

Phenazin-carbonsäure-(1)-benzolsulfo-hydrazid(XI): Zu einer Suspension von 5.5 g Phenazin-carbonsäure-hydrazid in 20 ccm Pyridin ließ man 6 ccm Benzol-sulfochlorid langsam eintropfen, wobei Erwärmung und Lösung eintrat. Nach 3 stdg. Kochen unter Rückfluß wurde das Pyridin i. Vak. abgedampft und der Rückstand aus Benzol-Pyridin (1:1) umkristallisiert. Ausb. 7.2 g (80% d.Th.); lanzettförmige, blaß-gelbe Nadeln vom Schmp. 233°.

$C_{19}H_{14}O_3N_4S$ (378.2) Ber. C 60.29 H 3.73 N 14.82 Gef. C 59.87 H 3.83 N 14.41

213. Kurt Alder, Joseph Haydn und Wilhelm Vogt: Über das Dimere des α -Phenyl-butadiens. Zur Kenntnis der Dien-Synthese mit unsymmetrischen Addenden*)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rh.]

(Eingegangen am 27. Juli 1953)

Die Konstitution und Konfiguration eines *trans*-1-Phenyl-2-styryl- Δ^5 -cyclohexens für das Dimerisationsprodukt aus α -Phenyl-butadien wurde bewiesen. Die Dimerisation stellt eine „partielle 1.4-Addition“ vor. Die *ortho*-Stellung der Substituenten Phenyl und Styryl im Dimeren folgt den allgemeinen Regeln, die für Dien-Synthesen mit unsymmetrischen Addenden gelten.

Das Dimere des *trans*- α -Phenyl-butadiens (I) ist, seit es von C. Liebermann¹⁾ und C. N. Riiber²⁾ und von C. v. d. Heide³⁾ zum ersten Male aus seinem Monomeren erhalten wurde, wiederholt untersucht worden.

Es ist hier nicht der Ort, im einzelnen die Formeln wiederzugeben, die im Laufe dieser Entwicklung für den Kohlenwasserstoff vorgeschlagen worden sind. Sie entbehren der experimentellen Begründung und entstammen einer Zeit, in der kaum Analogien bekannt waren. Daher mag es genügen, nur auf zwei frühere Interpretationen hinzuweisen, die für das Folgende von Interesse sind.

S. W. Lebedew⁴⁾ hat durch die Darstellung einer Tetrahydro-Verbindung auf die Anwesenheit von zwei Doppelbindungen im Molekül des Dimeren geschlossen. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhielt er — neben Benzaldehyd und Benzoesäure — eine unbekannte Tricarbonsäure $C_{13}H_{14}O_6$, die er als „ α -Phenyl- γ -carboxy-adipinsäure“ $HO_2C \cdot HC(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ ansprach. Diese Beobachtungen waren es, auf die Lebedew seinen Vorschlag für die Struktur des dimeren α -Phenyl-butadiens als eines 1-Phenyl-3-styryl- Δ^5 -cyclohexens (X) begründete. Es wird unten gezeigt werden, daß er — abgesehen von der Lage der Substituenten Phenyl und Styryl zueinander — damit das Richtige getroffen hatte.

Wesentlich jüngeren Datums ist eine zweite Interpretation, die E. Bergmann⁵⁾ für die Dimerisation des α -Phenyl-butadiens gegeben hat. Danach wird der Vorgang einge-

*) Zur Kenntnis der Dien-Synthese, XXXVI. Mittel.; Dissertat. J. Haydn, Köln 1951; XXXV. Mittel.: Liebigs Ann. Chem. 571, 157 [1951].

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 2696 [1902].

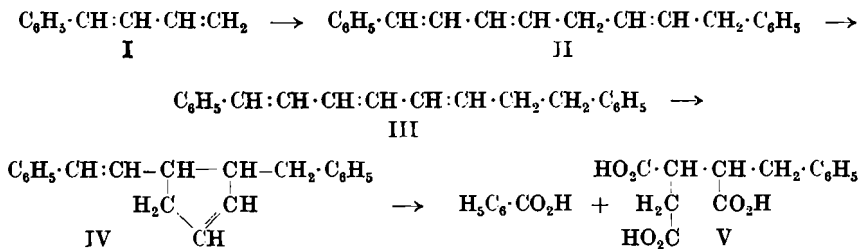
²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 2272 [1904].

³⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 2101 [1904].

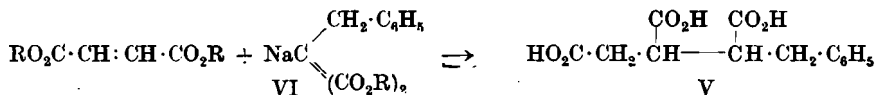
⁴⁾ J. russ. physik.-chem. Ges. 45, 1249 [1913]; J. W. Lebedew u. A. A. Iwanow, ebenda 48, 997 [1916]; vergl. C. 1914, 1407, 1923 I, 1539.

⁵⁾ J. chem. Soc. [London] 1935, 1359.

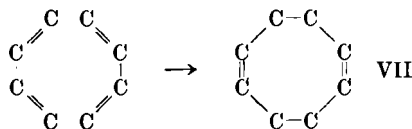
leitet durch eine unter Wasserstoff-Verschiebung erfolgende acyclische Dimerisation (I \rightarrow II), der eine Allyl-Umlagerung (II \rightarrow III) und schließlich eine Cyclisierung (III \rightarrow IV) folgen:



Als Argument für diese Deutung des Dimerisationsvorganges führt E. Bergmann ins Feld, daß sich die von Lebedew neben Benzoessäure beim oxydativen Abbau erhaltene „ α -Phenyl-carboxyadipinsäure“ als identisch erweist mit einer von D. A. Duff und C. K. Ingold⁶⁾ synthetisierten δ -Phenyl-*n*-butan- α,β,γ -tricarbonsäure (V), die durch Addition von Natriumbenzyl-malonsäureester (VI) an Fumarsäureester mit nachfolgender Verseifung und partieller Decarboxylierung bereitet wurde.



Die von E. Bergmann gegebene Formulierung muß überraschen, da sie der Dimerisation des α -Phenyl-butadiens unter allen thermisch, in Abwesenheit von Katalysatoren herbeigeführten Dimerisationen von Dienen eine vollständig exceptionelle Stellung einräumt. Alle Vorgänge dieser Art sind – wie u. a. insbesondere beim Cyclopentadien⁷⁾, beim Cyclohexadien⁸⁾, beim β -Phenyl-butadien⁹⁾, beim β -Cyan-butadien¹⁰⁾ und bei der Butadien-carbonsäure-(1)¹¹⁾ nachgewiesen werden konnte – „partielle 1.4-Additionen“, d. h. Dien-Synthesen,



bei denen ein Mol. die Rolle der Dien-Komponente und ein anderes diejenige des Philodien übernimmt. Die daneben in besonderen Fällen auch nachgewiesene „totale 1.4-Addition“, die zu Abkömmlingen des Cyclooctadiens¹²⁾ (VII) führt, tritt im allgemeinen hinter dieser Reaktionsform zurück.

⁶⁾ J. chem. Soc. [London] 1934, 91; vergl. auch H. N. Rydon, J. chem. Soc. [London] 1935, 423 u. C. K. Ingold u. H. N. Rydon, ebenda 1935, 857.

⁷⁾ Vergl. die Zusammenfassung bei K. Alder u. G. Stein, Angew. Chem. 47, 837 [1934]. ⁸⁾ K. Alder u. G. Stein, Liebigs Ann. Chem. 496, 197 [1932].

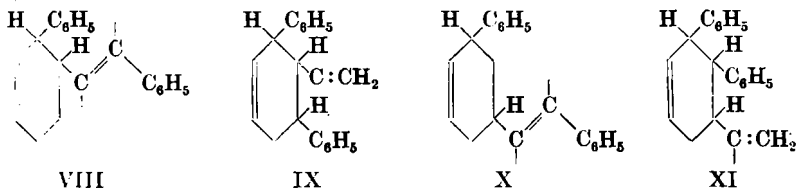
⁹⁾ K. Alder u. J. Haydn, Liebigs Ann. Chem. 570, 201 [1950].

¹⁰⁾ C. S. Marvel u. D. Brace, J. Amer. chem. Soc. 74, 37 [1949].

¹¹⁾ K. Alder u. W. Vogt, Liebigs Ann. Chem. 570, 190 [1950].

