angesäuert und die ausfallende Säure ausgeäthert. Der getrocknete Äther-Auszug hinterläßt ein schwach gelbes, alsbald krystallisierendes Öl. Die farblosen Krystalle werden abgesaugt

und aus Petroläther umgelöst. Sie sind mit der oben erhaltenen Säure identisch. Ausbeute: 6 g.

2-Methyl-2-[2'.4'-dimethyl-phenyl]- Δ^3 -tetrahydro-benzyl-alkohol (IV).

Der bei der Cannizzaro-Reaktion aus alkalischer Lösung erhaltene Äther-Auszug liefert nach dem Abdampfen ein Öl, das unter Zusatz von etwas Äther durch Schütteln mit Bisulfit-Lösung von unverändertem Aldehyd befreit wird. Dabei gibt man zuletzt etwas mehr Äther hinzu, schüttelt gut durch, saugt die Bisulfit-Verbindung ab und wäscht sie mit Äther nach. Im Filtrat trennt man die ätherische Schicht ab, reinigt sie durch je 3-maliges Schütteln mit Wasser und Sodalösung und dampft sie nach dem Trocknen ab. Den öligen Rückstand destilliert man im Vakuum. Die bei 188—194° unter 12 mm Druck übergehende Fraktion enthält den Alkohol; er wird 3-mal rektifiziert. Farbloses, zähflüssiges Öl. Sdp._{0,8} 145—146°. Ausbeute: 5 g.

27.80 mg Sbst.: 84.90 mg CO₂, 23.49 mg H₂O.

C₁₄H₂₀O. Ber. C 83.41, H 9.63. Gef. C 83.29, H 9.45.

1'.2'.3'.4'-Tetrahydro-diphenyl-1.3.2'-tricarbonsäure bzw. -dicarbonsäure-2'.5'-lacton (V bzw. VI).

4.4 g 2-Methyl-2-[2'.4'-dimethyl-phenyl]- Δ^3 -tetrahydro-benzoesäure werden in verd. Natronlauge gelöst und mit soviel Kaliumpermanganat oxydiert, daß eine nach der Oxydation entnommene Probe ein krystallisiertes Produkt liefert. Dazu sind insgesamt 23 g Permanganat nötig. Davon werden zunächst 7.5 g, in 500 ccm Wasser gelöst, mit der Substanz zusammengebracht. Schon bei gelinder Wärme tritt Entfärbung ein. Weitere 9 g Permanganat, die in möglichst wenig Wasser gelöst zugefügt werden, sind ebenfalls rasch verbraucht. Schließlich werden noch 6.5 g nachgegeben und bis zur Entfärbung gekocht. Dann wird der Manganschlamm abgesaugt, gut ausgewaschen, das Filtrat mit konz. Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Der nach dem Trocknen und Abdampfen bleibende Rückstand krystallisiert. Man nimmt mit wenig Äther und Petroläther auf und saugt die Krystalle ab. Sie werden aus Wasser, in dem sie auch in der Siedehitze schwer löslich sind, umgelöst. Farblose Körnchen. Schmp. > 300°. Ausbeute 0.8 g.

5.509 mg Sbst.: 12.540 mg CO₂, 2.390 mg H₂O.

C₁₈H₁₄O₆. Ber. C 62.04, H 4.86. Gef. C 62.08, H 4.85.

1-Methyl-1-phenyl-butadien (VII)²⁾.

a) Methyl-phenyl-allyl-chlor-methan: 20 g Methyl-phenyl-allyl-carbinol³⁾ werden in 25 ccm Chloroform gelöst und unter Kühlung mit Eiswasser nach und nach mit 5.7 g Phosphortrichlorid versetzt. Nach kurzer Zeit setzt unter Aufsieden des Lösungsmittels und Entweichen von Chlorwasserstoff lebhafte Reaktion ein. Dabei trübt sich die Lösung infolge ausgeschiedener phosphoriger Säure. Man läßt erkalten, dekantiert, spült mehrmals mit wenig Chloroform nach und saugt das Lösungsmittel bei möglichst niedriger Temperatur ab. Jetzt wird wieder von ausgeschiedener

²⁾ D.R.P. angemeldet.

