

KURT ALDER †¹⁾ und MARIANNE GÜNZL-SCHUMACHER²⁾

Ein Beitrag zum Verhalten organischer Peroxyde

Über die Autoxydation des 3^c.6^c-Diphenyl-Δ⁴-cyclohexen-dicarbonensäure-(1^c.2^c)-dimethylesters³⁾

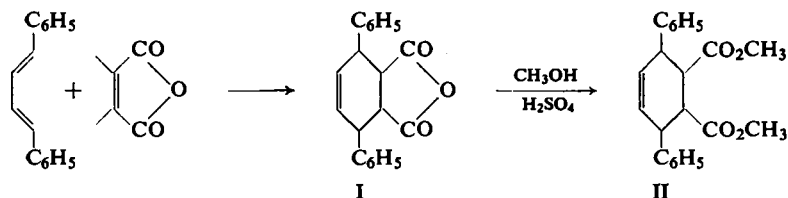
Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln a. Rh.

(Eingegangen am 8. Dezember 1958)

Bei der Veresterung des Additionsproduktes aus *trans,trans*-1.4-Diphenyl-butadien und Maleinsäure-anhydrid erhält man einen Dimethylester, der unter den mildesten Bedingungen, z. B. mit molekularem Sauerstoff, Azodicarbon-säure-dimethylester und mit katalytisch erregtem Wasserstoff, einheitliche, kristalline Derivate liefert. Das Autoxydationsprodukt ist ein Hydroperoxyd, das bei der Umsetzung mit organischen Aminen interessante Abwandlungs-produkte liefert.

1. DER 3^c.6^c-DIPHENYL-Δ⁴-CYCLOHEXEN-DICARBONSÄURE-(1^c.2^c)-DIMETHYLESTER UND SEINE AUTOXYDATION ZU EINEM PEROXYD

Die vorliegende Untersuchung geht aus von einer Zufallsbeobachtung, die bei der Bearbeitung des Addukts I aus *trans,trans*-1.4-Diphenyl-butadien und Maleinsäure-anhydrid⁴⁾ unsere Aufmerksamkeit erweckte. Bei der üblichen Veresterung des Anhydrids I mit Methanol/Schwefelsäure erhält man ein öliges Produkt, das bisher allen Kristallisationsversuchen getrotzt hat. Da es jedoch schon unter den mildesten Bedingungen mit einer Reihe von Agenzien, wie molekularem Sauerstoff, Azodicarbonsäureester und katalytisch erregtem Wasserstoff, in hohen Ausbeuten einheitliche kristalline Derivate liefert, ist an seiner strukturellen und sterischen Einheitlichkeit kaum zu zweifeln, wenngleich sich Nebenbestandteile mit voller Sicherheit nicht ausschließen lassen.



Unter diesen Derivaten nimmt *eine* Verbindung den ersten Rang ein, die mit überraschender Leichtigkeit dann entsteht, wenn man den Ester II der Luft aussetzt. Im

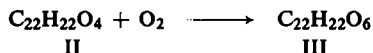
¹⁾ Herrn Prof. Dr. phil., Dr. h. c., Dr. E. h. K. ALDER gilt auch an dieser Stelle mein aufrichtiger Dank für die bereitwillige Förderung dieser Arbeit.

²⁾ Ein Teil der hier mitgeteilten Ergebnisse ist bereits in der Dissertat. M. SCHUMACHER, Univ. Köln 1948, Teil II, niedergelegt.

³⁾ Auszugsweise vorgetragen auf der Nordwestdeutschen Chemiedozenten-Tagung in Marburg; vgl. auch *Angew. Chem.* 70, 403 [1958].

⁴⁾ K. ALDER und M. SCHUMACHER, *Liebigs Ann. Chem.* 571, 87 [1951].

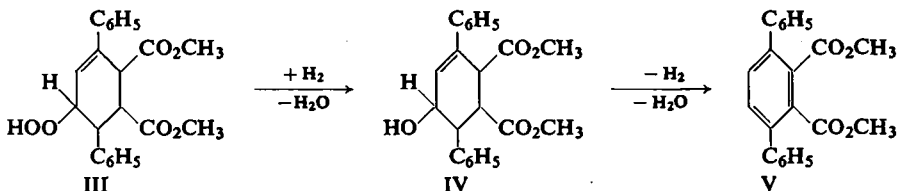
Verlaufe weniger Tage erfolgt unter Aufnahme von 1 Mol. Sauerstoff seine Überführung in eine feste kristalline Substanz, die alle Reaktionen eines organischen Peroxyds zeigt, so z. B. aus einer angesäuerten Kaliumjodidlösung die berechnete Menge Jod in Freiheit setzt.