¹²⁾ J. G. T. Brown, J. D. Rose u. J. L. Simonsen, J. chem. Soc. [London] 1944, 101; K. Ziegler u. H. Wilms, Liebigs Ann. Chem. 567, 1 [1950]; R. E. Foster, R. S. Schreiber, J. Amer. chem. Soc. 70, 2303 [1948]; A. C. Cope u. W. J. Bailey, J. Amer. chem. Soc. 74, 168 [1952].

Dieser Erfahrungen eingedenk, wird man für die Dimerisation des α -Phenylbutadiens einen analogen Reaktionsverlauf erwarten dürfen und für das Dimere eine der Formeln VIII–XI von vornherein als wahrscheinlich annehmen müssen:

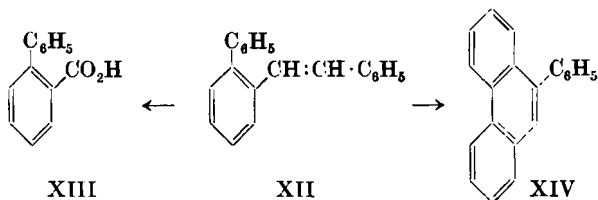


Die von allen Bearbeitern, die das Problem behandelt haben, beobachtete Entstehung von Benzaldehyd bzw. Benzoesäure auch bei der schonenden Oxydation des Dimeren, steht mit den Strukturen IX und XI nicht im Einklang. Sie werden im folgenden mit Sicherheit ausgeschlossen.

Von den verbleibenden Formeln hat die zuerst genannte (VIII) den höheren Grad von Wahrscheinlichkeit; denn aus dem Verlauf von Dien-Synthesen mit unsymmetrischen Addenden¹³⁾ wissen wir, daß α -substituierte Diene allgemein einfach substituierte Philodiene so addieren, daß dabei ganz oder fast ausschließlich Addukte mit *ortho*-ständigen Substituenten entstehen. In der Tat konnten wir auf zwei Wegen den Nachweis dafür erbringen, daß das dimere α -Phenylbutadien die Konstitution VIII besitzt. Wenn in dem (ölgigen) Dimeren überhaupt etwas von dem Isomeren der *meta*-Reihe, dem 1-Phenyl-3-styryl- Δ^5 -cyclohexen (X) vorhanden sein sollte, so ist sein Anteil jedenfalls so gering, daß er sich bislang dem Nachweis entzogen hat. Die eingangs erwähnte Annahme von Lebedew, daß das Dimere die Struktur X besitzt, trifft also für die Stellung der Substituenten -C₆H₅ und -CH:CH·C₆H₅ nicht zu.

Unsere Beweise für die Struktur VIII des Dimeren gründen sich auf die Dehydrierung des Kohlenwasserstoffs und auf seinen oxydativen Abbau.

Die Abspaltung von Wasserstoff mit Hilfe von Schwefel oder von palladiertem Tierkohle ergibt das *o*-Phenylstyrylbenzol (XII), das sich durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in die *o*-Phenylbenzoesäure (XIII) überführen ließ:

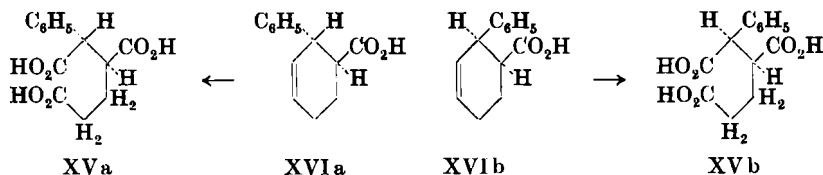


Das als erstes Dehydrierungsprodukt aus dem Dimeren erhaltene Stilben-Derivat XII haben wir nicht isoliert. Daß es tatsächlich gebildet wird, geht

¹³⁾ K. Alder, M. Schumacher u. O. Wolff, Liebigs Ann. Chem. 564, 79 [1949], 570, 230 [1950]; K. Alder u. W. Vogt, Liebigs Ann. Chem. 564, 120 [1949]; J. S. Meek u. J. W. Ragsdale, J. Amer. chem. Soc. 70, 2502 [1948].

nicht allein aus seiner Oxydation, sondern auch daraus hervor, daß die Dehydrierung des Dimeren mit Pd-Tierkohle unter energischen Bedingungen weitergeht und das 9-Phenyl-phenanthren (XIV) ergibt.

