

Der in Essigester schwerer lösliche Anteil krystallisiert aus Essigester in Form von derben, gekreuzten Prismen vom Schmp. 200° (Zers.).

4.546 mg Sbst.: 9.940 mg CO₂, 2.290 mg H₂O. — 2.860 mg Sbst.: 0.357 ccm N (22°, 751 mm).

C₁₆H₁₇O₂N₃S (303). Ber. C 59.4, H 5.6, N 13.9. Gef. C 59.6, H 5.6, N 14.3.

10) Addition von Cyclopentadien an den *p*-Tolyl-vinyl-thioäther (XXXV).

Man erhitzt 100 g reinen *p*-Tolyl-vinyl-thioäther¹⁴⁾ im Autoklaven mit 45 g Cyclopentadien 15 Stdn. auf 180—190°.

Das Reaktionsprodukt wird unter 11 mm destilliert; dabei werden die folgenden Fraktionen erhalten:

I) 60—120° 26 g, II) 120—165°. 12 g, III) 165—180° 75 g.

Im Kolben verbleibt ein Destillationsrückstand von 22 g.

Die Fraktionen I und II bestehen im wesentlichen aus Dicyclopentadien und unverändertem *p*-Tolyl-vinyl-thioäther.

Fraktion III stellt das Anlagerungsprodukt XXXVI von Cyclopentadien an die *p*-Tolyl-vinyl-thioäther vor. Es wird zur Analyse noch einmal destilliert und siedet dann von 175—178°/11 mm.

4.828 mg Sbst.: 13.810 mg CO₂, 3.230 mg H₂O.

C₁₄H₁₆S (216). Ber. C 77.8, H 7.4. Gef. C 78.0, H 7.5.

407. Shin-ichiro Fujise: Synthesen in der Hexahydro-fluoren-Reihe.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Sendai, Japan, u. d. Forschungsanstalt für Physik u. Chemie, Tokio, Japan.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1938.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ hat der Verfasser über die Synthese von 2.3-Dimethyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-fluoren (I) berichtet, wobei er aber damals das Keton nur in Form eines Gemisches von Stereoisomeren isoliert hat.

Die stereochemischen Verhältnisse in der Hexahydro-fluoren-Reihe sind bisher noch nicht studiert worden. Nach den schönen Arbeiten von W. Hückel²⁾ in der Reihe des Hydrindans kann man die Existenz einer Anzahl von Stereoisomerie-Fällen in der Hexahydro-fluoren-Reihe erwarten und auch die Schwierigkeiten erkennen, von denen die Isolierung aller möglichen Isomeren begleitet sein wird.

Dimethyl-hexahydro-fluorennoxim (II) enthält vier asymmetrische Kohlenstoffatome und außerdem eine C:N-Doppelbindung im Molekül, welche letztere *cis*- und *trans*-Isomerie verursacht; bei Dimethyl-hexahydro-fluorenylamin (III), das durch Reduktion des Ketoxims entsteht, tritt am C₉ eine weitere Asymmetrie auf.

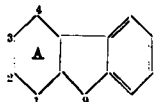
Da die Gewinnung aller Isomere, wie dem Verfasser schien, zuviel Zeit und Mühe beanspruchte, wurde in der dieser Mitteilung zugrunde liegenden Arbeit mehr Wert auf die Isolierung einer stereochemisch reinen Substanz gelegt.

¹⁴⁾ C. 1936 I, 642.

¹⁾ B. 69, 2102 [1936].

²⁾ A. 451, 132 [1926]; 533, 1 [1937].

