

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 Sodauszüge 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.

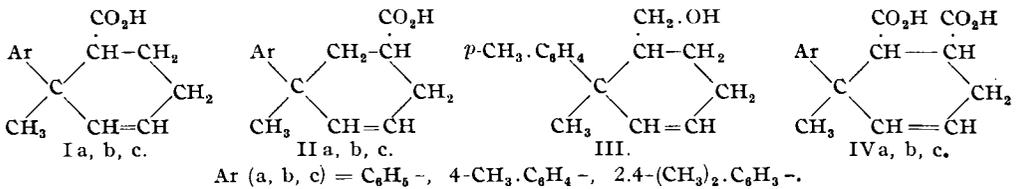
C₁₆H₁₈O₂. Ber. C 79.96, H 6.76. Gef. C 79.70, H 6.74.

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 Schmelzpunktniedrigung. 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.

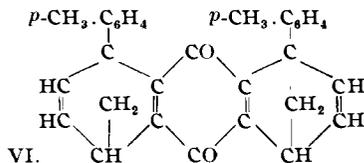
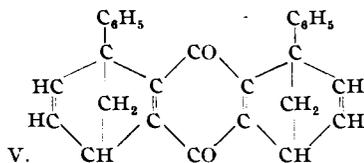
Aus dem zu Ic gehörenden Aldehyd entstand, wie in der II. Mitteilung erwähnt, durch Cannizzaro-Reaktion eine Säure vom Schmp. 101—102°.

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

die im Gemisch mit den beiden oben beschriebenen ebenfalls keine Depression zeigte. Somit sind auch von dieser Säure drei Formen bekannt. Da die Aldehyde in der vorigen Mitteilung als *o*-Addukte formuliert worden sind, muß für die mit ihnen übereinstimmenden Säuren ebenfalls diese Struktur angenommen werden. Es muß jedoch betont werden, daß keineswegs feststeht, ob die Aldehyde *o*-Additionsprodukte sind, da der Beweis dafür sich noch nicht hat erbringen lassen. Vielmehr gibt es Anzeichen dafür, daß es sich auch um 3-Methyl-3-aryl- Δ^4 -tetrahydro-benzoesäuren (II a, b, c) handeln könnte, doch läßt sich vorläufig noch keine Entscheidung darüber fällen.

Die Anlagerung von Maleinsäure-anhydrid an die drei oben genannten Diene führte zu den zu erwartenden Addukten (IV a, b, c), nämlich zur 3-Methyl-3-phenyl- Δ^4 -tetrahydro-phthalsäure (IVa), zur 3-Methyl-3-*p*-tolyl- Δ^4 -tetrahydro-phthalsäure (IVb) und zur 3-Methyl-3-[2.4-dimethyl-phenyl]- Δ^4 -tetrahydro-phthalsäure. Auf die Isolierung der primär entstehenden Anhydride mußte aus präparativen Gründen verzichtet werden. Von allen drei Säuren wurde nur je eine Form gefunden. Die Darstellung dieser Säuren gelang nicht, wenn unter den gleichen Bedingungen statt des Maleinsäure-anhydrids die Maleinsäure selbst als Anlagerungspartner verwendet wurde.

p-Chinon reagierte, obwohl es in großem Überschuß angewandt worden war, mit 2 Mol. des jeweils dazugebrachten Diens. Mit Methyl-phenyl-butadien bildete sich die Verbindung $C_{28}H_{20}O_2$, mit Methyl-*p*-tolyl-butadien die entsprechende von der Zusammensetzung $C_{30}H_{24}O_2$; beides sind kleinkristalline grüne Stoffe (Schmp. 233° bzw. 256°), deren zu geringer Wasserstoffgehalt — es fehlen im Vergleich zu dem normalen Anlagerungsprodukt je 8 Atome — anzeigte, daß neben der Anlagerung noch eine Dehydrierung durch das überschüssige Chinon stattgefunden haben mußte. Damit stimmte überein, daß kein unverändertes Chinon übrig geblieben war, dagegen wurden Hydrochinon und Chinhydron in reichlicher Menge isoliert. Da die Wegnahme der Wasserstoffatome sowohl auf Kosten des eingebauten Chinonringes als auch der angeschlossenen Ringe und der quartären Methylgruppe vor sich gegangen sein muß, erscheint für die Formulierung dieser Addukte kaum eine andere als die Struktur von *endo*-Methylen-anthrachinonen möglich. Demnach wäre die Verbindung $C_{28}H_{20}O_2$ das 3.13-Diphenyl-3.6.10.13-di-*endo*-methylen-3.6.10.13-tetrahydro-anthrachinon (V), die Verbindung $C_{30}H_{24}O_2$ das 3.13-Di-*p*-tolyl-3.6.10.13-di-*endo*-methylen-3.6.10.13-tetrahydro-anthrachinon (VI).



