

verrieben. Die gesamten Krystallisate wurden aus Aceton umkrystallisiert. Schmp. 217—218.5°; $[\alpha]_D^{20}$: —108.5° (in Chloroform).

4.408 mg Sbst.: 12.760 mg CO₂, 3.810 mg H₂O.
C₁₈H₂₆O₂. Ber. C 78.77, H 9.56. Gef. C 78.95, H 9.67.

7-Oxo-2.13-dimethyl-1-äthynyl-Δ⁸-dodekahydrophenanthrol-(1).

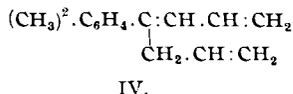
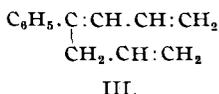
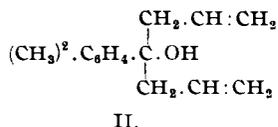
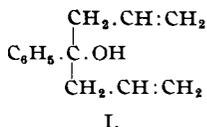
1.72 g Dioxy-dimethyl-äthynyl-dodekahydrophenanthren wurden mit 95 ccm Toluol und 2 g Aluminiumisopropylat auf 110° erhitzt und bei dieser Temperatur mit 14 ccm Cyclohexanon versetzt. Dann wurde 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde, wie beim Oxotrimethyl-dodekahydro-phenanthrol beschrieben, aufgearbeitet. Der Ätherrückstand wurde im Hochvak. bei einer Temperatur von 120—130° sublimiert. Zunächst gingen geringe Mengen öligere Anteile über, die verworfen wurden. Dann sublimierte das reine Keton über. Es wurde aus Aceton-Hexan umkrystallisiert. Schmp. 131—132°; $[\alpha]_D^{20}$: +77.7° (in Chloroform).

4.829 mg Sbst.: 14.050 mg CO₂, 3.810 mg H₂O.
C₁₈H₂₄O₂. Ber. C 79.36, H 8.88. Gef. C 79.35, H 8.83.

50. Erich Lehmann: Neue Diensynthesen (V. Mittel.).

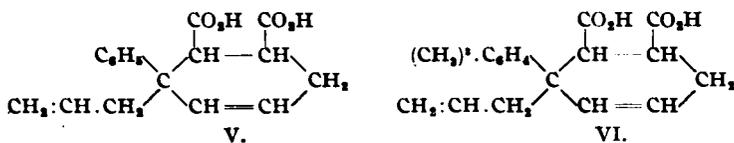
[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Fakultät d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 2. März 1940.)

Die in den bisherigen Mitteilungen¹⁾ geschilderten Umsetzungen hatten alle von Methyl-allyl-aryl-carbinolen (CH₃)(CH₂:CH.CH₂)(Ar)C.OH, die in additionsfähige Diene übergeführt worden waren, ihren Ausgang genommen. Nachstehend sollen nunmehr Reaktionen beschrieben werden, die Diallyl-aryl-carbinole, (CH₂:CH.CH₂)₂(Ar)C.OH, als Ausgangsstoffe verwenden. Während bei den zuerst genannten Carbinolen die Möglichkeit gegeben war, daß sie bei der Wasserabspaltung neben Dienen mit Konjugation auch solche mit 1.4-Anordnung der Doppelbindungen lieferten, war für die neuen Carbinole wegen ihres symmetrischen Baues nur eine Reaktionsmöglichkeit offen, nämlich die zum additionsfähigen 1.3-Dien führende. Obwohl die Diallyl-aryl-carbinole Verbindungen von recht einfacher Struktur und bequem zugänglich sind, scheinen sie dennoch unbekannt zu sein. Das Phenyl-diallyl-



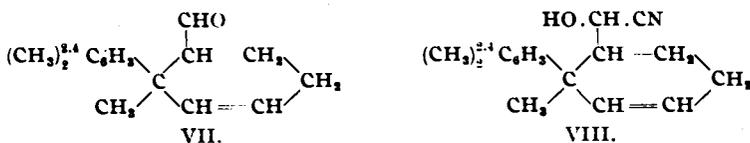
¹⁾ B. 68, 1146 [1935]; 69, 631 [1936]; 71, 1869 [1938].

