

Einwirkung von Alkali auf 2.2-Dimethyl-1.3-dicyan-cycloheptan-dicarbonsäure-(1.3) (III): Eine Lösung von 2 g der Dicyan-Säure in 30 ccm 25-proz. Natronlauge wurde 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, worauf die Ammoniak-Entwicklung aufhörte. Nach dem Erkalten wurde mit Schwefelsäure angesäuert und 6-mal mit Äther extrahiert. Die getrockneten ätherischen Auszüge ergaben beim Einengen ein im Vakuum-Exsiccator langsam erstarrendes Öl. Dieses lieferte beim Umkrystallisieren aus Aceton und Benzol 2.2-Dimethyl-cycloheptan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3), Schmp. 173—174°; der Misch-Schmp. mit der vorigen Probe blieb unverändert.

2.2-Dimethyl-cycloheptan-dicarbonsäure-(1.3) (VI).

3 g 2.2-Dimethyl-cycloheptan-tetracarbonsäure-(1.1.3.3) wurden $\frac{1}{2}$ Stde. im Metallbade auf 200—210° erhitzt, worauf die Kohlendioxid-Entwicklung aufhörte. Die dunkelgelbe, pastenartige Masse wurde beim Erkalten fest. Sie wurde in Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und auf ein kleines Volumen eingengt; beim Erkalten fielen Krystalle aus. Schmp. 127—128° nach Erweichen bei 112°.

0.1068 g Sbst.: 0.2408 g CO₂, 0.0802 g H₂O.

C₁₁H₁₈O₄. Ber. C 61.7, H 8.4. Gef. C 61.4, H 8.3.

Diäthylester: Ein Gemisch von 5 g der Säure VI, 50 ccm absol. Alkohol und 2 ccm konz. Schwefelsäure wurde 3 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt, in Wasser gegossen, mit Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert und mit Äther extrahiert. Die trockne ätherische Lösung ergab ein Öl, Sdp.₇ 138—140°.

0.1347 g Sbst.: 0.3289 g CO₂, 0.1162 g H₂O.

C₁₆H₂₆O₄. Ber. C 66.7, H 9.7. Gef. C 66.3, H 9.8.

291. P. C. Guha und D. K. Sankaran: Synthetische Versuche in der Caran-Cruppe. II. Mittel.: Eine neue Methode zur Synthese von Caronsäure und Homocaronsäure.

[Aus d. Abteil. für organ. Chemie d. Indian Institute of Science, Bangalore.]

(Eingegangen am 25. Juni 1937.)

Caronsäure, 1.1-Dimethyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(2.3), das letzte Abbauprodukt einer Anzahl natürlich vorkommender bicyclischer Verbindungen wie Caron, Δ³- und Δ⁴-Caren, wurde synthetisch dargestellt von Perkin und Thorpe¹⁾ aus α-Brom-β,β-dimethyl-glutarsäure-äthylester, von Kötze²⁾ aus Isopropyliden-dimalonsäure-äthylester und von Kon und anderen³⁾ aus dem Imid von Guareschi.

Obwohl Diazomethan und Diazoessigester zur Synthese von monocyclischen und bicyclischen Derivaten der Thujan-Gruppe Anwendung

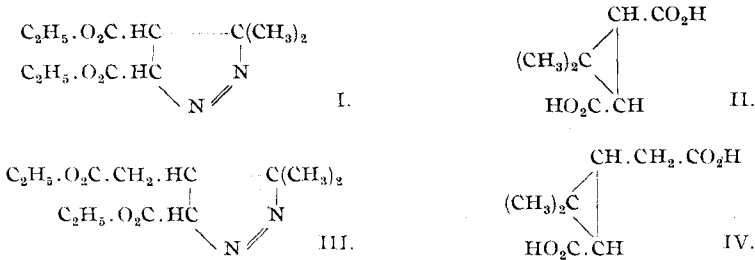
¹⁾ Journ. chem. Soc. London **75**, 56 [1899].

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **75**, 501 [1907].

³⁾ Journ. chem. Soc. London **119**, 1322 [1921].

gefunden haben⁴⁾, finden sich keine Angaben über die Verwendung von Dimethyl-diazomethan zu solchen Synthesen.

Wie sich jetzt gezeigt hat, reagiert Dimethyl-diazomethan mit Fumarsäure- und Maleinsäure-äthylester bei etwa -18° unter Bildung des Pyrazolinderivates I, das beim Erhitzen auf etwa $240-250^{\circ}$ unter Stickstoff-Abspaltung als Hauptprodukt *trans*-Caronsäure-äthylester (Sdp. 240°) liefert. Dieser Ester gibt bei der Hydrolyse mit 5-proz. KOH auf dem Wasserbade *trans*-Caronsäure (II).



