

dem neuen Ketonester (5.3 g, Sdp.<sub>15</sub> 242—244<sup>0</sup>, Nadelrosetten aus Methylalkohol, Schmp. 42<sup>0</sup>) abtrennen.

12.10 mg Sbst.: 28.95 mg CO<sub>2</sub>, 10.02 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 64.97, H 9.55. Gef. C 65.25, H 9.20.

Die freie Dicarbonsäure bildet aus Methylalkohol Nadeln, Schmp. 114<sup>0</sup>.

8) Nonadecanon-(10)-dicarbonsäure-(1.19): Der aus monomethylsebacinsäurem Blei dargestellte Dimethylester, Sdp.<sub>0,5</sub> 228—230<sup>0</sup>, Schmp. 53<sup>0</sup>, ist schon von Ruzicka, Stoll, Schinn und Seidel<sup>13)</sup> erhalten worden. Die durch alkalische Hydrolyse bereitete Säure kommt aus Ameisensäure in kleinen Nadeln, Schmp. 124<sup>0</sup>.

12.60 mg Sbst.: 30.81 mg CO<sub>2</sub>, 11.27 mg H<sub>2</sub>O.

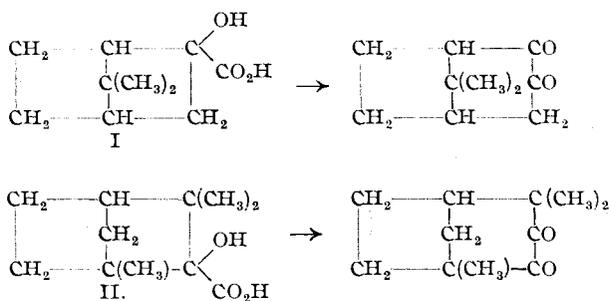
C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 66.69, H 9.94. Gef. C 66.68, H 9.89.

## 80. James Kenner und Ralph Louis Wain: Thermische Zersetzung der Bleisalze einiger $\alpha$ -Oxy-carbonsäuren.

[Aus d. College of Technology, Manchester.]

(Eingegangen am 20. Januar 1939.)

Anschließend an die voranstehende Arbeit<sup>1)</sup> haben wir das Verhalten einiger  $\alpha$ -Oxy-carbonsäuren untersucht. Anlaß hierzu gaben die bei den Bleisalzen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Fenchocarbonsäuren<sup>2</sup> (I) sowie der  $\alpha$ -Oxy-camphenilsäure<sup>3)</sup> (II) entdeckte Fähigkeit zur glatten Ringerweiterung unter Diketonbildung.



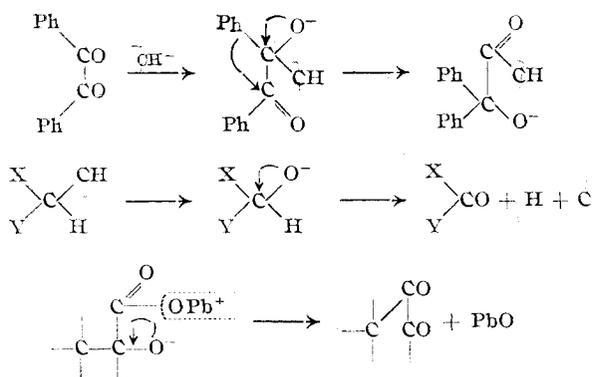
Obleich diese Reaktion eine Umkehrung der Benzilsäurebildung darstellt, sehen wir sie als grundverschieden von dieser an. Während wir die Umwandlung des Benzils bzw. seines Hydrats, mit der Dehydrierung eines Alkohols vergleichen, ist die Diketonbildung als eine Wagner-Meerweinsche Wanderung zu betrachten:

<sup>13)</sup> Helv. chim. Acta **15**, 1459 [1932].

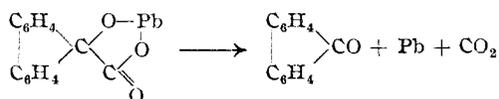
<sup>1)</sup> Kenner u. Morton.

<sup>2)</sup> Wallach, A. **284**, 328 [1895]; **300**, 294 [1898].

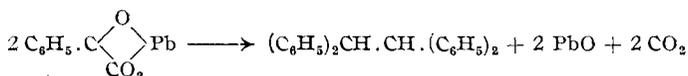
<sup>3)</sup> Lipp, Journ. prakt. Chem. [2] **105**, 63 [1922].



