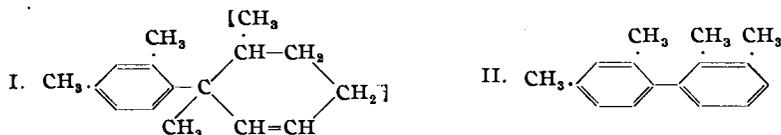


310. Erich Lehmann: Neue Diensynthesen (III. Mitteil.).

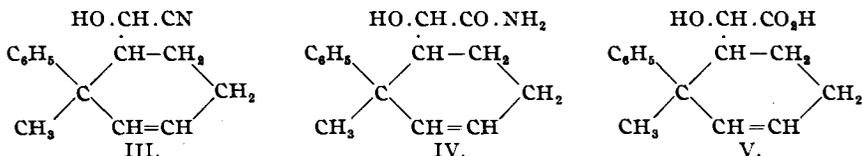
[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Fakultät d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. August 1938.)

Wie in der II. Mitteilung¹⁾ berichtet worden ist, war versucht worden, den Konstitutionsbeweis für den 2-Methyl-2-[2'.4'-dimethylphenyl]- Δ^3 -tetrahydro-benzaldehyd auf zwei Wegen zu erbringen. Der erste Weg war in der Hoffnung eingeschlagen worden, aus dem zu diesem Aldehyd gehörenden Kohlenwasserstoff, dem 2.4.1'.2'-Tetramethyl- $\Delta^{5'}$ -tetrahydro-diphenyl (I)²⁾, durch Dehydrierung mit Selen die quartäre Methylgruppe abstoßen zu können und so zum 2.4.2'-Trimethyl-diphenyl zu gelangen,



das durch Oxydation leicht in die entsprechende Tricarbonsäure hätte übergeführt werden können. Es trat zwar Dehydrierung zum Diphenylderivat ein, doch blieben alle 4 Methylgruppen erhalten, denn es entstand ein Kohlenwasserstoff $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$, der durch Oxydation zur Tetracarbonsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_8$ gekennzeichnet werden konnte. Demnach muß während der Dehydrierung eine Umlagerung stattgefunden haben, so daß dem dehydrierten Kohlenwasserstoff $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$ unter der Annahme einer Ortho-Drehung die Konstitution II und der Tetracarbonsäure die entsprechende Struktur zukommen müßte. Doch könnten auch beide Ringe eine Umlagerung erfahren haben. Nun sind zwar in der Literatur eine ganze Reihe Diphenyltetracarbonsäuren beschrieben, doch stimmt keine davon mit der gefundenen überein, so daß auf die Art der Umlagerung oder gar auf die Struktur des ursprünglichen Aldehyds keinerlei Schlüsse gezogen werden können. Dieser Weg zur Konstitutionsermittlung kann daher nicht weiter verfolgt werden. Der zweite in der vorigen Mitteilung beschrittene Weg hat über das bisher Erreichte nicht wesentlich hinausgeführt. Vorläufig muß daher für den 2-Methyl-2-[2'.4'-dimethylphenyl]- Δ^3 -tetrahydro-benzaldehyd und verwandte Verbindungen die angenommene Struktur beibehalten werden.

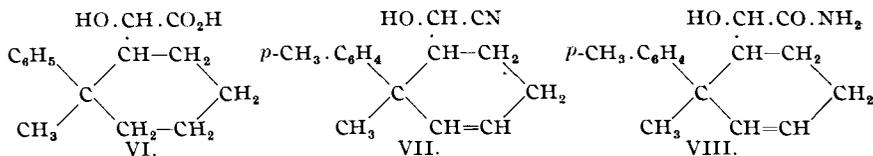


Die beiden in der vorigen Mitteilung erhaltenen Aldehyde waren der Cyanhydrinsynthese zugänglich. Aus dem ersten, dem 2-Methyl-2-phenyl- Δ^3 -tetrahydro-benzaldehyd, ließen sich auf diese Weise das 2-Methyl-2-phenyl- Δ^3 -tetrahydro-mandelsäure-nitril (III) und daraus das Amid IV herstellen, das in zwei Formen (Schmp. 200.5° und 182.5°) gefaßt werden konnte. Jede Form des Amids lieferte beim Weiterverseifen die zugehörige