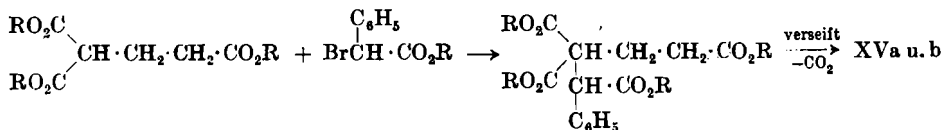
Schon diese Beobachtungen lassen an der Richtigkeit der Struktur VIII für das Dimere keinen Zweifel. Seine Oxydation muß also – neben Benzoesäure – die δ -Phenyl-*n*-butan- α . γ . δ -tricarbonsäure (XV) ergeben. Diese Säure existiert in zwei diastereomeren Formen (XVa) und (XVb), die wir beide in sterisch einheitlicher Form darstellen konnten.



Das Isomere XVa erhielten wir durch Oxydation der *trans*-2-Phenyl- Δ^3 -tetrahydro-benzoesäure (XVIa), die Form XVb analog aus *cis*-2-Phenyl- Δ^3 -tetrahydro-benzoesäure (XVIb). Die beiden Säuren XVIa und b sind bekannt und wurden vor einigen Jahren¹⁴⁾ strukturell und sterisch festgelegt. Daher besteht auch über die Konstitution und über die Konfiguration der beiden Tetracarbonsäuren XVa und b (Schmp. 194–195° bzw. 189°) kein Zweifel. Die durch Abbau des dimeren α -Phenyl-butadiens zum ersten Male von Lebedew erhaltene Säure (vom Schmp. 180–185°) erwies sich mit dem zuerst genannten Isomeren als identisch. Durch diese Beziehung ist nicht allein die Formel VIII für das Dimere, sondern auch die relative räumliche Lage der Substituenten C₆H₅ und -CH:CH·C₆H₅ zueinander bestimmt. Sie stehen in *trans*-Stellung.

Diese Feststellung der Konfiguration ist zunächst überraschend, da sie von anderen Erfahrungen über den sterischen Verlauf von Dien-Synthesen abweicht, wonach man die *cis*-Stellung der beiden Substituenten erwarten sollte. Dabei ist indessen zu berücksichtigen, daß die Dimerisation des α -Phenyl-butadiens durch Erhitzen des Monomeren auf etwa 150° herbeigeführt wird und sich in einem Temperaturbereich vollzieht, in dem die Gültigkeit des „Orientierungsschemas“ erfahrungsgemäß¹⁵⁾ für viele Dien-Synthesen nicht mehr gegeben ist.

Es bleibt schließlich zu untersuchen, wie die Beobachtungen von Bergmann im Lichte der neuen Erkenntnisse zu erklären sind. Bergmann hat eine Säure mit der Struktur einer δ -Phenyl-*n*-butan- α . γ . δ -tricarbonsäure aus Propan- α . α . γ -tricarbonsäureester und Phenyl-brom-essigester synthetisiert:



¹⁴⁾ K. Alder, H. Vagt u. W. Vogt, Liebigs Ann. Chem. 565, 135 [1949].

¹⁵⁾ Siehe z. B. K. Alder, M. Schumacher u. O. Wolff, Liebigs Ann. Chem. 564, 87 [1949].

Die auf diesem Wege erhaltene Säure schmilzt bei 163–165° und ist nach Bergmann nicht identisch mit der Lebedewschen „ α -Phenyl- γ -carboxy-adipinsäure“. Das Präparat von Bergmann stellt, wie wir fanden, ein Gemisch der beiden Diastereomeren XVa und b vor, denn es gelang, daraus durch Kristallisation das Isomere XVa annähernd sterisch rein zu erhalten (Schmp. 188° statt 195°). Dieses Präparat zeigte mit unserm Diastereomeren (XVa) keine Erniedrigung des Schmelzpunktes und war auch mit dem Abbauprodukt des Bis- α -phenyl-butadiens identisch.

