

(Methanol/Benzol). Ausb. 20 g (71% d.Th.). (Nach der Vorschrift von M. Mavrojannis¹³) erhielten wir nur Ausbeuten unter 15% d.Th.).

10. *p*-Nitro- β -methoxy- α -cyan-zimtsäure-äthylester: Durch Zusammengießen einer äther. Lösung von *p*-Nitrobenzoyl-cyanessigsäure-äthylester und einer Lösung von Diazomethan in Äther und unter nachfolgendem Abdampfen des Lösungsmittels verbleiben in fast quantitativer Ausbeute schwach gelb gefärbte Kristalle, die aus Methanol umkristallisiert werden. Schmp. 136°.

$C_{13}H_{12}O_5N_2$ (276.2) Ber. N 10.14 Gef. N 10.25

11. *p*-Nitrobenzyl-benzyl-cyanessigsäure-äthylester: In einer äther. Lösung von 30 g Benzyl-cyanessigsäure-äthylester werden 3.5 g feinverteiltes Natrium unter Rühren im Laufe von 1½ Stdn. aufgelöst. Dann gibt man eine Lösung von 25 g *p*-Nitro-benzylchlorid in Äther hinzu. Es wird 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, darauf filtriert und das zurückbleibende Natriumchlorid mit Äther gewaschen. Der Ätherrückstand wird zur Entfernung des nicht umgesetzten *p*-Nitro-benzylchlorids mit 200 ccm warmem Alkohol ausgezogen. Der verbleibende Rückstand wird dann aus Benzol/Ligroin bzw. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 29 g (58% d.Th.); Schmp. 131°.

$C_{19}H_{18}O_4N_2$ (338.4) Ber. C 67.44 H 5.36 N 8.28 Gef. C 67.55 H 5.40 N 8.37

154. Hermann Stetter und Marianne Coenen: Eine neue Methode zur Darstellung langkettiger Carbonsäuren, VIII. Mitteil.*): Zur Kenntnis der Michael-Addition bei 1-Alkyl-cyclohexandionen-(2.6)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 27. April 1954)

Durch Michael-Addition von 1-Methyl-cyclohexandion-(2.6) und 1-Allyl-cyclohexandion-(2.6) an Acrylnitril und Acrylsäureester in absol. Alkohol konnten unter gleichzeitiger Alkohololyse die Ester der offenkettigen δ -Ketosäuren erhalten werden, die durch Verseifung und Wolff-Kishner-Reduktion γ -Methyl-azelainsäure und γ -Allyl-azelainsäure ergaben.

In der letzten Veröffentlichung dieser Reihe konnten wir zeigen, daß die Michael-Addition von Dihydroresorcin an α . β -ungesättigte Ester, Nitrile oder Ketone eine einfache Möglichkeit bietet, um zu in 2-Stellung alkylierten Dihydroresorcinen zu gelangen. Die Addukte konnten durch das vereinfachte Verfahren der Säurespaltung und Reduktion (direkte Wolff-Kishner-Reduktion) in langkettige Carbonsäuren übergeführt werden. Die Ausbeuten bei der Spaltung und Reduktion waren bei einigen der angeführten Beispiele nicht zufriedenstellend, da bei der Säurespaltung bereits wieder eine teilweise Rückspaltung der Addukte eintritt.

Da die Säurespaltung der in 2-Stellung dialkylierten Dihydroresorcine sehr viel leichter und glatter erfolgt als bei den Monoalkylierungsprodukten¹⁾, war zu erwarten, daß solche Michael-Addukte, welche diesen dialkylierten Dihydroresorcinen entsprechen, bei der Säurespaltung und Reduktion bessere Ausbeuten an langkettigen Carbonsäuren ergeben würden als die früher beschriebenen Addukte.

¹³) C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **132**, 1054 [1901].

*) VII. Mitteil.: H. Stetter u. M. Coenen, Chem. Ber. **87**, 869 [1954].

1) H. Stetter u. E. Klauke, Chem. Ber. **86**, 513 [1953].

Durch Verseifung und Reduktion dieser beiden Ketosäureester bildet sich γ -Allyl-azelainsäure (V), deren Dimethylester nach der Veresterung der Rohsäure in 58-proz. Gesamtausbeute anfällt.