Da die Verbindung mit CH_3MgBr Methan entwickelt und im IR-Spektrum die charakteristischen OH-Banden aufweist, kann es sich nur um ein Hydroperoxyd $\text{R}-\text{OOH}$ handeln.

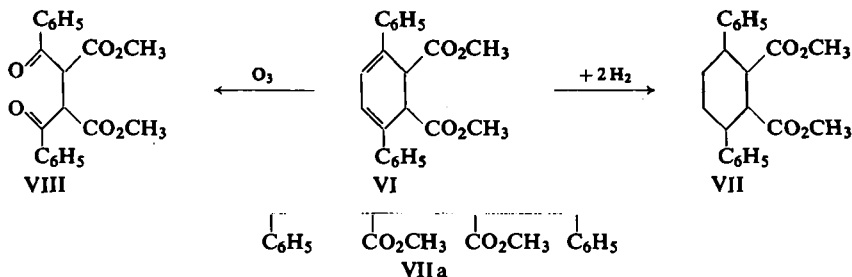
2. REDUKTION DES PEROXYDS ZUM ALKOHOL

Wir konnten die Reduktion des Hydroperoxyds auf einer Reihe von Wegen bewerkstelligen. So liefert naszierender oder katalytisch erregter Wasserstoff⁵⁾ den zugehörigen Alkohol IV, der — da er sich mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid acetylieren läßt und bei der Chromsäureoxydation ein Keton liefert — sekundär sein muß.



Den Nachweis, daß sowohl im Peroxyd als auch im Alkohol IV das Kohlenstoffgerüst des Esters II unverändert erhalten geblieben ist, konnten wir dadurch erbringen, daß wir den Alkohol IV quantitativ in das aromatische Grundsystem, den 3,6-Diphenyl-phthalsäure-dimethylester (V) überführten.

Diesen glatten Übergang verdanken wir einer Dehydrierungsmethode, die wir seinerzeit⁶⁾ gefunden und ausgearbeitet haben. Sie beruht auf der Behandlung der zu dehydrierenden Substanz mit Selendioxyd in Eisessig oder Acetanhydrid und besitzt vor den üblichen Dehydrierungsmethoden mit Schwefel oder Selen den Vorzug, schon in verdünnten Lösungen und bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen vor sich zu gehen. Die Überführung des Alkohols IV in den Phthalester V besteht in einer



⁵⁾ H. HOCK und W. SUSEMIHL, Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 61 [1933]; R. CRIGEE, ebenda 77, 24 [1944]; W. TREIBS, Chem. Ber. 84, 438 [1951] u. a. m.

⁶⁾ K. ALDER und M. SCHUMACHER, Liebigs Ann. Chem. 571, 122 [1951].

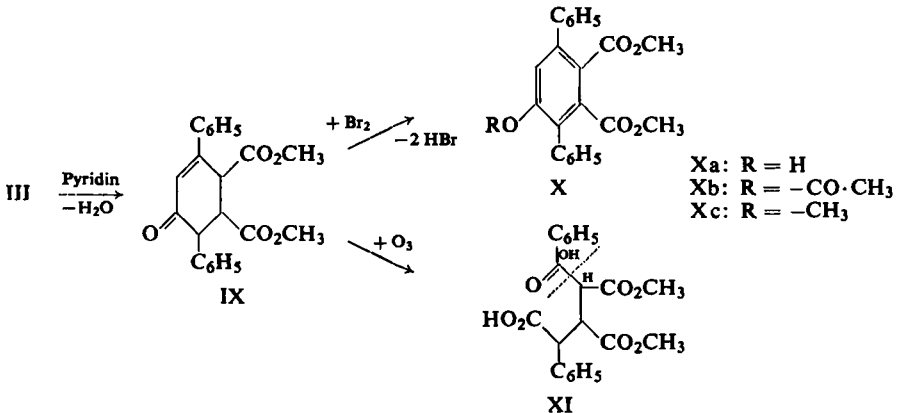
Dehydratisierung und einer Dehydrierung. Es ist uns gelungen, diese beiden Vorgänge voneinander zu trennen und so zu einem interessanten Zwischenprodukt zu gelangen. Bei kurzem Erwärmen des Alkohols IV mit Maleinsäure- oder Phthalsäure-anhydrid spaltet er Wasser ab und geht in einen 3.6-Diphenyl-dihydro-phthalsäure-dimethylester VI über.