Bergmann hat überdies auf dem oben skizzierten Wege VI \rightarrow V nach den Angaben von Duff und Ingold⁶⁾ eine δ -Phenyl-*n*-butan- α - β - γ -tricarbonsäure (V) synthetisiert. Diese Säure fällt in den beiden diastereomeren Formen vom Schmp. 168° und 191° an, von denen die zweite nach Bergmann mit der Säure von Lebedew aus Bis- α -phenyl-butadien (VIII) identisch sein soll. Dieser Befund, der mit unseren Beobachtungen im Widerspruch steht, konnte bei der experimentellen Nachprüfung nicht bestätigt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Förderung dieser Untersuchung zu großem Dank verpflichtet. Dem Fonds der Chemie dankt J. Haydn für die Gewährung eines Stipendiums.

Beschreibung der Versuche

Bis- α -phenyl-butadien (VIII)

24 g *trans*-1-Phenyl-butadien¹⁶⁾ werden unter Zusatz einer Spur Hydrochinon in einem Kolben mit aufgesetztem Steigrohr 1 Stde. auf 150° erhitzt. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes i. Vak. erhält man neben einem geringen Vorlauf von Ausgangsmaterial 18 g *trans*-1-Phenyl-2-styryl- Δ^5 -cyclohexen (VIII) als farbloses, viscoses Öl; Sdp.₁₆ 227–230°, Sdp.₂ 189–191°.

Dehydrierung des *trans*-1-Phenyl-2-styryl- Δ^5 -cyclohexens (VIII)

a) mit Schwefel: 9 g *trans*-1-Phenyl-2-styryl- Δ^5 -cyclohexen werden mit 2,4 g Schwefel 1½ Stdn. auf 230–250° erhitzt. Infolge der Schwefelwasserstoff-Entwicklung erleidet das Gemisch einen Gewichtsverlust von 1,6 g. Bei der Destillation des Dehydrierungsproduktes i. Vak. gehen im Bereich von 190–240°/2 Torr 5,8 g eines gelben viscosen Öles über, in dem das *o*-Styryl-diphenyl (XII) enthalten ist.

Oxydation: Man löst das Dehydrierungsprodukt in etwa 160 ccm Aceton und trägt in die Lösung unter Eiskühlung und mechanischem Rühren allmählich so viel gepulvertes Kaliumpermanganat ein, bis ein Überschuß vorhanden ist. Nach Zusatz von Wasser wird das restliche Permanganat mit Methanol in der Wärme reduziert und die Lösung aufgearbeitet. Dabei erhält man neben einem kleinen Anteil eines flüssigen Kohlenwasserstoffes eine zum Teil kristallisierende Säure, die nach der Methode von N. L. Drake und J. Bronitzky¹⁷⁾ in den *p*-Phenyl-phenacylester übergeführt wird.

Aus dem Rohprodukt lassen sich durch Umkristallisieren aus Benzol und nachfolgendes Auslesen zwei Anteile gewinnen, von denen der eine ein feines Pulver darstellt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester schmilzt er bei 168° und zeigt im Gemisch mit einem Vergleichspräparat von Benzoesäure-*p*-phenyl-phenacylester (Schmp. 168°) keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Der andere Teil, der in Form kleiner Drusen anfällt, schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 162° und erweist sich bei der Mischprobe als identisch mit dem *p*-Phenyl-phenacylester der Diphenyl-*o*-carbonsäure¹⁸⁾ (entspr. XIII).

b) mit Pd-Tierkohle: Man erhitzt 6,3 g *trans*-1-Phenyl-2-styryl- Δ^5 -cyclohexen (VIII) mit 2 g eines 10-proz. Pd-Tierkohle-Katalysators in einer Stickstoffatmosphäre 10 Stdn.

¹⁶⁾ Der monomere Kohlenwasserstoff wurde nach der Methode von A. Klages, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 2649 [1902], gewonnen.

¹⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **52**, 3715 [1930].

¹⁸⁾ Die Diphenyl-*o*-carbonsäure wurde nach dem Verfahren von C. Graebe u. A. Sc. Rateau hergestellt: Liebigs Ann. Chem. **279**, 260 [1894].

auf 340–360°. Während des Prozesses wird das Reaktionsprodukt zur Vervollständigung der Wasserstoff-Abspaltung mit weiteren 0.5 g Katalysator versetzt und schließlich nach dem Abkühlen mit siedendem Essigester extrahiert. Aus der eingeeengten Lösung kristallisiert alsbald das 9-Phenyl-phenanthren (XIV) aus, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 103°¹⁹⁾ schmilzt; Ausb. an gereinigter Substanz etwa 3–4 g.