Es ist beabsichtigt, zu untersuchen, wie weit der hier gefundene Reaktionsverlauf der Michael-Addition von monoalkylierten Dihydroresorcinen verallgemeinert werden kann.

Beschreibung der Versuche

4-Oxo-7-cyan-5-methyl-heptan-carbonsäure-(1)-äthylester(I): Zu einer Lösung von 0.2 g Natrium in 30 ccm absol. Äthanol gibt man 12.6 g (0.1 Mol) 1-Methylcyclohexandion-(2.6)³ und 5.8 g (0.11 Mol) frisch destilliertes Acrylnitril und erhitzt unter Feuchtigkeitsausschluß 10 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbad. Dabei färbt sich das Reaktionsgemisch braun. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. auf dem Wasserbad wird der ölige Rückstand in Äther aufgenommen. Der Ätherextrakt wird mit verd. Sodalösung und darauf zweimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit frisch geglühtem Natriumsulfat destilliert man den Äther ab und unterwirft den Rückstand der fraktionierten Vakuumdestillation. Ausb. 14.2 g (63% d.Th.); Sdp.₁₂ 186–190°.

$C_{12}H_{19}O_3N$ (225.3) Ber. C 63.97 H 8.50 N 6.22 Äthoxyl 20.00
Gef. C 64.15 H 8.56 N 6.06 Äthoxyl 19.89

4-Oxo-7-cyan-5-allyl-heptan-carbonsäure-(1)-äthylester(III): Zu einer Lösung von 0.4 g Natrium in 50 ccm absol. Äthanol gibt man 15.2 g (0.1 Mol) 1-Allylcyclohexandion-(2.6)² und 5.8 g (0.11 Mol) frisch destilliertes Acrylnitril. Das Reaktionsgemisch wird 8 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt, wobei es sich zunächst kirschrot dann braun färbt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. auf dem Wasserbad bleibt ein braunroter Sirup, der in 100 ccm Äther gelöst wird. Die äther. Lösung wird mit verd. Sodalösung und darauf zweimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit frisch geglühtem Natriumsulfat destilliert man den Äther ab und unterwirft den Rückstand einer fraktionierten Vakuumdestillation. Ausb. 15.8 g (63% d.Th.); Sdp.₁₀ 198–202°.

$C_{14}H_{21}O_3N$ (251.3) Ber. C 66.90 H 8.42 Gef. C 67.23 H 8.50

4-Oxo-5-allyl-heptan-dicarbonensäure-(1.7)-diäthylester (IV): Zu einer Lösung von 0.5 g Natrium in 30 ccm absol. Äthanol gibt man 15.2 g (0.1 Mol) 1-Allylcyclohexandion-(2.6)² und 11 g (0.11 Mol) Acrylsäure-äthylester (frisch destilliert). Die Lösung wird 8 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. auf dem Wasserbad wird der sirupöse Rückstand in 100 ccm Äther gelöst. Die äther. Lösung wird mit verd. Sodalösung und darauf zweimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit frisch geglühtem Natriumsulfat destilliert man den Äther ab und unterwirft den Rückstand einer fraktionierten Vakuumdestillation. Ausb.: 19.7 g (66.1% d.Th.); Sdp.₁₀ 196°.

$C_{16}H_{26}O_5$ (298.4) Ber. C 64.40 H 8.78 Gef. C 64.41 H 8.52

Verseifung und Reduktion der δ -Ketoester

γ -Methyl-azelainsäure (II): 20 g feingepulvertes Natriumhydroxyd werden unter schwachem Erwärmen in 150 ccm Diäthylenglykol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 22.5 g (0.1 Mol) der Verbindung I und 12.5 ccm 85-proz. Hydrazin⁴). Das Reaktionsgemisch wird 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei man durch Zugabe von kleinen Mengen absol. Methanols die Temperatur der siedenden Lösung auf ca. 115° einstellt. Darauf destilliert man das gebildete Wasser, Methanol und überschüss. Hydrazinhydrat

³) Bessere Ausbeuten an dieser Verbindung erhält man, wenn man die früher (H. Stetter u. W. Dierichs, Chem. Ber. 85, 66 [1952]) beschriebene Kondensation in 50-proz. wäbr. Methanol durchführt. Die Methylierung ist unter diesen Bedingungen in 8 Stdn. beendet. Man erhält die Verbindung in 65-proz. Ausbeute.