K. Nakamura³⁾ berichtet, daß bei der katalytischen Reduktion des Fluorenonoxims zwei α - und β -Isomere des Hexahydro-fluorenylamins (IV)



- I. Dimethyl-hexahydro-fluorenon 2.3 = CH₃, 9 = >CO
 II. Dimethyl-hexahydro-fluorenonoxim 2.3 = CH₃, 9 = >C:NOH
 III. Dimethyl-hexahydro-fluorenyl-amin 2.3 = CH₃, 9 = >C<NH₂
 IV. Hexahydro-fluorenyl-amin 9 = >C<H
 V. Hexahydro-fluoren 9 = >CH₂
 VI. Hexahydro-fluorenon 9 = >CO
 VII. Hexahydro-fluorenonoxim 9 = >C:NOH

entstehen und daß sich das α -Isomere bei der Acetylierung in das *N*-Acetyl- β -Isomere umwandelt; daher vermutet er, daß sich beide Isomere nur durch die *cis*- bzw. *trans*-Stellung der Aminogruppe gegenüber dem hydrierten Benzolring (A) des Hexahydrofluorens (V) unterscheiden.

Die Schmelzpunkte der beiden Isomeren zeigt folgende Tafel:

	Hexahydrofluorenylamin		Verfasser	
	α	β	α	β
Basen-acetat*)	147—148°	179—180°	142—143°	173—174°
Basen-benzoat	161—161.5°	—	146—147°	183°
Basen-chlorhydrat	236°	306°	—	—
<i>N</i> -Benzoyl-Derivat	152—153°	223°	{168—170° 224—225°(β)	224—225°
<i>N</i> -Acetyl-Derivat	—	202°	{256—257°(β) 145—146°	256—258°

*) Das Basen-acetat schmolz unter teilweiser Zersetzung.

Zur Untersuchung der Hexahydrofluoren-Reihe bediente sich der Verf. folgender drei Methoden: 1) Darstellung des Hexahydro-fluorenylamins (IV) aus Hexahydro-fluorenon (VI), 2) des 2.3-Dimethyl-hexahydro-fluorenylamins (III) aus dem entsprechenden Keton und 3) Darstellung des Hexahydro-fluorenylamins nach Nakamuras Vorschrift.

1) Hexahydro-fluorenon wurde nach der von J. W. Cook und C. L. Hewett⁴⁾ angegebenen Vorschrift dargestellt: Fluorenon \rightarrow *o*-Phenyl-benzoesäure \rightarrow *o*-Phenyl-hexahydro-benzoesäure⁵⁾ \rightarrow Hexahydro-fluorenon.

Die Eigenschaften des Hexahydro-fluorenon und seines Oxims (VII) nach den Untersuchungen von Cook, Hewett und dem Verfasser sind in der folgenden Tafel wiedergegeben.

Hexahydrofluorenon:	a)	b)	a)		
			Oxim: aus rohem Keton	aus reinem Keton	b)
Schmp.	41.5—42°	43.5—44°	183—185°	130—135°	105—116°
Sdp. ₁	130—132°		a) nach Cook u. Hewett, b) nach Fujise.		

³⁾ C. 1930 1, 2249.

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 1936, 65.

⁵⁾ Wenn die optische Spaltung der Säure leicht möglich wäre, ließe sich opt. aktives Hexahydrofluorenon gewinnen; vergl. dazu den Versuchsteil.

Der Verfasser gewann das rohe Keton in Form eines Gemisches farblos-er Krystalle mit einer hellgelben Flüssigkeit. Nach Umlösen aus Petroläther schmolz das farblose Keton bei 43.5—44°. Das Ketoxim wurde nur aus dem gereinigten farblosen Keton auf zwei verschiedene Weisen dargestellt (s. Versuchsteil) und das rohe Oxim durch mehrmalige Umkrystallisation gereinigt. Trotzdem die Ergebnisse der Elementaranalyse auf Hexahydrofluorenonoxim stimmten, schmolz das Oxim ziemlich unscharf; diese Erscheinung wies darauf hin, daß das Oxim aus einem Stereoisomerengemisch bestand. Cook und Hewett erhielten ein Oxim vom Schmp. 183—185°, der dem des Fluorenonoxims nahe liegt. Als der Verfasser Hexahydrofluorenonoxim (Schmp. 105—116°) mit Fluorenonoxim (Schmp. 192—194°) mischte und das Gemisch umkrystallisierte, erhielt er Krystalle vom Schmp. 183—185°. Das von Cook und Hewett beschriebene hochschmelzende Oxim wird also kein reines Hexahydrofluorenonoxim gewesen sein.