Beschreibung der Versuche.

2-Methyl-2-phenyl- Δ^3 -tetrahydro-benzoesäure (Ia).

1-Methyl-1-phenyl-butadien, hergestellt nach dem in der II. Mitteilung angegebenen Verfahren und aus 25 g des zugehörigen Carbinols stammend, wird mit 20 ccm Benzol vermischt und mit 10 g Acrylsäure 2 Stdn. auf 100—105° erhitzt. Der Rohrinhalt wird mit Äther herausgespült, das

nach dem Abdampfen der Lösungsmittel im Vak. zurückbleibende Öl unter Kochen mit soviel Sodalösung versetzt, daß alkalische Reaktion vorwaltet. Es wird abgekühlt und 3-mal ausgeäthert; der Ätherauszug wird verworfen. Die sodaalkalische Lösung wird mit verd. Salzsäure angesäuert und einige Zeit zur Krystallisation stehen gelassen. Dann wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet. Ausb. 8 g. Aus Äther-Petroläther erhält man durch fraktionierte Krystallisation zuerst farblose Krystalle vom Schmp. 142°, aus den Mutterlaugen farblose Krystalle vom Schmp. 138°. Der Mischschmelzpunkt zwischen beiden zeigt keine Herabsetzung.

3.906 mg Subst.: 11.140 mg CO₂, 2.566 mg H₂O.

C₁₄H₁₈O₂. Ber. C 77.74, H 7.46. Gef. C 77.78, H 7.28.

2-Methyl-2-*p*-tolyl-Δ³-tetrahydro-benzoessäure (Ib).

a) Unmittelbare Synthese: 1-Methyl-1-*p*-tolyl-butadien, aus 25 g des zugehörigen Carbinols stammend, wird mit 5 g Acrylsäure 2 Stdn. auf 100—105° erhitzt. Die Aufarbeitung geschieht wie im vorigen Versuch. Ausb. 3.7 g. Man löst zur Trennung in die Isomeren oftmals aus Benzol oder Äther um und erhält zuerst farblose Krystalle vom Schmp. 204°, dann ebensolche vom Schmp. 181—182°.

b) Cannizzaro-Reaktion: 8 g 2-Methyl-2-*p*-tolyl-Δ³-tetrahydro-benzaldehyd werden mit einer erkalteten Lösung von 3 g Ätzkali in 2 ccm Wasser bis zur Bildung einer zähen, unbeweglichen Emulsion geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Dann wird in destilliertem Wasser gelöst und 4-mal mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther-Auszug dient zur Gewinnung des Alkohols (s. u.). Die alkalische Lösung wird mit verd. Salzsäure angesäuert und die in weißen Flocken ausfallende Säure in Äther aufgenommen. Der getrocknete Extrakt hinterläßt nach dem Abdampfen ein alsbald erstarrendes Öl. Durch häufiges Umlösen aus Alkohol ergeben sich 2 Formen in farblosen Krystallen. Zuerst eine vom Schmp. 181°, dann eine vom Schmp. 174°. Beide geben untereinander keine Depression. Die Form vom Schmp. 174° zeigt im Gemisch mit beiden Formen von der Darstellung a) keine Schmelzpunkts-Erniedrigung, die Form vom Schmp. 181° stimmt mit der Form vom Schmp. 181—182° der Darstellung a) überein, gemischt mit der Form vom Schmp. 204° tritt jedoch Schmelzpunktssenkung auf 172—195° ein.

4.545 mg Subst.: 13.005 mg CO₂, 3.190 mg H₂O.

C₁₆H₁₈O₂. Ber. C 78.23, H 7.88. Gef. C 78.21, H 7.87.