Offenbar spielen aber dabei andere Faktoren mit, denn bei keinem unserer Versuche haben wir eine solche Diketonbildung konstatieren können. Aus diphenylglykolsaurem Blei entsteht quantitativ Fluorenon:



Beim benzilsauren Blei scheint das neben Benzophenon entstehende Blei die Bildung von Diphenyllessigsäure zu bedingen; als drittes Produkt isolierten wir Tetraphenyl-äthan:



Bei den aus cyclischen Ketonen (z. B. Cyclopentanon, -hexanon, Suberon) hergestellten  $\alpha$ -Oxy-säuren erfolgt die Abspaltung des Bleioxyds unter Bildung der betreffenden ungesättigten Säure bzw. des zugehörigen Kohlenwasserstoffs. Die Ausbeuten schwanken ziemlich weit untereinander, aber in einigen Fällen, z. B. Cyclopentencarbonsäure (43 %), Cyclohexencarbonsäure (39 %), 4-Methyl-cyclohexencarbonsäure (36 %), Cyclohepten (32 %), ist diese Darstellungsweise wohl die bisher bequemste.

### Beschreibung der Versuche.

Zur Zersetzung wurden durch doppelte Umsetzung bereitete und bei 110° getrocknete Bleisalze verwendet.

Wo es sich im folgenden um schon bekannte Produkte handelte, wurden diese oder deren Derivate durch direkten Vergleich identifiziert.

Diphenylglykolsaures Blei (5 g) wurde bei etwa 125° dunkel und lieferte bei höherer Temperatur ein fest werdendes Destillat (2,6 g), das nach 2-maliger Umkrystallisation aus Ligroin durch den Schmp. 83° (Oxim, Schmp. 192—194°) als Fluorenon identifiziert wurde.

25 g benzilsaures Blei<sup>4)</sup>, im Ölbad auf 300° erhitzt, lieferten kein Kohlenoxyd (Palladiumchlorür-Probe), sondern etwas Wasser und 11,5 g

<sup>4)</sup> vergl. Zinin, A. **31**, 332 [1839].

eines roten Destillats. Dieses, mit dem ätherischen Auszug des mit Ameisensäure behandelten Rückstands<sup>1)</sup> vereinigt, gab an Sodalösung 3.05 g Diphenyllessigsäure ab, Schmp. 141—145° (Methylester, Schmp. 57—58°). Aus dem nach Verdampfen der ätherischen Lösung zurückgebliebenen roten Öl schieden sich braune Krystalle (2.25 g) ab, die durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Ligroin, Äthylalkohol und Methanol in farblosen Nadeln vom Schmp. 206.5—208° erhalten wurden und sich als Tetraphenyläthan erwiesen.

0.01727 g Sbst.: 0.05906 g CO<sub>2</sub>, 0.01009 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>. Ber. C 93.44, H 6.64. Gef. C 93.30, H 6.54.

Endlich ließen sich aus dem übrig gebliebenen Öl bei 172—175°/27 mm 5.2 g Benzophenon (Schmp. 47—49°; Oxim, Schmp. 138—140°) abdestillieren.

Cyclohexanol-(1)-carbonsaures Blei (50 g) schmolz bei etwa 220°, fing bei 245° an, sich unter Gasentwicklung zu zersetzen, wurde bei 305° dunkelgrau und bei 310° nach beendigter schneller Gasentwicklung wieder fest. Neben 3.6 g Wasser destillierten 6.3 g eines gelben Öls, woraus sich 2.4 g Cyclohexen, Sdp. 80—85° (Nitroschlorid, Schmp. 151—152°) abtrennen ließen. Das übrige Öl wurde mit der ätherischen Lösung vereinigt, die aus dem mit Ameisensäure behandelten festen Zersetzungsrückstand gewonnen worden war, und mit Sodalösung behandelt. Aus dem Soda-Auszug wurden 5 g ölige Säure gewonnen, die sich durch Destillation bei 28 mm in folgende Fraktionen zerlegen ließen: 1) 2 g, Sdp. 60—139°; 2) 9.8 g (fest), Sdp. 142—149°; 3) 0.6 g (fest), Sdp. 150—180°; 4) 1.9 g Rückstand. Fraktion 2), Sdp. bei nochmaliger Destillation: 140.5—142.5°/26 mm, 240—242°/760 mm, Schmp. 33—35° nach Umkrystallisieren aus Wasser. Die Säure entfärbte Brom in Tetrachlorkohlenstoff, ließ sich durch Selen bei 320° in Benzoessäure überführen und erwies sich als  $\Delta^1$ -Tetrahydrobenzoessäure.

0.02341 g Sbst.: 0.05710 g CO<sub>2</sub>, 0.01613 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 66.67, H 8.00. Gef. C 66.51, H 7.72.

v. Auwers und Krollpfeiffer<sup>5)</sup> geben für genannte Säure als Schmp. 38—39° an.