³⁾ Jaworsky, B. 42, 435 [1909].

phosphoriger Säure abgegossen, nachgespült, wieder eingedampft und dies wiederholt, bis sich keine phosphorige Säure mehr ausscheidet. Das Produkt, eine farblose, ölige Flüssigkeit, besteht aus Methyl-phenyl-allyl-chlor-methan. Dieses läßt sich jedoch nicht analysenrein gewinnen, da es nicht durch Destillation zu reinigen und auch nicht zur Krystallisation zu bringen ist. Schon bei gelindem Erhitzen zersetzt es sich unter Verharzung und Ausstoßen von Chlorwasserstoff.

Ein zweites Verfahren zur Gewinnung des Chlorides besteht darin, daß man das Carbinol in Äther löst und die ätherische Lösung unter Eis-Kühlung mit Chlorwasserstoff sättigt. Man läßt einige Stunden stehen und saugt das Lösungsmittel im Vakuum ab. Das zurückbleibende Gemisch von Chlorid und wäßriger Salzsäure wird durch Zusatz von wasser-freiem Natriumsulfat geklärt, das Sulfat abgenutscht, mit Äther gewaschen und unter Vorlegen von Ätzalkali durch Absaugen von Chlorwasserstoff und Äther befreit.

b) Dien-Herstellung: Das nach einem der vorstehenden Verfahren erhaltene Chlorid läßt man bei 210—230° auf geschmolzenes Ätzalkali, das sich in einem Destillationskolben befindet, langsam auftropfen. Dabei ist es zweckmäßig, das Abdestillieren der Reaktionsprodukte durch schwaches Saugen mit der Wasserstrahl-Pumpe zu erleichtern. Die Destillation darf nicht zu schnell gehen und das Vakuum nicht zu hoch werden. Erst zum Schluß vergrößert man allmählich den Unterdruck. Das durch Wasser getrübe, farblose Destillat wird durch 2-maliges Schütteln mit destilliertem Wasser von Chlorwasserstoff befreit, durch Umschwenken mit einigen Stücken Calciumchlorid geklärt und ist dann zur Dien-Synthese verwendbar. Das Ergebnis der Dien-Synthese (s. u.) zeigt, daß das Produkt, von dem man 12—13 g erhält, zu 40—50% aus reaktionsfähigem Dien besteht. Weitere Reinigungs-Versuche scheitern an der Neigung des Diens zur Polymerisation.

2-Methyl-2-phenyl- Δ^3 -tetrahydro-benzaldehyd (IX).

15 g der dien-haltigen Flüssigkeit werden mit 5 g Acrolein und 10 ccm Benzol im Einschlußrohr 2 Stdn. auf 100—105° erhitzt. Der Rohr-Inhalt wird mit Äther herausgespült und nach Entfernen der Lösungsmittel bei 12 mm Druck destilliert. Die zwischen 155—180° übergehenden Anteile verwandelt man in die Bisulfit-Verbindung, wäscht diese mit Äther gut aus, zerlegt sie mit Soda und rektifiziert den Aldehyd 3-mal. Sdp.₁₂ 172—174°. Ausbeute 6 g. Farblose, ölige Flüssigkeit, die nach einiger Zeit krystallisiert. Man löst aus wenig Petroläther um. Schmp. 48°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

32.95 mg Sbst.: 101.74 mg CO₂, 24.31 mg H₂O.

C₁₄H₁₆O. Ber. C 84.00, H 8.06. Gef. C 84.21, H 8.25.

Bisulfitverbindung. Farblose, glänzende Nadeln aus wenig Wasser. Waschen mit Wasser und feuchtem Äther.

3.947 mg Sbst.: 3.030 mg BaSO₄.

C₁₄H₁₆O, SO₃HNa. Ber. S 10.52. Gef. S 10.53.