2-Methyl-2-*p*-tolyl-Δ³-tetrahydro-benzylalkohol (III).

a) Cannizzaro-Reaktion: Der im vorigen Versuch unter b) angefallene Äther-Auszug aus alkalischer Lösung wird bis zur fast vollständigen Entfernung des Lösungsmittels abgedunstet. Dann wird zur Entziehung des nicht umgesetzten Aldehyds mit Bisulfitlösung geschüttelt. Die Bisulfit-Verbindung wird abgesaugt und mit feuchtem Äther gründlich gewaschen. Die ätherische Lösung wird nach Abtrennung der Bisulfitlösung zur Beseitigung von Sulfitresten mehrmals mit verd. Sodalösung, dann mit Wasser geschüttelt und getrocknet. Die ätherische Lösung hinterläßt ein gelbes Öl, das mehrmals im Vak. destilliert wird. Farbloses Öl vom Sdp.₁₂ 188—192°, das teilweise krystallisiert. Ausb. 0.3 g.

b) Reduktion mit Amalgam: 15 g 2-Methyl-2-*p*-tolyl- Δ^3 -tetrahydro-benzaldehyd werden in 200 ccm Methanol gelöst und 40 ccm Wasser hinzugefügt. Dazu werden 120 g frisch bereitetes, 3-proz. Natriumamalgam gegeben und 36 Stdn. stehen gelassen. Danach wird filtriert, mit Methanol nachgewaschen und dieses im Vak. entfernt. Die zurückbleibende, wäßrige Emulsion wird ausgeäthert. Der Ätherauszug hinterläßt nach dem Trocknen und Abdestillieren ein Öl, das zur Trennung des nicht umgesetzten Aldehyds mit Bisulfitlösung geschüttelt wird. Man läßt zur besseren Abscheidung der Bisulfit-Verbindung über Nacht stehen, saugt diese ab und wäscht sie mit feuchtem Äther gut nach. Im Filtrat trennt man die ätherische Schicht ab, schüttelt sie erst mit Sodalösung, dann mit Wasser gut durch und trocknet. Aus dem Äther erhält man ein gelbes, dickflüssiges Öl, das im Vak. destilliert wird. Sdp.₁₃ 194—197°, Sdp._{1,0} 152—153°. Ausb. 8.5 g. Farbloses Öl, das nach einiger Zeit teilweise krystallisiert. Man saugt die Krystalle ab und löst sie aus Petroläther um. Farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 84°.

5.089 mg Subst.: 15.475 mg CO₂, 4.220 mg H₂O.

C₁₆H₂₀O. Ber. C 83.25, H 9.32. Gef. C 82.96, H 9.28.

2-Methyl-2-[2.4-dimethyl-phenyl]- Δ^3 -tetrahydro-benzoesäure (Ic).

1-Methyl-1-[2.4-dimethyl-phenyl]-butadien, aus 25 g des entspr. Carbinols stammend, wird mit 15 ccm Benzol und 10 g Acrylsäure 2 Stdn. auf 105—110° erhitzt. Es wird in üblicher Weise aufgearbeitet. Rohausbeute 14 g. Man löst fraktionierend aus Petroläther um und erhält 2 Formen in farblosen, körnigen Krystallen. Die zuerst erscheinende Form schmilzt bei 147°, die zweite bei 139—140°. Beide Formen geben untereinander und im Gemisch mit der früher aus dem Aldehyd erhaltenen vom Schmp. 101—102° keine Herabsetzung.

5.024 mg Subst.: 14.470 mg CO₂, 3.690 mg H₂O.

C₁₆H₂₀O₂. Ber. C 78.62, H 8.26. Gef. C 78.60, H 8.22.

3-Methyl-3-phenyl- Δ^4 -tetrahydro-phthalsäure (IVa).

Roh-Dien, das aus 25 g Methyl-allyl-phenyl-carbinol erhalten worden ist, wird mit 20 ccm Benzol und 10 g Maleinsäure-anhydrid 2 Stdn. auf 100—105° erhitzt. Der Rohrinhalt wird mit Äther herausgespült, im Vak. von Lösungsmitteln befreit und der Rückstand mit soviel Sodalösung gekocht, daß alkalische Reaktion herrscht. Das Ungelöste wird durch mehrmaliges Ausäthern beseitigt, die sodaalkalische Lösung mit verd. Salzsäure angesäuert, zur Krystallabscheidung einige Zeit stehen gelassen und abgesaugt. Man wäscht mit Wasser nach und trocknet. Jetzt extrahiert man 5-mal mit Äther, filtriert jedesmal und dampft die vereinten Filtrate im Vak. ein. Der feste Rückstand wird wiederholt aus Alkohol umgelöst. Ausb. 2.5 g. Farblose Krystalle vom Schmp. 178°.

3.468 mg Subst.: 8.793 mg CO₂, 1.876 mg H₂O.

C₁₄H₁₆O₄. Ber. C 69.20, H 6.20. Gef. C 69.15, H 6.05.