2) 2.3-Dimethyl-hexahydro-fluorenon wurde gemäß unserer früheren Mitteilung¹⁾ in folgender Weise dargestellt:

2.3-Dimethyl-butadien + Zimtsäure \rightarrow 2-Phenyl-4.5-dimethyl- Δ^4 -tetrahydro-benzoesäure (im folgenden Tetrahydrosäure genannt), höchste Ausbeute 74 % d. Th., \rightarrow 2-Phenyl-4.5-dimethyl-hexahydro-benzoesäure (Hexahydrosäure), Schmp. 129—130°, Ausb. 30 % des Reduktionsprodukts, \rightarrow 2.3-Dimethyl-hexahydro-fluorenon (I).

Bei verlängerter Erhitzungsdauer konnte die Höchstaussbeute an Tetrahydrosäure sogar auf 86 % d. Th. gesteigert werden. Die katalytische Reduktion der Tetrahydrosäure wurde nicht nur in absol. Alkohol wie früher, sondern auch in Eisessig-Lösung vorgenommen. Doch ging dabei leider die Erwartung, durch Variation der Reduktionsbedingungen ein Stereoisomeres in überwiegender Menge zu erzeugen, nicht in Erfüllung.

2.3-Dimethyl-hexahydro-fluorenon wurde aus Hexahydrosäure vom Schmp. 129—130° dargestellt; das farblose Keton schmolz nach zweimaligem Umlösen aus Petroläther bei 68°. Der Schmp. änderte sich auch bei weiterer chromatographischer Reinigung (Aluminiumoxyd) nicht, wohl aber verflüssigte sich an der Luft allmählich ein Teil der Krystalle zu einem hellgelben Öl⁶⁾.

Die Oximierung des Ketons ergab nach zweimaliger Umkrystallisation, im Gegensatz zum Hexahydro-fluorenon, ein einheitliches Oxim vom Schmp. 159—159.5°⁷⁾, d. h. es entstand dabei hauptsächlich nur eine Form des Oxims.

3) Darstellung der Amine aus den Oximen. Die katalytische Reduktion von Hexahydro-fluorenonoxim in Eisessig lieferte mit fast quantitativer Ausbeute Aminacetat vom Schmp. 173—174° (β -Amin). Das gleiche Ergebnis, aber mit wesentlich schlechterer Ausbeute, hatte die Reduktion mit Natrium in absol. alkoholischer Lösung.

Bei der Reduktion des Oxims in Alkohol-Eisessig mit Natriumamalgam entstand hauptsächlich das β -Isomere; aus der Mutterlauge ließ sich eine geringe Menge des α -Isomeren isolieren.

2.3-Dimethyl-hexahydro-fluorenonoxim ergab bei der katalytischen Reduktion nur einheitliches Amin. Die Ausbeute war fast quantitativ.

4) Hexahydro-fluorenylamin wurde wie bei Nakamura³⁾ durch katalytische Reduktion des Fluorenonoxims in Eisessig hergestellt. (Die Re-

⁶⁾ Diese Erscheinung wurde auch bei Hexahydro-fluorenon beobachtet.

⁷⁾ Der in der vorangegangenen Mitteil. angegebene Schmelzpunkt (147—151°) entsprach einer noch unreinen Substanz.

duktion wurde nach Absorption von 5 Mol. Wasserstoff unterbrochen.) Die Ausbeute an Hexahydro-fluorenylamin betrug etwas mehr als 57% d. Th.; aus dem neutralen öligen Nebenprodukt konnte etwas Fluoren isoliert werden. Das Mengenverhältnis der beiden Isomeren des Hexahydro-fluorenylamins schwankte je nach Arbeitsbedingungen, doch entstand, im Gegensatz zu der Aminbildung aus Hexahydro-fluorenonoxim, im allgemeinen immer überwiegend das α -Isomere.