Das Chlorid, mit Phosphorpentachlorid bei 120° bereitet, siedete bei 203—204°.

0.8417 g Sbst. verbr. 11.61 ccm *n*-NaOH.

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>. Ber. Cl 24.57. Gef. Cl 24.48.

Das Amid, aus dem Chlorid und Ammoniak, schmolz bei 129—130.5°. Aschan<sup>6)</sup> gibt 127—128° an.

0.02581 g Sbst.: 2.501 ccm N<sub>2</sub> (17°, 749 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>ON. Ber. N 11.20. Gef. N 11.11.

Das Anilid, aus Ligroin und wäbr. Methanol umkrystallisiert, schmolz bei 110—111°.

0.01713 g Sbst.: 1.074 ccm N (22°, 754 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ON. Ber. N 6.97. Gef. N 7.12.

Cyclopentanol-(1)-carbonsaures Blei (50 g) verhielt sich beim Erhitzen ähnlich wie das Cyclohexanol-Analogon und ergab 6.4 g neutrales Öl (worin weder Cyclopenten noch Keton nachgewiesen werden konnte) sowie 10.3 g Cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1), Schmp. 119—120°. Diese

<sup>5)</sup> B. 48, 1394 [1915].

<sup>6)</sup> A. 267, 268 [1892].

schon von v. Auwers und Krollpfeiffer<sup>5)</sup> in 10-proz. Ausbeute aus der Oxysäure bereitete Säure wurde näher charakterisiert.

Chlorid, Sdp.<sub>758</sub> 179—180°.

0.6047 g Sbst. verbr. 9.23 ccm *n*-NaOH.

$C_6H_7OCl$ . Ber. Cl 27.20. Gef. Cl 27.10.

Amid, Prismen aus Wasser, Schmp. 206°.

0.03050 g Sbst.: 3.379 ccm  $N_2$  (24°, 757 mm).

$C_6H_9ON$ . Ber. N 12.61. Gef. N 12.53.

Das Anilid krystallisierte aus verd. Methanol, Schmp. 125—125.5°.

0.01998 g Sbst.: 1.387 ccm  $N_2$  (25°, 753 mm).

$C_{12}H_{13}ON$ . Ber. N 7.49. Gef. N 7.56.

4-Methyl-cyclohexanol-(1)-carbonsäure-(1) ist früher in verschiedenen Modifikationen<sup>6)</sup> erhalten worden. Die von uns nach dem Ulltéeschen Verfahren<sup>7)</sup> mittels Blausäure erhaltene rohe Säure (Äquivalent 157.0, Ausb. 70%) war ein Gemisch, das nach einmaliger Krystallisation aus Benzol-Ligroin bei 98—122° und dann nach 4-maliger Krystallisation aus Wasser, bei 132—134° schmolz (Äquivalent 158.6) (Perkin<sup>6)</sup> gibt 130—132° an).

Die umkrystallisierte und die rohe Säure verhielten sich bei der Zersetzung ihrer Bleisalze gleich. Es wurden 37.2 bzw. 36.1-proz. Ausbeuten an 4-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1), Schmp. 135—137.5°, erhalten, aber kein Keton. Perkin und Pickles<sup>8)</sup> geben 136—137° als Schmelzpunkt der Säure an.

10 g cycloheptanol-(1)-carbonsaures Blei, bei 160° getrocknet, waren bei 255° geschmolzen und bei 340° wieder fest. Aus dem sauren Anteil der Zersetzungsprodukte konnte kein fester Körper isoliert werden (Schmp. der Cyclohepten-(1)-carbonsäure<sup>9)</sup> 51—53°), aber der neutrale Anteil bestand hauptsächlich aus Cyclohepten (1.2 g), Sdp. 114—117°. Das Nitrosochlorid, mittels Äthylnitrits und Salzsäure in Ligroin dargestellt, schmolz bei 118°.

0.02097 g Sbst.: 1.621 ccm  $N_2$  (19.5°, 739 mm).

$C_7H_{12}ONCl$ . Ber. N 8.67. Gef. N 8.67.

Es gelang nicht, ein Keton unter den Produkten nachzuweisen.

7) Perkin, Journ. chem. Soc. London **89**, 835 [1906]; Skita u. Levi, B. **41**, 2933 [1908]; Aloy u. Rabaut, Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 1549 [1913].

8) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **28**, 1 [1909].

9) Beilsteins Hdbch., Bd. IX, S. 44; Journ. chem. Soc. London **87**, 842 [1905].

10) Buchner, B. **32**, 705 [1899].

### Berichtigung.

Jahrg. **71** [1938], Heft 12, S. 2587. 16. Zeile v. o. und Fußnote lies „isomere“ statt „stereoisomere“.