3-Methyl-3-[4-methyl-phenyl]- Δ^3 -tetrahydro-phthalsäure (IVb).

Das aus 25 g Methyl-allyl-*p*-tolyl-carbinol dargestellte Roh-Dien wird mit 25 ccm Benzol und 7 g Maleinsäure-anhydrid 2 Stdn. auf 105—110° erhitzt. Man arbeitet wie im vorigen Versuch auf und erhält

5.4 g vom Schmp. 185—186° durch mehrmaliges Umlösen aus Äther. Der Schmelzpunkt sinkt beim Aufbewahren auf 178°.

4.216 mg Sbst.: 10.840 mg CO₂, 2.492 mg H₂O.

C₁₆H₁₈O₄. Ber. C 70.05, H 6.62. Gef. C 70.12, H 6.61.

3-Methyl-3-[2.4-dimethyl-phenyl]-Δ³-tetrahydro-phthalsäure (IVc).

Aus 25 g Methyl-allyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-carbinol bereitetes Roh-Dien wird in 15 ccm Benzol mit 14 g Maleinsäure-anhydrid 2 Stdn. bei 105—110° zur Reaktion gebracht. Es wird in üblicher Weise aufgearbeitet. Rohausbeute 20 g. Man reinigt durch Lösen in Aceton und Fällen mit Petroläther. Schließlich löst man mehrmals aus Essigester um. Schmp. 184°.

5.109 mg Sbst.: 13.255 mg CO₂, 3.200 mg H₂O.

C₁₇H₂₀O₄. Ber. C 70.78, H 7.00. Gef. C 70.76, H 7.01.

3.14-Diphenyl-3.6.10.13-di-endomethylen-3.6.10.13-tetrahydro-anthrachinon (V).

50 g Methyl-allyl-phenyl-carbinol werden in das entsprechende Dien verwandelt, und dieses wird durch Fraktionieren im Vak. möglichst zu reinigen versucht. Nach 2-maligem Fraktionieren werden die unter 15 mm bei 98—110° übergehenden Anteile, 6.5 g, mit 5.5 g *p*-Chinon 2 Stdn. auf 105° erhitzt. Der braunschwarze Rohrinhalt wird mit Äther herausgelöst und von ungelösten Harzmassen filtriert. Das schwärzliche Filtrat wird mit Petroläther bis zur Dunkelrotfärbung der Lösung versetzt, filtriert und im Vak. eingedampft. Der dunkelbraune, schmierige Rückstand wird mit wenig Äther aufgenommen. Dabei scheiden sich Krystalle ab, die abgesaugt und mit Äther gewaschen werden. Durch mehrfaches Umfällen der ätherischen Mutterlaugen mit Petroläther erhält man noch eine kleine Menge. Ausb. 0.3 g. Gelblich grüne Krystalle aus Aceton. Schmp. 233°. Die Äther-Petrolätherlösungen enthalten Hydrochinon und Chinhydron.

5.040 mg Sbst.: 15.930 mg CO₂, 2.380 mg H₂O.

C₂₈H₂₀O₂. Ber. C 86.55, H 5.19. Gef. C 86.24, H 5.28.

3.13-Di-*p*-tolyl-3.6.10.13-di-endomethylen-3.6.10.13-tetrahydro-anthrachinon (VI).

Roh-Dien, aus 2-mal je 25 g Methyl-allyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-carbinol bereitet, wird in zwei Einschlußröhren mit je 25 ccm Benzol und je 15 g Chinon 3 Stdn. auf 105—110° erhitzt. Der schwarze Rohrinhalt wird mit Aceton herausgelöst, Aceton und Benzol unter Vak. abgesaugt und der schwarze, teerige Rückstand mit Äther aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird mit Petroläther gefällt, die Lösung filtriert und im Vak. eingedampft. Das Aufnehmen in Äther, Filtrieren und Eindampfen wird mehrmals wiederholt. Bei jedesmaligem Aufnehmen mit Äther scheidet sich eine grüne, ätherunlösliche Masse ab, die abgesaugt und mit Äther gewaschen wird. Durch mehrfaches Umlösen aus Aceton erhält man gelblich grüne Krystalle vom Schmp. 256°. Ausb. 1.2 g. Aus den Äther-Petrolätherlösungen können reichliche Mengen Hydrochinon isoliert werden.

5.183 mg Sbst.: 16.450 mg CO₂, 2.720 mg H₂O.

C₃₀H₂₄O₂. Ber. C 86.49, H 5.81. Gef. C 86.56, H 5.87