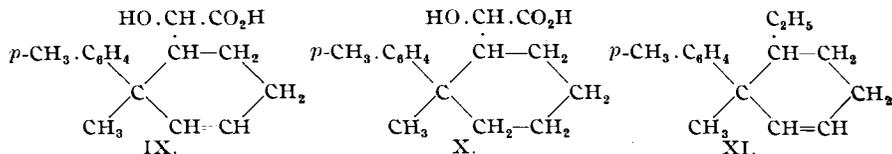
¹⁾ B. 69, 631 [1936].²⁾ Dieser Kohlenwasserstoff ist in der II. Mitteil. fälschlich als 1.3.1'.2'-Tetramethyl- $\Delta^{5'}$ -tetrahydro-diphenyl bezeichnet worden.

Form der 2-Methyl-2-phenyl- Δ^3 -tetrahydro-mandelsäure (Schmp. 180—181° und 183—184°). Das Auftreten von Stereoisomeren erklärt sich ohne weiteres aus dem Vorhandensein von drei Asymmetrie-Zentren; dazu kommt die Möglichkeit der verschiedenen Gestaltung des hydrierten Ringes. Bei dem Versuch, die bei 180° schmelzende Form der Säure zu hydrieren, entstand die 2-Methyl-2-phenyl-hexahydro-mandelsäure (VI), die merkwürdigerweise mit den beiden anderen Formen keine nennenswerte Schmelzpunktsdepression gab.

Der zweite Aldehyd, der 2-Methyl-2-*p*-tolyl- Δ^3 -tetrahydro-benzaldehyd, lieferte das Cyanhydrin VII, aus dem das Amid VIII in zwei Formen

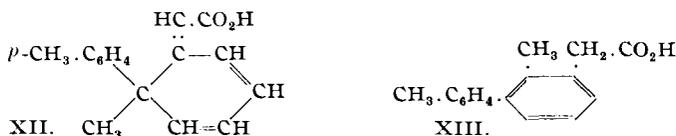


(a vom Schmp. 202° und b vom Schmp. 167°) erhalten wurde, von denen die höher schmelzende Form a die entsprechende 2-Methyl-2-*p*-tolyl- Δ^3 -tetrahydro-mandelsäure (IX) vom Schmp. 169—170° lieferte. Aus dem Gemisch beider Amide entstand neben der Säure vom Schmp. 169—170° eine Säure vom Schmp. 181°, die somit der Form b des Amids entspricht. Die Säure mit dem niedrigeren Schmelzpunkt (170°) ließ sich zur Aufnahme von 1 Mol. H₂ bewegen, so daß die 2-Methyl-2-*p*-tolyl-hexahydro-mandelsäure (X) entstand.



Zur Eliminierung der Hydroxylgruppe wurde die Säure X mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, doch trat unter den angewandten Bedingungen keine Reaktion ein. Diewieder zurückgewonnene Säure stellte aber eine neue Form des Ausgangsmaterials dar. Ihr Schmelzpunkt war auf 185—186° gestiegen (vorher 180°). Der Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial gab keine Depression.

Bei dem Versuch, aus dem Nitril VII durch reduzierende Verseifung mit Jodwasserstoffsäure die gesättigte Methyl-*p*-tolyl-hexahydro-phenylelessigsäure zu bekommen, entstand hauptsächlich ein Kohlenwasserstoff C₁₆H₂₂ (XI) oder C₁₅H₂₀. Für die zweite Formel spricht der verhältnismäßig niedrige



Siedepunkt, doch bedarf diese Frage weiterer Untersuchung. Als Nebenprodukt fiel eine Säure C₁₆H₁₆O₂ an, der man die Struktur XII beilegen könnte, doch sprechen die Entstehungsweise und ihr Verhalten gegen diesen Aufbau. Sie läßt sich auch nicht zu einem Phenanthrenderivat cyclisieren. Möglicherweise hat auch eine Drehung des zweiten Ringes stattgefunden, so daß ein Diphenylderivat vielleicht von der Formel XIII vorliegen könnte.