Die aus der Mutterlauge gewonnene Säure lieferte bei der Behandlung mit Acetanhydrid bei 220° in üblicher Weise *cis*-Caronsäure, Schmp. 175° . Es ist bemerkenswert, daß Maleinsäure-äthylester unter den gleichen Bedingungen ebenfalls *trans*-Caronsäure ergibt; offenbar ist die *cis*-Form unter den angewandten Versuchsbedingungen unbeständig⁵⁾.

Dimethyl-diazomethan reagiert ähnlich mit Glutaconsäure-diäthylester unter Bildung des Pyrazolinderivates III, das schließlich Homocaronsäure (IV) ergibt, eines der Oxydationsprodukte von Δ^3 -Caron. Diese ist kürzlich von Owen und Simonsen⁶⁾ aus Δ^{β} -Isohexensäure-äthylester synthetisch dargestellt worden.

Die Einwirkung von Dimethyl-diazomethan auf eine Anzahl anderer geeigneter ungesättigter Verbindungen wird im Hinblick auf die Synthese von Caran und anderen Verbindungen der Caran-Gruppe untersucht.

Beschreibung der Versuche.

Dimethyl-diazomethan wurde aus Aceton-hydrazon nach Staudinger und Gaule⁷⁾ mit folgenden Abänderungen dargestellt. Zu einem Gemisch von 10 g Aceton-hydrazon und 30 g reinem, über Natrium getrockneten Xylol wurden in einer Kältemischung 35 g frisch bereitetes trocknes gelbes Quecksilberoxyd hinzugefügt. Die Oxydation des Acetonhydrazons erfolgte sehr schnell, wobei die Flüssigkeit sich rot färbte und einen üblen, die Lunge reizenden Geruch annahm. Dieses Gemisch wurde nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Aufbewahren zu den im folgenden beschriebenen Reaktionen benutzt.

⁴⁾ Presidential Address, Chem. Section, Proceed. Indian Science Congr. 1936, 146; Phillips, Ramage und Simonsen, Journ. chem. Soc. London 1936, 828; Rydon, Journ. chem. Soc. London 1936, 829; Ranganathan, Journ. Indian chem. Soc. 13, 419 [1936].

⁵⁾ vergl. Bildung von *trans*-Caronsäure aus Δ^3 -Caren durch Oxydation, Gibson u. Simonsen, Journ. chem. Soc. London 1929, 305.

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 1933, 1225.

⁷⁾ B. 49, 1904 [1916].

trans-Caronsäure-äthylester.

8 g Fumarsäure-ester wurden langsam zu der Xylol-Lösung des Dimethyl-diazomethans hinzugefügt und 3 Stdn. auf etwa -18° gehalten, dann über Nacht sich selbst überlassen. Am nächsten Tage wurde die filtrierte Lösung durch Destillation vollständig vom Xylol befreit und das zurückgebliebene Öl erhitzt. Beim Erwärmen auf etwa 200° erfolgte Stickstoff-Entwicklung. Die Temperatur wurde dann allmählich auf 240° erhöht und die zwischen 240 — 241° übergehende Fraktion gesammelt. Ausb. 4.5 g.

0.1426 g Sbst.: 0.3218 g CO_2 , 0.1072 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 61.7, H 8.4. Gef. C 61.5, H 8.3.

trans-Caronsäure (II).

10 g *trans*-Caronsäure-äthylester wurden etwa 2-Stdn. mit 100 ccm 10-proz. wäbr. KOH unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen auf etwa die Hälfte wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen. Der halb feste Äther-Rückstand wurde 2-mal aus Wasser umkrystallisiert, Schmp. 213° ; der Misch-Schmp. mit einer authentischen Probe von *trans*-Caronsäure blieb unverändert. Ausb. 7.5 g.

0.1306 g Sbst.: 0.2536 g CO_2 , 0.0756 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$. Ber. C 53.1, H 6.4. Gef. C 52.9, H 6.43.

cis-Caronsäure.

Die aus der Mutterlauge durch Eindampfen gewonnene Säure wurde 6 Stdn. mit 3 Tln. frisch destilliertem Acetanhydrid im Rohr auf 220° erhitzt. Das dunkelbraune Produkt wurde durch Destillation vom überschüss. Anhydrid befreit, der Rückstand in siedendem Wasser mit Tierkohle behandelt und auf ein kleines Volumen eingedampft. Beim Erkalten schieden sich farblose Krystalle ab, Schmp. 176° ; der Misch-Schmp. mit einer authentischen Probe von *cis*-Caronsäure blieb unverändert.