carbinol I wurde aus Benzoylchlorid durch Umsetzung mit Allylmagnesiumbromid dargestellt, das *o*-Tolyl-diallyl-carbinol II in entsprechender Weise aus *o*-Toluychlorid. Die Überführung der Carbinole in die ungesättigten Verbindungen ging über die zugehörigen Chlormethane, deren Herstellung mit Thionylchlorid am besten gelang. Die Chlormethane konnten wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht rein dargestellt werden. Ihre Umwandlung in die entsprechenden, 3-fach ungesättigten Kohlenwasserstoffe geschah wie üblich durch Auftropfen auf erhitztes Ätznatron. Dabei entstand aus Carbinol I das 4-Phenyl-heptatrien-(1.3.6) (III), aus Carbinol II das 4-[*o*-Tolyl]-heptatrien-(1.3.6) (IV). Beide Triene konnten wegen ihrer Neigung zur Polymerisation nicht gereinigt werden, doch ist ihre Existenz durch die Bildung der Addukte

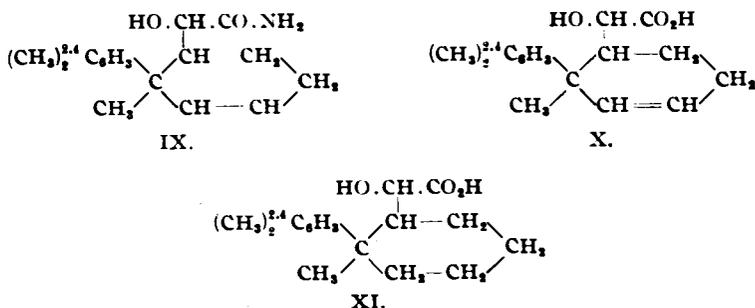


mit Maleinsäureanhydrid bewiesen. Das 4-Phenyl-heptatrien-(1.3.6) lieferte mit diesem Anlagerungspartner die 3-Allyl-3-phenyl- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure (V), das *o*-Tolyl-heptatrien-(1.3.6) die 3-Allyl-3-[2-methyl-phenyl]- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure (VI).

In der I. Mitteilung war der 2-Methyl-2-[2.4-dimethyl-phenyl]- Δ^3 -tetrahydrobenzaldehyd (VII) beschrieben worden. Es war damals nicht geglückt, die Cyanhydrinreaktion mit diesem Aldehyd durchzuführen. Sie gelang nunmehr in derselben Weise über die Bisulfitverbindung wie sie für die beiden



niedrigeren Homologen in der III. Mitteilung geschildert worden ist. Das Cyanhydrin (VIII) ließ sich über die Zwischenstufe des Amids (IX) zu der 2-Methyl-2-[2.4-dimethyl-phenyl]- Δ^3 -tetrahydromandelsäure (X) verseifen, und diese konnte glatt zur entsprechenden Hexahydromandelsäure (XI)



(Schmp. 182°), hydriert werden. Das Amid (IX) wurde in zwei Formen erhalten (Schmp. 213° u. 159°), von der niedriger schmelzenden Form jedoch so wenig, daß bei der Weiterverseifung zur Säure noch kein einheitliches Produkt gewonnen werden konnte. Bezüglich der Struktur der Verbindungen VII bis XI bleibt noch immer die Frage offen, ob es sich um 2-Methyl-2-aryl- oder um 3-Methyl-3-aryl-tetrahydro- bzw. -hexahydromandelsäure handelt, da sich bisher nicht beweisen ließ, in welchem Sinne die Diensynthese verlaufen ist.

Hrn. Dipl. Chem. E. Behrendsen und Hrn. H. Rosenthal danke ich für die wertvolle Unterstützung bei der experimentellen Durchführung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche.

Phenyl-diallyl-carbinol (I).

31.5 g Magnesiumspäne werden in 2.5 l Äther mit 10 g Allylbromid unter Zugabe eines Jodkryställchens und gelindem Erwärmen angesetzt. In den lebhaft sprudelnden Äther wird eine Mischung von 70 g Benzoylchlorid und 182 g Allylbromid eingetropf, so daß der Äther stets in Wallung bleibt. Nach beendeter Zugabe wird noch etwa 2 Stdn. im Sieden gehalten, danach auf Eis gegossen, mit verd. Salzsäure zerlegt und ausgeäthert. Der Äther wird auf ein kleines Volumen eingeengt und zur Entfernung geringer Reste an Benzoylchlorid mehrmals mit verd. Natronlauge durchgeschüttelt. Schließlich wird getrocknet, der Äther abgedampft und das zurückbleibende Öl unter Luftleere destilliert. Sdp.₁₃ 119—120°. Farbloses Öl von eigentümlichem Geruch. Ausb. 83 g.