⁴) Siehe H. Stetter u. M. Coenen, Chem. Ber. 87, 872, Anm. 5 [1954].

soweit ab, daß die Temperatur der siedenden Lösung 195° erreicht (Thermometer in der Flüssigkeit!) und erhitzt bei dieser Temperatur weitere 15 Stdn. unter Rückfluß. Beim Abkühlen erstarrt der Kolbeninhalt. Durch Zugabe von 150 ccm Wasser bringt man alles in Lösung und säuert mit konz. Salzsäure an, wobei sich die Säure als dunkles Öl abscheidet. Man schüttelt dreimal mit je 100 ccm Äther aus und trocknet den Ätherextrakt mit frisch geglühtem Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man 19.1 g (95.0% d.Th.) der rohen Säure, die zur Identifizierung und Reinigung in den Dimethylester übergeführt werden kann.

γ -Methyl-azelainsäure-dimethylester: Zu 17.0 g der rohen γ -Methyl-azelainsäure gibt man 40 ccm absol. Methanol und 4 ccm konz. Schwefelsäure. Nach 3stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad am Rückflußkühler läßt man erkalten, destilliert den größten Teil des Methanols i. Vak. ab und gießt den Rückstand auf fein zerstoßenes Eis. Der sich abscheidende Ester wird in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung entsäuert und mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers destilliert man den Ester i. Vak. Ausb. 13 g (66.5% d.Th.); Sdp.₁₆ 158°.

$C_{12}H_{22}O_4$ (230.3) Ber. C 62.58 H 9.63 Gef. C 62.59 H 9.66

γ -Allyl-azelainsäure (V): Durchführung der Verseifung und Reduktion wie in vorstehendem Beispiel. Reduktionsansatz: 20 g gepulvertes Natriumhydroxyd in 150 ccm Diäthylenglykol, 12.5 ccm 85-proz. Hydrazin, 25.1 g (0.1 Mol) des Esters III oder 29.8 g (0.1 Mol) des Esters IV.

Nach dem Abkühlen löst man den erstarrten Kolbeninhalt durch Zugabe von 150 ccm Wasser und säuert mit konz. Salzsäure an. Man schüttelt dreimal mit je 100 ccm Äther aus und trocknet die äther. Schicht mit frisch geglühtem Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt die rohe γ -Allyl-azelainsäure als Öl in etwa 93-proz. Ausbeute zurück. Die Säure wird zur Identifizierung und Reinigung in den Dimethylester überführt.

γ -Allyl-azelainsäure-dimethylester: 20 g der rohen γ -Allyl-azelainsäure werden in 60 ccm absol. Methanol gelöst und tropfenweise mit 6 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Man erhitzt darauf das Gemisch 4 Stdn. unter Rückfluß auf dem Wasserbad und destilliert nach dem Erkalten den größten Teil des Methanols i. Vak. ab. Der Rückstand wird dann auf fein zerstoßenes Eis gegossen und der ausgeschiedene Ester in Äther aufgenommen. Die äther. Lösung wird mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung entsäuert, mit Wasser gewaschen und mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers destilliert man den Rückstand i. Vak. Ausb.: 13.7 g (61% d.Th.); Sdp.₁₃ 174°.

$C_{14}H_{24}O_4$ (256.3) Ber. C 65.59 H 9.44 Gef. C 65.74 H 9.53

155. Philip S. Bailey: Notiz über die Ozonisierung von 1.2-Diphenylinden*)

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe]

(Eingegangen am 3. Mai 1954)

Die Literaturangabe, nach der 1.2-Diphenylinden bei der Ozonisierung in anomaler Reaktion *o*-Benzoyl-benzoin liefert, hat sich als irrtümlich erwiesen; es bildet vielmehr das normale Ozonid.

1929 ozonisierten A. G. Banus und F. Calvet¹⁾ 1.2-Diphenylinden (I) in Eisessiglösung in der Absicht, dabei *o*-Benzoyl-desoxybenzoin (V) zu gewinnen. Sie erhielten jedoch ein bei 121–123° schmelzendes Reaktionspro-

*) V. Mitteil. über den Verlauf der Ozonspaltung; IV. Mitteil.: R. Criegee, G. Blust u. H. Zinke, B. 87, 766 [1954]. ¹⁾ An. Soc. españ. Fisica Quim. 27, 49 [1929].