Beschreibung der Versuche.**Dehydrierung des 2.4.1'.2'-Tetramethyl- Δ^5 -tetrahydro-diphenyls (I).**

7 g 2.4.1'.2'-Tetramethyl- Δ^5 -tetrahydro-diphenyl werden in einem Rundkolben mit angeschmolzenem Steigrohr 21 Stdn. bei 315—320° mit Selen dehydriert. Das Selen wird in ganz kleinen Anteilen (etwa 100) alle 10—12 Min. zugefügt. Nach beendeter Zugabe hält man noch 1—2 Stdn. im Sieden und spült das Umsetzungsprodukt aus dem völlig erkalteten Kolben mit Äther heraus. Man filtriert die ätherische Lösung, schüttelt sie 2-mal mit Natronlauge und 2-mal mit Wasser aus, trocknet sie und dampft sie ab. Den öligen Rückstand destilliert man im Vak.; Sdp.₁₂ 148—165°. Dieses Rohöl wird nun einer etwa 20-maligen fraktionierten Destillation unterworfen, wobei man zuerst auf die unter 12 mm Druck bei 160—165° übergehenden Anteile hinarbeitet. Diese Fraktion wird dann so lange rektifiziert, bis alles bei 162—163° übergeht. Farbloses Öl von aromatischem Geruch. Ausb. 0.8 g. Die niedriger siedenden Anteile (150—160°) — der Menge nach 4.5 g — enthalten, wie das Ergebnis der Oxydation lehrt, noch etwa 40% davon.

4.403 mg Sbst.: 14.710 mg CO₂, 3.420 mg H₂O.

C₁₆H₁₈. Ber. C 91.37, H 8.63. Gef. C 91.18, H 8.70.

**Oxydation des Kohlenwasserstoffs C₁₆H₁₈ (II)
zur Tetracarbonsäure C₁₆H₁₀O₈.**

0.7 g des reinen Kohlenwasserstoffs werden mit 8.5 g Kaliumpermananganat in 170 ccm Wasser so lange am Rückflußkühler gekocht, bis das oben schwimmende Öl verschwunden ist, was etwa 24 Stdn. in Anspruch nimmt. Nach dem Abkühlen versetzt man zur Entfärbung und Auflösung des Braunsteins mit schwefliger Säure. Man äthert aus und löst den Äther-Rückstand 4-mal aus Wasser um. Farblose, feinkristalline Masse vom Schmp. 255—256°. Ausb. 0.8 g.

4.407 mg Sbst.: 9.386 mg CO₂, 1.189 mg H₂O.

C₁₆H₁₀O₈. Ber. C 58.17, H 3.05. Gef. C 58.13, H 3.03.

2-Methyl-2-phenyl- Δ^3 -tetrahydro-mandelsäure (V).

1) Nitril (III) und Amid (IV): 22 g Bisulfitverbindung des 2-Methyl-2-phenyl- Δ^3 -tetrahydro-benzaldehyds werden in wenig Wasser zu einem dicken Brei angeteigt und unter Umrühren mit einer wäßrigen Lösung von 6 g Kaliumcyanid versetzt. Unter Gelbfärbung scheidet sich eine weiße, schmierige Masse ab, die in Äther aufgenommen wird. Die ätherische Lösung wird zur Verseifung des darin gelösten Nitrils unter Umschütteln anteilweise mit soviel konz. Salzsäure versetzt, daß eine gleichmäßige Flüssigkeit entsteht. Diese überläßt man 14 Tage lang sich selbst; dann verdünnt man mit Wasser, wobei sich aus der wieder erscheinenden Ätherschicht Krystalle abscheiden. Diese werden abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 4 g. Durch nochmalige Einwirkung von konz. Salzsäure auf die abgetrennte Ätherlösung erhält man noch eine kleine Menge des Amids. Das Rohprodukt wird getrocknet und mehrmals aus Chloroform umgelöst. Farblose Krystalle vom Schmp. 200.5° (Form a).

3.019 mg Sbst.: 0.148 ccm N (22°, 749 mm).