$C_{26}H_{14}$ (254.3) Ber. C 94.45 H 5.55 Gef. C 94.61, 94.52 H 5.54, 5.56

Oxydation des *trans*-1-Phenyl-2-styryl- Δ^5 -cyclohexens (VIII) zur δ -Phenyl-*n*-butan- α,γ,δ -tricarbonsäure (XVa)

In eine eisgekühlte Mischung aus 7.5 g dimerem *trans*-1-Phenyl-butadien (VIII) und 200 ccm Aceton trägt man nach Zusatz von Natriumhydrogencarbonat unter mechan. Rühren allmählich etwa 35 g gepulvertes Kaliumpermanganat ein. Während der Oxydation werden zu der Lösung verschiedentlich kleine Mengen Wasser zugesetzt, jedoch jeweils nur so viel, daß sich der Kohlenwasserstoff noch nicht abscheidet. Nach Beendigung der Oxydation reduziert man den Überschuß von Kaliumpermanganat durch Erwärmen mit etwas Methanol und arbeitet die Lösung in üblicher Weise auf. Die dabei erhaltene, teilweise kristalline Säure wird durch Aufpressen auf Ton von den anhaftenden Ölen befreit und mehrfach aus Acetonitril umkristallisiert. Auf diese Weise erhält man die δ -Phenyl-*n*-butan- α,γ,δ -tricarbonsäure (XVa) in kleinen Nadeln, die bei 194 bis 195° (Zers.) schmelzen²⁰⁾. Der Schmp. dieser Säure variiert je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 190–198°.

$C_{15}H_{14}O_6$ (266.2) Ber. C 58.64 H 5.30 Gef. C 58.80 H 5.51

Die in dem Ton und in den Acetonitril-Mutterlaugen enthaltenen Öle werden gesammelt und mit Diazomethan verestert. Durch fraktionierte Destillation der Ester läßt sich bei anschließender Verseifung Benzoesäure in fast quantitativer Ausbeute gewinnen.

δ -[*p*-Nitro-phenyl]-*n*-butan- α,γ,δ -tricarbonsäure: 0.8 g der soeben beschriebenen δ -Phenyl-*n*-butan- α,γ,δ -tricarbonsäure (XVa) werden mit 6 ccm Salpetersäure (*d* 1.44) durch Umschütteln und vorsichtiges Erwärmen gelöst. Bei längerem Stehenlassen im Eisschrank scheidet sich das Nitrierungsprodukt in Nadeln aus. Es schmilzt, aus Essigester und Ligroin umkristallisiert, bei 216° (Zers.) und erweist sich als identisch mit dem Salpetersäure-Oxydationsprodukt aus 2-Phenyl-3-äthyl- Δ^3 -tetrahydro-benzoesäure²¹⁾.

$C_{13}H_{12}O_8N$ (311.2) Ber. C 50.16 H 4.21 N 4.50
Gef. C 50.28, 50.23 H 4.21, 4.28 N 4.81

Oxydation der *cis*- und *trans*-2-Phenyl- Δ^3 -tetrahydro-benzoesäure (XVIa und b)

1) δ -Phenyl-*n*-butan- α,γ,δ -tricarbonsäure (XVb) aus *cis*-Form XVIb: Die *cis*-2-Phenyl- Δ^3 -tetrahydro-benzoesäure (XVIb) wird in Essigesterlösung ozonisiert und anschließend mit Kaliumpermanganat nachoxydiert. Man erhält auf diesem Wege die diastereomere Form XVb der δ -Phenyl-*n*-butan- α,γ,δ -tricarbonsäure als farblose Kristallmasse vom Schmp. 189° (aus Acetonitril).

2) δ -Phenyl-*n*-butan- α,γ,δ -tricarbonsäure (XVa) aus der *trans*-Form XVIa: *trans*-2-Phenyl- Δ^3 -tetrahydro-benzoesäure¹⁴⁾ liefert, auf die gleiche Weise behandelt, die Form XVa der δ -Phenyl-*n*-butan- α,γ,δ -tricarbonsäure. Farblose Kristalle vom Schmp. 194–195° (aus Acetonitril).

Im Gemisch mit der im vorstehenden Absatz beschriebenen isomeren Säure tritt eine starke Schmelzpunkts-Erniedrigung ein, dagegen erweist sie sich durch die Mischprobe als identisch mit der durch oxydativen Abbau aus Bis- α -phenyl-butadien erhaltenen Säure von Lebedew.