4.703 mg Sbst.: 14.315 mg CO₂, 3.520 mg H₂O.

C₁₃H₁₆O. Ber. C 82.93, H 8.57. Gef. C 83.04, H 8.37.

o-Tolyl-diallyl-carbinol (II).

47 g *o*-Toluychlorid werden mit 22 g Magnesium und 112 g Allylbromid in 1.5 l Äther grignardiert und wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet, doch wird das Rohöl nach dem Abdampfen des Äthers zur Entfernung des unverbrauchten Toluychlorids 2 Stdn. mit verd. Sodalösung in der Kälte verrührt. Nach dem Aufnehmen in Äther, Trocknen und Verjagen des Äthers unter Luftleere wird destilliert. Sdp.₁₀ 131—132°; Ausb. 49 g.

4.640 mg Sbst.: 14.105 mg CO₂, 3.690 mg H₂O.

C₁₄H₁₈O. Ber. C 83.12, H 8.98. Gef. C 83.00, H 8.90.

4-Phenyl-heptatrien-(1.3.6) (III).

a) Phenyl-diallyl-chlormethan: 10 g Phenyl-diallyl-carbinol werden in 20 ccm Chloroform gelöst und mit 3 g Phosphortrichlorid versetzt. Unter schwacher Selbsterwärmung und Entweichen von Chlorwasserstoff kommt die Reaktion allmählich in Gang. Zur Abscheidung der sich als Trübung ausscheidenden, phosphorigen Säure läßt man 1 Stde. stehen, dekantiert, dampft das Lösungsmittel unter Luftleere ab, nimmt den Rückstand mit Chloroform auf und wiederholt dies so lange, bis sich keine phosphorige

Säure mehr absetzt. Dann entfernt man das Lösungsmittel und erhält ein fast farbloses Öl, das ohne weiteres für die Trien-Herstellung verwendet wird.

Noch einfacher gestaltet sich die Gewinnung des Phenyl-diallyl-chlormethans, wenn man auf 10 g des Carbinols in 15 ccm Chloroform 6.3 g Thionylchlorid unter Kühlung mit Wasser einwirken läßt. Unter Erwärmung entwickeln sich Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehenlassen dunstet man das Lösungsmittel und Reste des Chlorierungsmittels bei 35—40° unter Luftleere ab.

b) Triengewinnung: Das auf die eine oder die andere Art dargestellte Phenyl-diallyl-chlormethan läßt man bei 270—280° auf gekörntes Ätznatron, das sich in einem Destillierkolben befindet, langsam auftropfen, wobei man den Druck bis auf etwa 40 mm erniedrigt. Es geht ein durch Wasser getriebenes, fast farbloses Öl über, das ein Gemisch von Trien und Ausgangsmaterial ist. Man wäscht dieses durch Schütteln mit Wasser und trocknet es über Calciumchlorid. Weitere Reinigung verbietet sich wegen der Polymerisationsgefahr.

4-[*o*-Tolyl]-heptatrien-(1.3.6) (IV).

Die Darstellung des 4-[*o*-Tolyl]-heptatriens-(1.3.6) wird in derselben Weise und mit denselben Mengen durchgeführt wie beim Phenylheptatrien.

3-Allyl-3-phenyl- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure (V).

Die aus 10 g Carbinol stammende, trienhaltige Flüssigkeit (8 g) wird mit 15 ccm Benzol und 6 g Maleinsäureanhydrid im Einschlußrohr 1 Stde. auf 105—110° erhitzt. Man spült den Rohrinhalt mit Äther heraus, dampft die Lösungsmittel unter Luftleere ab, erwärmt die zurückbleibende Masse mit verd. Sodalösung und äthert nach dem Abkühlen mehrmals aus. Der Äther enthält, wenn nicht lange genug erwärmt worden ist, etwa 0.3 bis 0.5 g 3-Allyl-3-phenyl- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure-anhydrid, das nach dem Abdampfen aus Alkohol umgelöst wird. Farblose, derbe Krystalle vom Schmp. 157.5°.