Bei der Acylierung von α -Hexahydro-fluorenylamin entstand neben dem α -*N*-Acyl-Derivat auch das *N*-Acyl-Derivat des β -Amins, während bei derselben Behandlung β -Hexahydro-fluorenylamin nur einheitliches β -*N*-Acyl-Derivat ergab. Das α -Hexahydro-fluorenylamin ist also wohl die labile, das β -Amin die stabile Form.

Eine Erklärung dafür, daß Dimethyl-hexahydro-fluorenon bei der Oximierung nur ein einziges Oxim (mit scharfem Schmp.) lieferte, das Hexahydro-fluorenon dagegen kein einheitliches Oxim ergab, läßt sich noch nicht geben.

α -Hexahydro-fluorenylamin wurde bereits von Nakamura in seine opt. aktiven Formen gespalten. Versuche zur opt. Spaltung des β -Isomeren und des Dimethyl-hexahydro-fluorenylamins sind im Gang.

Durch Selen-Dehydrierung ließ sich das Dimethyl-hexahydro-fluorenon in Dimethyl-fluoren vom Schmp. 125° überführen, das mit dem nach K. Alder⁸⁾ aus Dimethyl-tetrahydro-fluoren durch die gleiche Dehydrierung gewonnenen Kohlenwasserstoff übereinstimmte. Dabei wurde aber nicht nur der Kohlenwasserstoff, sondern auch Dimethyl-fluorenon in Form gelber Krystalle erhalten. Die Selen-Dehydrierung des Hexahydro-fluorenon lieferte auch Fluoren und Fluorenon.

Beschreibung der Versuche.

1) *o*-Phenyl-hexahydro-benzoesäure.

o-Phenyl-benzoesäure⁹⁾ wurde mit Natrium und Amylalkohol reduziert. Nach 2-maligem Umlösen aus Petroläther schmolz die reine *o*-Phenyl-hexahydro-benzoesäure bei 105—106° (Ausb. 84% d. Th.). Sdp._{0.02-0.03} 120—123°. Wenn die Säure mit salzsäurehaltigem Eisessig 21 Stdn. im Einschlußrohr auf 130—135° erhitzt wurde, blieb der Schmelzpunkt trotzdem unverändert, d. h. es war dabei keine sterische Umlagerung eingetreten.

0.0659, 0.1080 g Sbst. verbr. 3.14, 5.175 ccm 0.1-*n*.KOH.

$C_{13}H_{16}O_2$. Äquiv.-Gew. (einbasisch), ber. 204, gef. 204, 204.

l-Menthylaminsalz: Nach 2-maligem Umlösen aus verd. Alkohol schmolz das Salz bei 118—122.5°. $[\alpha]_D^{25}$: —23.3° (Alkohol).

Bei der katalytischen Hydrierung lieferte die *o*-Phenyl-benzoesäure eine *o*-Cyclohexyl-benzoesäure vom Schmp. 99.5—97.5°⁴⁾.

0.1037, 0.0544 g Sbst. verbr. 5.025, 2.625 ccm 0.1-*n*.KOH.

$C_{13}H_{16}O_2$. Äquiv.-Gew. (einbasisch). Ber. 204. Gef. 209, 207.

2) Hexahydro-fluorenon (VI).

20 g *o*-Phenyl-hexahydro-benzoesäure ergaben 17.9 g Keton (Ausb. 98% d. Th.). Bei der Hochvakuum-Destillation des rohen Produktes

⁸⁾ B. 71, 379 [1938].