Wie zu erwarten, liefert dieser, mit Selendioxyd in Acetanhydrid behandelt, spielend den Phthalester V, während er bei der katalytischen Hydrierung nicht weniger glatt den Perhydroester VII ergibt, und zwar in der sterisch einheitlichen *all-cis*-Form VII a⁴⁾.

Weiterhin konnten wir den Übergang III → IV durch Einwirkung gewisser Basen, wie Dimethylanilin und *N*-Äthyl-piperidin, auf das Peroxyd erreichen. Man geht dabei wohl kaum fehl in der Annahme, daß der Übergang $C_{22}H_{22}O_6 \rightarrow C_{22}H_{22}O_5$ auf der Neigung der Amine beruht, in Aminoxyde überzugehen.

3. DARSTELLUNG EINES KETOESTERS AUS DEM PEROXYD

Die Einwirkung von organischen Basen kann auch einen anderen Verlauf nehmen. Ersetzt man nämlich in den Versuchen das Dimethylanilin durch Pyridin oder Chinolin, so gelangt man zu der Verbindung IX, die die Funktionen eines Ketoesters besitzt, wie aus der Darstellung eines Semicarbazones sicher hervorgeht.



Die Anwesenheit der Doppelbindung läßt sich durch katalyt. Hydrierung leicht nachweisen. Die Reduktion mit Hydrazin-hydrat nach WOLFF-KISHNER und anschließende Dehydrierung führt wiederum zum Phthalester V und beweist, daß das Kohlenstoffgerüst erhalten geblieben ist.

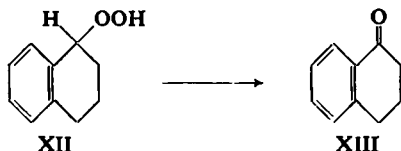
Eine Dehydrierung ohne Abspaltung von Sauerstoff gelingt glatt mit Hilfe von Brom in Eisessig bei mäßiger Wärme. Als Phenol gibt das Dehydrierungsprodukt Xa beim Kochen mit Acetylchlorid eine Acetylverbindung Xb und mit Diazomethan einen Methyläther Xc.

Die Ozonisation führt zur β -Ketosäure XI, deren Säurespaltung neben *Benzoessäure*, α -Phenyl-tricarballoylsäure liefert.

Da man bei der Reduktion nach CLEMMENSEN sowohl des hydrierten Ketons als auch eines isomeren Ketons, das aus dem perhydrierten Alkohol (entspr. IV) mit

Chromsäure entsteht, in beiden Fällen nur den bekannten⁴⁾ 3^c.6^f-Diphenyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(1^c.2^c)-dimethylester erhält, läßt sich eine sterische Zuordnung der beiden Ketone nicht treffen.

Die Beobachtungen haben dazu angeregt, die Einwirkung von Pyridin und Chinolin auch auf das Tetralinperoxyd XII⁵⁾ als Modellsubstanz zu übertragen.



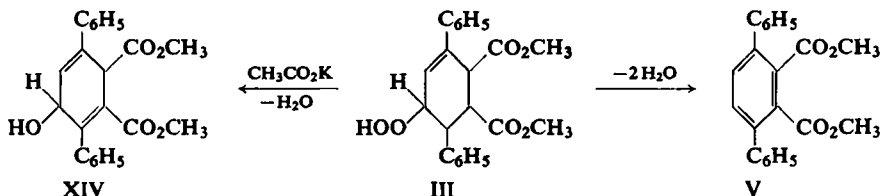
In Analogie zu dem oben gezeigten entsteht dabei das bekannte⁵⁾ α -Tetralon (XIII). Im Falle des Tetralinperoxyds erfolgt die Einwirkung von Basen jedoch nicht so differenziert wie bei unserem Peroxyd; denn sowohl Dimethylanilin und Piperidin als auch Pyridin führen hierbei stets zu α -Tetralon.