4.206 mg Sbst.: 11.725 mg CO₂, 2.320 mg H₂O.

C₁₇H₁₈O₃. Ber. C 76.09, H 6.02. Gef. C 76.05, H 6.17.

Aus der sodaalkalischen Lösung erhält man die Säure durch Ansäuern mit Salzsäure. Man nimmt in Äther auf, trocknet und löst den Verdampfungsrückstand mehrmals aus Alkohol um. Farblose Nadeln vom Schmp. 174° bei langsamem Erhitzen, sonst je nach Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 174 und 185°, wobei unter Wasserdampfabgabe Anhydridbildung eintritt. Ausb. 1.1 g.

4.935 mg Sbst.: 12.865 mg CO₂, 2.800 mg H₂O.

C₁₇H₁₈O₄. Ber. C 71.30, H 6.36. Gef. C 71.13, H 6.35.

Die Reaktion kann auch ohne Benzol durch Erhitzen der Komponenten im offenen Kolben ausgeführt werden, wobei die Anlagerung unter lebhaftem Stößen vor sich geht.

3-Allyl-3-[2-methyl-phenyl]- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure (VI).

8 g dienhaltige Flüssigkeit, aus 10 g Carbinol gewonnen, werden mit 6.5 g Maleinsäureanhydrid auf 105—110° 1 Stde. erhitzt. Man arbeitet in der üblichen Weise auf und erhält 1.5 g der Säure in großen, farblosen Krystallen aus Alkohol. Schmp. 236—237° nach Sintern.

5.153 mg Sbst.: 13.600 mg CO₂, 3.050 mg H₂O.

C₁₈H₂₀O₄. Ber. C 72.00, H 6.71. Gef. C 72.01, H 6.62.

2-Methyl-2-[2.4-dimethyl-phenyl]- Δ^3 -tetrahydromandelsäure (X).

1) Nitril (VIII) und Amid (IX): 27 g Bisulfitverbindung des 2-Methyl-2-[2.4-dimethyl-phenyl]- Δ^3 -tetrahydrobenzaldehyds werden mit wenig Wasser angeteigt und mit einer konz. wäbr. Lösung von 5.5 g Kaliumcyanid verrührt. Dabei scheidet sich das Cyanhydrin als weiße Schmiere ab, die man noch etwa 15 Min. mit der Lösung durchknetet und dann in Äther aufnimmt.

Zur Überführung in das Amid wird die äther. Lösung mit so viel konz. Salzsäure versetzt, daß eine gleichmäßige Mischung entsteht. Nach mehrtägigem Stehenlassen wird mit Wasser verdünnt. Dabei fallen Krystalle aus, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Vom Filtrat wird die ätherische Schicht abgetrennt und nochmals mit konz. Salzsäure stehen gelassen. Nachdem wieder mit Wasser verdünnt worden ist, wird 3-mal ausgeäthert, der Äther, der das Amid z. Tl. ausfallen läßt, ohne zu trocknen eingengt und gekühlt. Die dabei sich abscheidenden Krystalle werden abgesaugt und mit Äther gewaschen. Aus der Mutterlauge erhält man noch weitere Krystallfraktionen. Man löst mehrmals aus Chloroform um, worin die Verbindung in der Hitze leicht löslich ist. Farblose, glänzende Krystalle, Schmp. 213—214°. Ausb. 5.3 g. Schwer löslich in Äther, sehr schwer in Petroläther.

4.966 mg Sbst.: 13.600 mg CO₂, 3.810 mg H₂O. — 6.595 mg Sbst.: 0.305 ccm N (19°, 757 mm).

C₁₇H₂₃O₂N. Ber. C 74.67, H 8.48, N 5.12. Gef. C 74.71, H 8.58, N 5.38.

Die nicht mehr krystallisierenden Mutterlaugen der ätherischen Lösung werden erneut mit Äther und konz. Salzsäure stehen gelassen, wodurch wiederum Amid gebildet wird, nunmehr jedoch eine zweite Form, die in Äther in der Wärme ziemlich leicht löslich ist. Sie wird mehrmals aus Äther umgelöst und ist auch in den chloroformischen Endlaugen der 1. Form enthalten. Farblose Krystalle vom Schmp. 158.5—159°; Ausb. 0.3 g.