1-Methyl-1-*p*-tolyl-butadien (VIII).

In derselben Weise wie für 1-Methyl-1-phenyl-butadien beschrieben, stellt man zuerst aus Methyl-allyl-*p*-tolyl-carbinol⁴⁾ das zugehörige

⁴⁾ Grischkewitsch-Trochimowski, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 40, 1685; C. 1909 I, 846.

Chlorid her. Dieses wird bei 230—240° und geringem Vakuum über Ätznatron destilliert und wie das niedrige Homologe weiterbehandelt. Ausbeute aus 50 g Carbinol 35 g dien-haltiges Umsetzungsprodukt. Auf Reindarstellung muß auch hier verzichtet werden.

2-Methyl-2-[4'-methyl-phenyl]- Δ^3 -tetrahydro-benzaldehyd (X).

35 g Roh-dien werden mit 13 g Acrolein und 20 ccm Benzol im Rohr 2 Stdn. auf 100—105° erhitzt. Man arbeitet wie beim niedrigen Homologen auf, indem man nach der Destillation die Fraktion 160—190° (12 mm) über die Bisulfit-Verbindung reinigt und 3-mal rektifiziert. Sdp.₁₂ 176—178°. Das farblose Öl erstarrt. Man saugt ab und löst aus wenig Petroläther um. Farblose Krystalle. Schmp. 51°. Ausbeute 14 g.

4.869 mg Sbst.: 14.995 mg CO₂, 3.760 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O. Ber. C 84.07, H 8.48. Gef. C 83.99, H 8.64.

Bisulfit-Verbindung: Farblose, glänzende Blättchen aus wenig Wasser unter Zusatz von 2 Tropfen Bisulfit-Lösung. Waschen mit Wasser und feuchtem Äther.

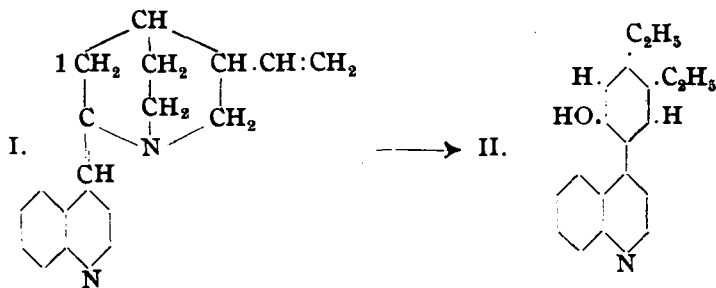
82.39 mg Sbst.: 61.16 BaSO₄.

C₁₈H₁₈O, SO₂HNa. Ber. S 10.06. Gef. S 10.20.

121. J. Kenner und Birendra Kumar Nandi: Ein Struktur-Analogon des Cinchens und sein Verhalten gegen Säuren.

(Eingegangen am 7. Februar 1936.)

Die von W. Koenigs¹⁾ erforschte hydrolytische Spaltung des Cinchens (I) kann nach zwei Richtungen verlaufen: Durch Behandlung mit verd. Phosphorsäure bei 175° wird eine glatte Spaltung in Lepidin und Merochinen erreicht, während rauchende Bromwasserstoffsäure Apocinchen liefert. Die Konstitution des letzteren wurde vor kurzem durch Synthese seiner Dimethyl- und Diäthyläther²⁾ als eines 3,4-Diäthyl-6-[4'-chinoly]-phenols (II) endgültig festgestellt; bezüglich seiner Bildung war es wünschenswert, das Verhalten eines aromatischen Analogons gegen Säuren zu studieren.



Aus diesem Grunde kondensierten wir Phenyl-essigsäure-äthylester mit dem Äthylester des *N*-Benzoyl-merochinens und verseiften

¹⁾ B. 14, 1852 [1881], 28, 2677 [1890], 27, 900 [1894].

²⁾ J. Kenner u. F. S. Statham, Journ. chem. Soc. London 1935, 299.