C₁₅H₁₅O₂N. Ber. N 5.71. Gef. N 5.59.

Aus den Mutterlaugen gelingt es, durch sehr oft wiederholtes, fraktioniertes Krystallisieren die zweite, bei 182.5° schmelzende Form b zu isolieren. Farblose Krystalle. Ausb. 0.1 g. Schließlich fallen dabei 1.2 g des Gemisches beider Formen an.

3.091 mg Sbst.: 6.157 ccm N (25°, 750 mm).

$C_{16}H_{19}O_2N$. Ber. N 5.71. Gef. N 5.74.

Das Gemisch der beiden reinen Amide gibt starke Schmelzpunktsdepression.

2) Säure aus Form a (V): 2 g Amid (Schmp. 200.5°) werden mit 2 g Ätzkali in 25 ccm Alkohol 48 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Danach wird abgedampft, noch 3-mal mit Alkohol aufgenommen und jedesmal wieder eingedampft. Schließlich wird reichlich mit Wasser verdünnt und zur Abscheidung des unveränderten Amids Kohlendioxyd eingeleitet. Man äthert 3-mal aus und gewinnt aus dem Äther etwa 0.5 g Amid zurück. Die wäßrige alkalische Lösung wird jetzt mit Salzsäure angesäuert, und die ausfallende Säure in Äther aufgenommen. Der nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers bleibende feste Rückstand wird mehrmals aus Chloroform umgelöst. Farblose, glänzende Nadeln. Schmp. 180—181°. Ausb. 1.1 g.

5.179 mg Sbst.: 13.885 mg CO_2 , 3.420 mg H_2O .

$C_{16}H_{18}O_3$. Ber. C 73.14, H 7.37. Gef. C 73.14, H 7.39.

3) Säure aus Form b (V): 0.5 g Amid (Schmp. 182.5°) werden mit 1 g Ätzkali in 10 ccm Alkohol 48 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Man arbeitet wie bei der Form a auf. Farblose Krystalle aus Chloroform. Schmp. 183—184°. Ausb. 0.3 g.

4.136 mg Sbst.: 11.110 mg CO_2 , 2.671 mg H_2O .

Gef. C 73.26, H 7.22.

4) Hydrierung zu VI: 1 g der Säure a (Schmp. 180°) wird in 100 ccm frisch destilliertem Essigester gelöst, mit 5 g Palladium-Katalysator (1% Pd auf $BaSO_4$) versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Nach Reduktion des Katalysators und Erwärmen auf 60—70° wird in wenigen Minuten die erforderliche Wasserstoffmenge verschluckt. Es wird klar filtriert, eingedampft und 4-mal aus Chloroform umgelöst. Man erhält eine Säure vom Schmp. 172—173°, die, mit Form a oder b des Ausgangsmaterials vermischt, keine Schmelzpunktsherabsetzung gibt (176—180°). Die Säure addiert in Chloroformlösung kein Brom, die Ausgangssäure tut dies jedoch sofort.

4.585 mg Sbst.: 12.230 mg CO_2 , 3.350 mg H_2O .

$C_{16}H_{20}O_3$. Ber. C 72.55, H 8.12. Gef. C 72.75, H 8.17.

2-Methyl-2-*p*-tolyl- Δ^3 -tetrahydro-mandelsäure (VIII).

1) Nitril (VI) und Amid (VII): 20 g der Bisulfitverbindung des 2-Methyl-2-*p*-tolyl- Δ^3 -tetrahydro-benzaldehyds werden mit wenig Wasser durchfeuchtet und mit 8 g Kaliumcyanid in 20 ccm Wasser verrührt. Das dabei sich abscheidende Cyanhydrin wird in etwa 200 ccm Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit etwa 400 ccm konz. Salzsäure versetzt. Nach 3-tägigem Stehenlassen wird, wie bei V beschrieben, aufgearbeitet. Rohausbeute 6 g. Durch sehr häufige fraktionierte Krystallisation erhält man zwei Formen des Amids. Form a (2.3 g) schmilzt

bei 202°, Form b (0.3 g) bei 167°; das Gemisch beider gibt keine Schmelzpunktserniedrigung. Es bleiben etwa 2.8 g Mischform übrig.