4.778 mg Sbst.: 13.080 mg CO₂, 3.600 mg H₂O. — 2.900 mg Sbst.: 0.129 ccm N (22.5°, 758 mm).

Gef. C 74.70, H 8.43, N 5.12.

2) Säure (X): 2.5 g des Amids vom Schmp. 213—214° werden mit 2.5 g Ätzkali in 50 ccm Alkohol bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht, was etwa 6 Tage dauert. Danach wird der Alkohol abgedampft, wieder mit Alkohol aufgenommen und zur Trockne gebracht. Dann wird mit Wasser gelöst, 15 Min. zur Vertreibung der Alkoholreste auf dem Wasserbade erhitzt, mit Wasser etwas weiter verdünnt und Kohlendioxyd eingeleitet. Dadurch werden die Reste des un-

verseiften Amids zur Abscheidung gebracht. Es wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet (0.6 g). Das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdampfen wird der Rückstand aus Benzol umgelöst. Farblose Krystalle vom Schmp. 149°; Ausb. 1.8 g.

4.827 mg Sbst.: 13.205 mg CO₂, 3.530 mg H₂O.

C₁₇H₂₂O₃. Ber. C 74.40, H 8.09. Gef. C 74.65, H 8.18.

Die Verseifung der zweiten Form wurde zwar schon ausgeführt, doch gelang es noch nicht, ein einwandfreies Produkt zu erzielen. Obwohl die erhaltene Säure schmelzpunktrein war (125—126°), ergaben sich dennoch keine stimmenden Analysenwerte.

3) Anhydrid: 5.75 g der Säure werden mit je 60 ccm Eisessig und Essigsäureanhydrid 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel unter Luftleere wird der Rückstand zur Beseitigung der Reste an Lösungsmittel 4-mal mit Aceton aufgenommen und abdestilliert. Das zurückbleibende, gelbrote Öl erstarrt beim Erkalten und wird aus Petroläther mehrmals umgelöst, wobei man die erste Kochung mit dem Lösungsmittel zunächst nicht verwendet, da sie hauptsächlich Schmierien enthält.

a) Hochschmelzende Form: Farblose Krystalle; Schmp. 105—106°. Ausb. 2 g, 1 g Mischung mit der niedriger schmelzenden Form.

5.335 mg Sbst.: 14.770 mg CO₂, 3.290 mg H₂O.

C₁₇H₁₈O₃. Ber. C 75.53, H 6.72. Gef. C 75.53, H 6.90.

b) Niederschmelzende Form: Die Mutterlaugen und Schmierien werden zur Erzielung weiterer Krystallfraktionen eingengt und aus den anfallenden Ausbeuten durch 30-malige, fraktionierte Krystallisation aus Äther-Petroläther farblose Krystalle vom Schmp. 83—83.5° erhalten. Ausb. 0.35 g rein, 0.25 g Mischung, 0.1 g Ausgangssäure.

4.859 mg Sbst.: 13.450 mg CO₂, 2.920 mg H₂O.

Gef. C 75.52, H 6.73.

2-Methyl-2-[2.4-dimethyl-phenyl]-Δ³-hexahydromandelsäure (XI).

0.85 g 2-Methyl-2-[2.4-dimethyl-phenyl]-Δ³-tetrahydromandelsäure werden in 100 ccm Essigester gelöst und mit 5 g Palladium-Katalysator (1% Pd auf BaSO₄) in der Kälte geschüttelt. Im Verlaufe von 1½ Stdn. ist die nötige Menge Wasserstoff aufgenommen. Danach wird filtriert, wobei Palladium und Bariumsulfat z. Tl. kolloidal hindurchlaufen. Die leicht getrübe Lösung wird im Vak. abgedampft und der Rückstand 6-mal aus Chloroform umgelöst, wobei man tunlichst nicht zu stark einengt und die zuerst herauskommenden Anteile, die die Hauptmenge der Ballaststoffe enthalten, in die zum Schluß anfallende Mutterlauge zurückgibt, die späteren Krystallisationen sammelt und in derselben Weise weiter reinigt. Farblose Krystalle vom Schmp. 182°; Ausb. 0.5 g.

5.175 mg Sbst.: 13.985 mg CO₂, 4.010 mg H₂O.

C₁₇H₂₄O₃. Ber. C 73.86, H 8.76. Gef. C 73.72, H 8.67.