⁹⁾ Da die Ausbeute an *o*-Phenyl-benzoesäure stark von der Reinheit des Fluorenon abhängt, ist möglichst reines Fluorenon zu benutzen.

ging das Keton als hellgelbes Öl über (Sdp._{0,05–0,15} 107–120°), das nach Anreiben Krystalle vom Schmp. 40–43° lieferte. Das aus Petroläther umgelöste reine Hexahydro-fluorenon bildete farblose Krystalle vom Schmp. 43.5–44°. Sdp._{0,8} 126–129°, Sdp._{0,007} 98–103°. Die Krystalle werden bei längerem Aufbewahren oder Erhitzen hellgelb.

2.933 mg Sbst.: 8.993 mg CO₂, 2.03 mg H₂O.

C₁₃H₁₄O. Ber. C 83.8, H 7.5. Gef. C 83.62, H 7.75.

3) Hexahydro-fluorennoxim (VII).

Zur Oximierung wurde reines farbloses Keton verwendet.

a) 3.9 g Keton wurden mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in wäbr. Alkohol oximiert; nach 2-tägig. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde die Lösung 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Das Oxim wurde aus Alkohol-Wasser (2:1) umkrystallisiert. Schmp. 101–108°. Ausb. 3.3 g.

b) 0.16 g Keton in 5 ccm Alkohol versetzte man mit 0.1 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 0.2 g Kaliumacetat in wenig Wasser und brachte das p_H durch Zusatz von Essigsäure auf 4.7¹⁰). Das rohe Oxim schmolz bei 98–111°, das durch Sublimation bei 0.007 mm (Ölbad, 100°) und nachfolgendes Umlösen aus Cyclohexan gereinigte bei 105–110.5°. Fraktionierte Umkrystallisation aus Petroläther ergab auch keinen schärferen Schmelzpunkt (Schmp. 106–116°).

3.513 mg Sbst.: 9.962 mg CO₂, 2.39 mg H₂O. — 5.139 mg Sbst.: 0.319 ccm N (20°, 756 mm).

C₁₃H₁₆ON. Ber. C 77.6, H 7.4, N 7.0. Gef. C 77.34, H 7.6, N 7.2.

4) Hexahydro-fluorenylamin (IV) aus Hexahydro-fluorennoxim.

a) 2.02 g Oxim in Eisessig-Lösung wurden mit 0.2 g Platinoxid und Wasserstoff reduziert. Nach beendigter Absorption wurde der Eisessig im Vak. abdestilliert; aus dem Rückstand krystallisierte das Aminacetat beim Anreiben mit wenig Alkohol aus. Ausb. 2.3 g (97% d. Th.). Es wurde aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert; Schmp. 172–174°.

b) 2 g Oxim wurden in 60 ccm absol. Alkohol gelöst und 4.5 g Natrium unter Erhitzen auf dem Wasserbade portionsweise zugefügt. Nachdem sich alles Natrium gelöst hatte, wurde abgekühlt und mit verd. Salzsäure neutralisiert. Durch Eindampfen auf dem Wasserbade wurde der größte Teil des Alkohols entfernt, dann mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Ätherextrakt hinterließ nur Schmierer. Die wäßrige Lösung wurde daher mit konz. Kalilauge versetzt und mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt wurde eingedunstet und mit Eisessig angesäuert. Bei mehrstündigem Aufbewahren im Eisschrank schied sich das Aminacetat in schönen Krystallen aus. Schmp. 172–173.5°. Ausb. 0.96 g. Nach dem Eindampfen des ätherischen Filtrats blieb ein gefärbter Rückstand, dessen Umkrystallisation schwierig war. Deshalb wurde das Aminacetat durch Zusatz von Salzsäure ins Chlorhydrat übergeführt, das aus absol. Alkohol und absol. Äther umkrystallisiert wurde. Das Chlorhydrat schmolz bei 246–247°. Dieser Schmelzpunkt liegt höher als der des α-Amin-chlorhydrates, weshalb es wahrscheinlich ein leicht

¹⁰⁾ W. Hückel u. M. Sachs, A. 498, 176 [1932].