4.675 mg Sbst.: 12.645 mg CO₂, 3.360 mg H₂O. — 2.854 mg Sbst.: 0.138 ccm N (26°, 755 mm).

C₁₆H₂₁O₂N. Ber. C 74.07, H 8.17, N 5.40. Gef. C 73.77, H 8.04, N 5.48.

2) Säure aus Form a: 0.5 g des Amids a (202°) werden mit 0.5 g Ätzkali in 10 ccm Alkohol bis zum Aufhören der sehr träge vor sich gehenden Ammoniak-Abspaltung am Rückflußkühler erhitzt, wozu etwa 50 Stdn. nötig sind. Dann wird der Alkohol abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Essigsäure angesäuert. Man wartet, bis die anfangs auftretende Trübung in krystallines Flimmern übergegangen ist, saugt ab, trocknet und löst aus Benzol oder Chloroform um. Schmp. 169—170°. Ausb. 0.4 g.

4.970 mg Sbst.: 13.395 mg CO₂, 3.460 mg H₂O.

C₁₆H₂₀O₃. Ber. C 73.79, H 7.74. Gef. C 73.50, H 7.79.

3) Säure aus Form b: 2.8 g des Amid-Gemisches werden mit 2.5 g Ätzkali in 40 ccm Alkohol, wie vorstehend beschrieben, verseift und aufgearbeitet. Das anfallende Säuregemisch (2.5 g) wird durch fraktionierte Krystallisation aus Chloroform in 2 Formen zerlegt. Die schwerer lösliche Form schmilzt bei 181°, die leichter lösliche bei 169—170°. Die zweite stimmt mit der aus der Verseifung des reinen Amids a erhaltenen vollständig überein; beide zeigen in Mischung keine Schmelzpunktserniedrigung. Die erste Form (181°) entspricht somit der Form b des Amids.

3.538 mg Sbst.: 9.579 mg CO₂, 2.400 mg H₂O.

C₁₆H₂₀O₃. Ber. C 73.79, H 7.74. Gef. C 73.84, H 7.59.

4) Hydrierung zu X: 0.7 g der Säure vom Schmp. 169—170° werden in 100 ccm frisch destilliertem Essigester gelöst und in üblicher Weise mit Palladium-Katalysator auf Bariumsulfat hydriert. Auch hier erfolgt die Hydrierung in der Kälte nicht mit merklicher Geschwindigkeit. Erst bei 60—70° wird während 1 Stde. die nötige Wasserstoffmenge aufgenommen. Nach dem Abkühlen wird mehrmals durch ein Barytfilter filtriert und eingeeengt. Der krystalline Rückstand wird durch mehrmaliges Lösen in Chloroform und Fällen mit Petroläther gereinigt. Ausb. 0.4 g. Schmp. 180—180.5°. Im Gemisch mit dem Ausgangsmaterial zeigt der Schmelzpunkt starke Erniedrigung.

5.020 mg Sbst.: 13.410 mg CO₂, 3.790 mg H₂O.

C₁₆H₂₂O₃. Ber. C 73.22, H 8.46. Gef. C 72.95, H 8.45.

Reduktionsversuch mit Jodwasserstoffsäure: 0.6 g der Säure C₁₆H₂₂O₃ werden mit 6 ccm konz. Jodwasserstoffsäure im Einschlußrohr 4 Stdn. auf 115—120° erhitzt. Nach Entfärben des Rohrinhaltes mit schwefeliger Säure wird abgesaugt, getrocknet und aus Chloroform durch Fällen mit Petroläther umgelöst. Farblose Krystalle vom Schmp. 185—186°, die mit der Ausgangsform (180°) keine Schmelzpunktserniedrigung geben.

3.382 mg Sbst.: 9.128 mg CO₂, 2.509 mg H₂O.

Gef. C 73.54, H 8.30.