¹⁹⁾ C. K. Bradsher u. A. K. Schneider, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2960 [1938]; C. K. Bradsher u. R. S. Kittila, ebenda **72**, 277 [1950].

²⁰⁾ Lebedew⁴⁾ gibt für diese Säure einen Schmp. von 180–185° an.

²¹⁾ J. Haydn, Dipl.-Arbeit Köln, 1949.

Nach der Vorschrift von Bergmann erhielten wir eine δ -Phenyl-*n*-butan- α,γ,δ -tricarbonsäure vom Schmp. 163–165°, aus der durch mehrfaches Umkristallisieren ein annähernd sterisch einheitliches Präparat vom Schmp. 188° zu gewinnen war. Im Gemisch mit der oben beschriebenen δ -Phenyl-*n*-butan- α,γ,δ -tricarbonsäure (XVa) vom Schmp. 194–195° trat keine Schmelzpunkts-Erniedrigung ein.

δ -Phenyl-*n*-butan- α,β,γ -tricarbonsäure (V)

Ein nach D. A. Duff, H. N. Rydon und C. R. Ingold⁷⁾ sowie nach Bergmann⁶⁾ hergestelltes Präparat von δ -Phenyl-*n*-butan- α,β,γ -tricarbonsäure (Schmp. 191°) zeigte im Gemisch mit der Form XVa der δ -Phenyl-*n*-butan- α,γ,δ -tricarbonsäure (Schmp. 194 bis 195°) eine deutliche Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Die zweite stereoisomere Form der δ -Phenyl-*n*-butan- α,β,γ -tricarbonsäure schmilzt nach den Angaben der oben genannten Autoren bereits bei 165° bzw. 168°.

214. Hermann Stetter, Eberhardt Siehnhold, Erich Klauke und Marianne Coenen: Eine neue Methode zur Darstellung langkettiger Carbonsäuren, VI. Mittel.*): Darstellung der 5-Cyclohexyl-pentan-carbonsäure-(1)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 27. Juli 1953)

Durch Kochen von Dihydroresorcin in wäßrigen Pufferlösungen vom p_H 6 wurde eine Aldolkondensation zwischen 2 Dihydroresorcin-Molekülen erreicht. Nach der intramolekularen Wasserabspaltung und der katalytischen Hydrierung ergab das Kondensationsprodukt Dicyclohexyl-trion-(2.6.3'). Die Anwendung der früher beschriebenen Säurespaltung und Reduktion auf diese Verbindung führte zur 5-Cyclohexyl-pentan-carbonsäure-(1).

Bei Alkylierungen des Dihydroresorcins in wäßrigem Milieu wurde gelegentlich eine kristallisierte Verbindung erhalten, die auf Grund ihres Schmp. (98°) und ihrer Löslichkeitseigenschaften zuerst für unverändertes Dihydroresorcin gehalten wurde. Bei näherer Untersuchung zeigte es sich aber, daß diese Verbindung die für Dihydroresorcin charakteristische Reaktion mit Formaldehyd zu Methylen-bis-dihydroresorcin nicht gibt. Außerdem zeigt der Misch-Schmelzpunkt mit Dihydroresorcin eine deutliche Depression. Die Elementaranalyse ergab die für Dihydroresorcin errechneten Werte, während die Molekulargewichtsbestimmung das doppelte Molekulargewicht des Dihydroresorcins ergab. Es handelt sich also um ein „dimeres Dihydroresorcin“.

Um die Bedingungen dieser Dimerisierung näher zu untersuchen wurde Dihydroresorcin in wäßrigen Pufferlösungen von verschiedenem p_H -Wert längere Zeit unter Rückfluß erhitzt. Dabei zeigte es sich, daß sich die Dimerisierung des Dihydroresorcins in schwach saurem Milieu leicht erreichen läßt. Als optimale Bedingungen erwiesen sich 10stdg. Kochen von Dihydroresorcin in Pufferlösungen von p_H 6. Unter diesen Bedingungen konnte Dihydroresorcin in 78-proz. Ausbeute in das „dimere Dihydroresorcin“ übergeführt werden.

*) V. Mittel.: H. Stetter u. W. Dierichs, Chem. Ber. 86, 693 [1953].