verunreinigtes β -Isomeres sein dürfte (Schmp. von α -Amin-HCl: 236° , von β -Amin-HCl: 306°).

c) 0.5 g Oxim, 6 ccm Eisessig und 25 ccm absol. Alkohol wurden auf dem Wasserbad ($40\text{--}45^{\circ}$) erwärmt und mit 45 g 2.5-proz. Natriumamalgam behandelt. Die Ausbeute an Aminacetat betrug 0.48 g (Schmp. $164\text{--}168^{\circ}$); nach Umlösen aus verd. Alkohol schmolzen die Krystalle bei $172\text{--}174^{\circ}$ (β -Isomeres). Aus der Mutterlauge konnte ein Aminacetat vom Schmp. $141\text{--}143^{\circ}$ (α -Isomeres) gewonnen werden.

3.488, 3.206 mg Sbst.: 9.306, 8.528 mg CO_2 , 2.704, 2.487 mg H_2O . — 5.021 mg Sbst.: 0.258 ccm N (21° , 758 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. Ber. C 72.9, H 8.5, N 5.7. Gef. C 72.76, 72.55, H 8.67, 8.68, N 5.95.

5) Hexahydro-fluorenylamin (IV) aus Fluorenonoxim.

10 g Fluorenonoxim wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und in Gegenwart von 1.5 g Platinoyd katalytisch reduziert. Nachdem 2 Mol. Wasserstoff absorbiert worden waren, wurde die Flüssigkeit auf $40\text{--}45^{\circ}$ erwärmt; nach Verbrauch von weiteren 3 Mol. wurde die Reduktion unterbrochen. Hierauf wurde die Eisessiglösung im Vak. eingedampft, der Rückstand mit Wasser verdünnt und die als Nebenprodukte entstandenen neutralen bzw. sehr schwach basischen Substanzen mit Äther beseitigt (B). Die wäbr. Lösung wurde mit konz. Kalilauge versetzt, ausgeäthert und nach dem Trocknen das Lösungsmittel verjagt. Die Vakuumdestillation des Rückstandes ergab 5.5 g einer Fraktion vom Sdp.₅ $154\text{--}159^{\circ}$ in einer Ausbeute von 57% d. Theorie. Diese Base war Hexahydro-fluorenylamin (Gemisch von α - und β -Verbindung). Aus der ätherischen Lösung (B) wurde die basische Substanz durch Einleiten von Chlorwasserstoff als Chlorhydrat gefällt (Ausb. 0.4 g. Fluorenylamin?) und dann der Äther abgedampft. Aus dem öligen Rückstand wurden 2.5 g Fluoren erhalten.

6) Trennung des α - und β -Amins.

a) Trennung als Aminacetat: Eine Eisessiglösung von 10 g Oxim wurde katalytisch reduziert und die wäbr. Lösung des entstandenen Aminacetats im Vak. getrocknet (Ausb. 8 g). Der Rückstand wurde auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in Aceton in zwei Teile getrennt. Die in Aceton schwer löslichen Krystalle schmolzen bei $172\text{--}174^{\circ}$ (β -Isomeres, Ausb. 20% des Ausgangsmaterials), die leichter löslichen bei $145\text{--}147^{\circ}$ (α -Isomeres, Ausb. 40%).

1) α -Aminacetat 6.11 mg Sbst.: 0.302 ccm N (11.5° , 760 mm). — 2) β -Aminacetat 5.85 mg Sbst.: 0.296 ccm N (12° , 758 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. Ber. N 5.67. Gef. N 1) 5.93, 2) 6.04.

b) Trennung als Benzoessäuresalz: Eine ätherische Lösung von 15 g Hexahydro-fluorenylamin wurde mit der ber. Menge Benzoessäure versetzt und das Benzoat (Schmp. $154\text{--}158^{\circ}$) durch fraktionierte Krystallisation aus 50-proz. Alkohol in drei Teile zerlegt, wobei zu beobachten war, daß das β -Aminbenzoat schwerer löslich ist als das α -Aminbenzoat. Aus 24 g kryst. Rohprodukt wurden 5 g β -Aminbenzoat vom Schmp. 183° und 5 g α -Aminbenzoat vom Schmp. $146\text{--}147^{\circ}$ isoliert.