5) Reduzierende Verseifung des Nitrils VII: 6.8 g Cyanhydrin des 2-Methyl-2-*p*-tolyl-Δ³-tetrahydro-benzaldehyds werden mit 20 ccm 75-proz. Jodwasserstoffsäure 4 Stdn. auf 140—150° im Einschlußrohr erhitzt. Der Rohrinhalt wird mit Wasser herausgespült, mit schwefeliger

Säure aufgehellt und ausgeäthert. Der Ätherauszug wird erst mit Wasser, dann mehrmals mit Soda ausgeschüttelt. Er hinterläßt nach dem Trocknen und Abdestillieren ein aromatisch riechendes, farbloses Öl, das bei 136—137°/12 mm siedet. Ausb. 2 g.

4.771 mg Sbst.: 15.680 mg CO₂, 4.380 mg H₂O.

C₁₆H₂₂. Ber. C 89.65, H 10.35. Gef. C 89.68, H 10.28.

Die vereinigten Sodaauszüge der ätherischen Lösung werden mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Der getrocknete Ätherauszug wird abgedampft, der fast vollständig krystallisierende Rückstand mit Petroläther benetzt, die Krystalle abgesaugt und nachgewaschen. Man löst mehrmals aus wenig Benzol um. Farblose, glänzende Schüppchen oder Nadeln. Schmp. 151°.

5.426 mg Sbst.: 15.855 mg CO₂, 3.270 mg H₂O.

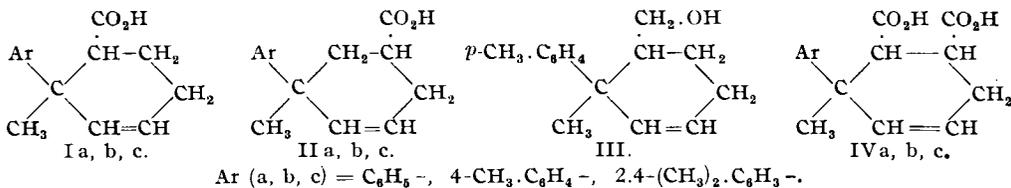
C₁₆H₁₆O₂. Ber. C 79.96, H 6.76. Gef. C 79.70, H 6.74.

311. Erich Lehmann: Neue Diensynthesen (IV. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 2. August 1938.)

Die in der I. und II. Mitteil.¹⁾ beschriebenen Diene, das 1-Methyl-1-phenyl-butadien, das 1-Methyl-1-*p*-tolyl-butadien und das 1-Methyl-1-[2,4-dimethyl-phenyl]-butadien, wurden mit Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid, die beiden ersten auch mit Maleinsäure und mit Chinon zur Reaktion gebracht. Mit Acrylsäure entstanden die Addukte



der Formel I, nämlich 2-Methyl-2-phenyl- Δ^3 -tetrahydro-benzoessäure (a), 2-Methyl-2-*p*-tolyl- Δ^3 -tetrahydro-benzoessäure (b) und 2-Methyl-2-[2,4-dimethyl-phenyl]- Δ^3 -tetrahydro-benzoessäure (c). Alle drei Säuren wurden in je zwei stereoisomeren Formen gefunden, und die jeweils miteinander vermischten Paare gaben keine Schmelzpunktsniedrigung. Die Schmelzpunkte lagen für Ia bei 138° und 142°, für Ib bei 181° und 204°, für Ic bei 139° und 147°. Die beiden Säuren Ib und Ic wurden auch durch Oxydation bzw. Cannizzaro-Reaktion der entsprechenden Aldehyde erhalten. Im Falle Ib traten zwei Formen (Schmp. 174° und 181°) auf, so daß, da die beiden auf verschiedenem Wege hergestellten Formen vom Schmp. 181° vollständig übereinstimmen, insgesamt drei Stereoisomere vorhanden sind. Bei der Cannizzaro-Reaktion bildete sich gleichzeitig der 2-Methyl-2-*p*-tolyl- Δ^3 -tetrahydro-benzylalkohol (III), der auch aus dem Aldehyd durch Reduktion mit Natriumamalgam erhalten wurde.

Aus dem zu Ic gehörenden Aldehyd entstand, wie in der II. Mitteilung erwähnt, durch Cannizzaro-Reaktion eine Säure vom Schmp. 101—102°.

¹⁾ B. 68, 1146 [1935]; 69, 631 [1936].