0.1068 g Sbst.: 0.2051 g CO_2 , 0.0592 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$. Ber. C 53.1, H 6.4. Gef. C 52.4, H 6.17.

Pyrazolinderivat III.

8 g Glutaconsäure-äthylester, aus β -Oxy-glutarsäure⁸⁾ nach Gidvani⁹⁾ dargestellt, wurden zu einer aus 10 g Aceton-hydrason bereiteten Xylol-Lösung von Dimethyl-diazomethan gegeben und das Ganze wie beim Versuch mit Fumarsäure-ester behandelt. Nach Entfernung des Xylols erstarrte das Öl zu schönen Nadeln. Diese wurden aus einem Gemisch von Petroläther und Benzol umkrystallisiert. Schmp. 152 — 153° .

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. N 10.98. Gef. N 10.85.

Homocaronsäure-äthylester.

5 g Pyrazolin-Verbindung III verloren beim Erhitzen auf 220° Stickstoff und ergaben 3.5 g eines bei 253° übergehenden Öls.

0.152 g Sbst.: 0.3512 g CO_2 , 0.1192 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Ber. C 63.2, H 8.7. Gef. C 63.08, H 8.52.

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London **123**, 2964 [1923].

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London **1932**, 2666.

trans-Homocaronsäure.

3.5 g des Esters wurden mit 50 ccm 10-proz. KOH auf dem Wasserbade verseift. Das Reaktionsprodukt ergab beim Ansäuern und Extrahieren mit Äther schöne Krystalle, die nach dem Umlösen aus Wasser bei 191—192⁰ schmolzen; *trans*-Homocaronsäure schmilzt ebenso¹⁰⁾.

0.1445 g Sbst.: 0.2935 g CO₂, 0.09 g H₂O.

C₈H₁₂O₄. Ber. C 55.81, H 6.9. Gef. C 55.6, H 6.92.

cis-Homocaronsäure.

Die *trans*-Säure wurde mit 3-Tln. frisch destillierten Acetanhydrids 6 Stdn. im Rohr auf 220⁰ erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Anhydrids wurde der Rückstand in siedendem Wasser gelöst, mit Tierkohle digeriert und auf ein kleines Volumen eingengt, aus dem sich beim Erkalten farblose Krystalle von *cis*-Homocaronsäure abschieden. Schmp. 135—136⁰ 11).

0.1146 g Sbst.: 0.2342 g CO₂, 0.0719 g H₂O.

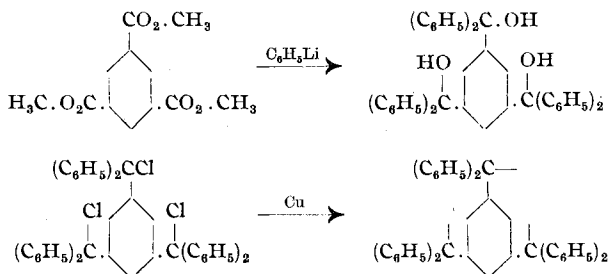
C₈H₁₂O₄. Ber. C 55.81, H 6.9. Gef. C 55.7, H 7.1.

292. Martin Leo: Über Radikale mit mehreren dreiwertigen Kohlenstoffatomen.

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

(Eingegangen am 3. Juli 1937.)

Zur Klärung der Frage, welche Eigenschaften Verbindungen zeigen, die in einem Molekül mehrere dreiwertige Kohlenstoffatome enthalten, stellte ich das 1.3.5-Tris-[diphenyl-methyl]-benzol dar, indem ich Trimesinsäure-ester mit Lithiumphenyl umsetzte, das entstandene Tricarbinol in das entsprechende Trichlorid überführte und diesem mit Naturkupfer C in Benzol-Lösung das Halogen entzog:



Lösungen, die 2% des Chlorids in Benzol enthalten, sind vollkommen farblos. Die bei der vollständigen Enthalgensierung mit Naturkupfer C erhaltenen Radikal-Lösungen waren überraschenderweise nur durchsichtig braun. Eine tiefe, charakteristische Färbung, verbunden mit der Ausbildung deutlicher Absorptionsbanden im Spektrum, wie sie bei den Radikalen mit

¹⁰⁾ Simonsen, Journ. chem. Soc. London 1933, 1225.

¹¹⁾ vergl. Journ. chem. Soc. London 1933, 1225.