β -Aminbenzoat. 9.35 mg Sbst.: 0.357 ccm N (10.3° , 756 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$. Ber. N 4.5. Gef. N 4.5.

7) Derivate des α - und β -Hexahydro-fluorenylamins.

a) *N*-Acetyl-Derivate: Die α -Base wurde mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Sandbad erhitzt. Das Acetylierungsprodukt lieferte aus Alkohol und Petroläther zwei Krystallisationen: die Hauptmenge schmolz bei 148° (der Schmelzpunkt liegt sehr nahe bei dem des Acetats der α -Base, doch zeigt die Mischprobe eine Depression), während sich aus der Mutterlauge Krystalle vom Schmp. 215—218° abschieden. Wahrscheinlich bestanden die hochschmelzenden Krystalle aus unreinem *N*- β -Acetyl-Derivat.

3.772 mg Sbst. (Schmp. 148°): 10.80 mg CO₂, 2.473 mg H₂O. — 5.06 mg Sbst.: 0.275 ccm N (12°, 757 mm).

C₁₈H₁₆ON. Ber. C 78.6, H 8.7, N 6.1. Gef. C 78.1, H 8.14, N 6.48.

Bei der Acetylierung der β -Base ergab sich nur einheitliches *N*-Acetyl-Derivat vom Schmp. 258—259°.

5.91 mg Sbst.: 0.305 ccm N (11.5°, 765 mm).

C₁₈H₁₆ON. Ber. N 6.1. Gef. N 6.23.

b) *N*-Benzoyl-Derivat: Die α -Base wurde nach Schotten-Baumann benzoilyliert. Beim Umlösen aus Eisessig schieden sich Krystalle vom Schmp. 168—170° ab, aus der Mutterlauge solche vom Schmp. 224—225°. Das Ausbeuteverhältnis war etwa 3:2. Die Benzoilylierung der β -Base lieferte nur ein *N*-Benzoyl-Derivat vom Schmp. 224—225°.

8) 2-Phenyl-4.5-dimethyl- Δ^4 -tetrahydro-benzoessäure (Tetrahydrosäure).

2.3-Dimethyl-butadien wurde mit Zimtsäure und Xylol 23 Stdn. im Einschlußrohr auf 150—170° erhitzt. Ausb. 86% d. Th. an Tetrahydrosäure.

9) 2-Phenyl-4.5-dimethyl-hexahydro-benzoessäure.

a) Die katalytische Reduktion in absol. alkoholischer Lösung ergab aus 91.3 g Tetrahydrosäure 23.5 g Hexahydrosäure vom Schmp. 129—130°.

b) Die katalytische Hydrierungsgeschwindigkeit in Eisessig war größer als bei a). Aus 41.4 g Tetrahydrosäure wurden 11.1 g Hexahydrosäure gewonnen.

Das Reduktionsprodukt wurde in Eisessig warm gelöst, die Lösung tropfenweise mit Wasser versetzt und stehengelassen oder auch in absol. Alkohol gelöst und mit etwa $\frac{1}{10}$ Anteil Petroläther versetzt. Nach 2- bis 3-maliger Umkrystallisation war die Hexahydrosäure rein; Schmp. 129—130°.

Nach Eindampfen des Filtrats wurde der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Die Hexahydrosäure siedet bei 132—137°/0.02 mm. Das Destillat wurde weiter umkrystallisiert, wobei sich nochmals etwas Hexahydrosäure vom Schmp. 129—130° gewinnen ließ.

10) Dimethyl-hexahydro-fluoren (I).

46.4 g Hexahydrosäure vom Schmp. 129—130° lieferten 41.4 g Keton; nach 2-maligem Umlösen aus Petroläther (40—60°) schmolzen die reinen Krystalle bei 68°.

2.886 mg Sbst.: 8.863 mg CO₂, 2.201 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O. Ber. C 84.06, H 8.47. Gef. C 83.95, H 8.53.

11) Dimethyl-hexahydro-fluorennoxim (II).

6.3 g Dimethyl-hexahydro-fluoren in 70 ccm Alkohol wurden mit einer gesättigten wäßr. Lösung von 2.3 g Hydroxylamin-hydrochlorid

und 4.4 g Kaliumacetat versetzt und dann die Lösung durch Zugabe von Essigsäure genau auf p_H 4.7 gebracht.

Der ganze Ansatz wurde über Nacht stehengelassen, dabei aber keine Änderung des p_H beobachtet; lediglich ein Teil des Oxims war auskristallisiert. Bei Wasserzusatz fiel alles Oxim aus. Es schmolz bei 145—150° (Ausb. 6.6 g). Nach Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther (Entfärbungskohle) schmolzen die Krystalle bei 159—160°.

3.665 mg Stbst.: 10.524 mg CO₂, 2.727 mg H₂O.

C₁₅H₁₉ON. Ber. C 78.6, H 8.3. Gef. C 78.31, H 8.33.

12) Dimethyl-hexahydro-fluorenylamin (III).

11.5 g des Oxims wurden katalytisch reduziert, wobei in fast quantitativer Ausbeute das Aminacetat vom Schmp. 172—173° entstand.

3.721 mg Stbst.: 10.113 mg CO₂, 3.00 mg H₂O.

C₁₇H₂₅O₂N. Ber. C 74.2, H 9.1. Gef. C 74.13, H 9.02.

Das Chlorhydrat schmolz bei 254—256°.

13) Dehydrierungs-Versuche.

0.9 g Dimethyl-hexahydro-fluorenon und 1 g Selen wurden 7 Stdn. auf 280° (± 5°), dann 14 Stdn. auf 310° (± 5°) erhitzt. Das Dehydrierungsprodukt wurde mit Äther extrahiert und im Vak. destilliert.

Die Hauptfraktion ging bei 202—207°/20 mm über. Ausb. 0.7 g hellgelbe kryst. Masse, Schmp. 103—113°. Nach 2-maligem Umlösen aus Methanol lag farbloses 2.3-Dimethyl-fluoren, vor, Schmp. 125°. Die hellgelbe Mutterlauge wurde eingedampft, der Rückstand in Benzol-Petroläther gelöst und die Lösung durch eine Säule von Aluminiumoxyd laufen gelassen. Das farblose Filtrat ergab noch etwas 2.3-Dimethyl-fluoren. Die gelbe Zone der Säule wurde mit Äther eluiert und die chromatographische Trennung wiederholt. Aus der gelben Zone wurde 2.3-Dimethyl-fluorenon vom Schmp. 109—110° erhalten. Wenn 50 mg 2.3-Dimethyl-fluoren mit 150 mg Natriumbichromat in 0.4 ccm Eisessig oxydiert wurden, entstand auch 2.3-Dimethyl-fluorenon, das nach Reinigung den Schmp. 109—110° zeigte.

2.3-Dimethyl-fluoren. 2.943 mg Stbst.: 9.996 mg CO₂, 1.902 mg H₂O.

C₁₅H₁₄. Ber. C 92.8, H 7.2. Gef. C 92.63, H 7.2.

Die Dehydrierung von Hexahydrofluorenon unter den gleichen Bedingungen lieferte auch Fluoren und eine geringe Menge Fluorenon.

Meinen Mitarbeitern, den HHrn. Dr. J. Murai, K. Hori, J. Matsuzawa, T. Okudera, F. Sasakawa, danke ich für ihre wertvolle Unterstützung.