Das Bild dieser unspezifischen Wirkung organischer Basen auf das Tetralinperoxyd XII wird abgerundet durch die bereits bekannte⁵⁾ Beobachtung, daß auch wäßriges Alkali nur eine Umwandlung in α -Tetralon bewirkt.

4. AROMATISIERUNG DES PEROXYDS

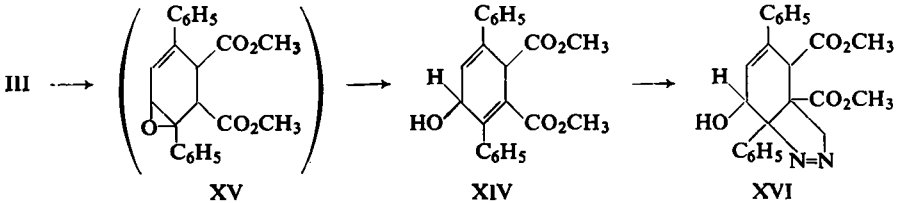
Bei Versuchen, das Peroxyd III mit Hilfe von wäßrigem Alkali zu verseifen, verliert dieses quantitativ den Sauerstoff in Form von Wasser und liefert den Aromaten V.

Unter den allermildesten Bedingungen vollzieht sich der gleiche Übergang mit imponierender Leichtigkeit schon bei Raumtemperatur quantitativ, wenn man sekundäre Basen, wie Piperidin und Diäthylamin, auf das Peroxyd III einwirken läßt.

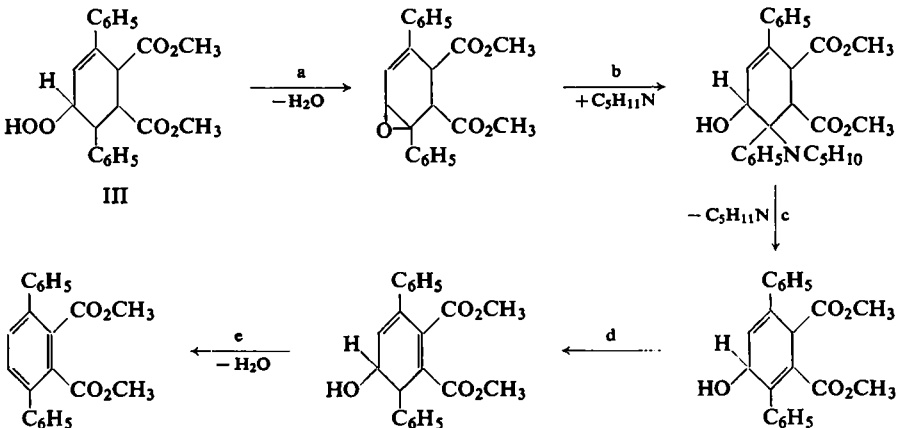


Es ist uns geglückt, in dem Hydroxy-dien XIV ein Zwischenprodukt dieses zunächst schwer verständlichen Überganges zu isolieren, nämlich dadurch, daß man das Peroxyd mit einer alkoholischen Lösung von wasserfreiem Kaliumacetat behandelt. Dieser Vorgang entspricht summarisch der Einwirkung von Pyridin auf das Peroxyd III; während jedoch der Ketoester IX keine Neigung zur Aromatisierung zeigt, geht das Isomere XIV schon durch kurzes Schmelzen mit Maleinsäure-anhydrid oder durch Aufkochen mit Acetanhydrid in den Ester V über; vor allem aber verläuft dieser Prozeß mit Piperidin schon bei Raumtemperatur. Wir haben es in XIV zweifellos mit einer Zwischenstufe zu tun, die auch bei der Einwirkung von Piperidin auf das Peroxyd durchlaufen wird. Die bisher mit diesem Zwischenprodukt durchgeführten Umsetzungen, wie die Dehydratisierung zum Aromaten V, die katalytische Hydrierung zu einer Perhydroverbindung (die übrigens identisch ist mit dem Perhydroalkohol, der dann aus dem Peroxyd III selbst entsteht, wenn man es in Essigester-Lösung in

Gegenwart von Pd/Tierkohle hydriert) sowie die Anlagerung von 1 Mol. Diazo-methan unter Bildung eines Pyrazolinderivates XVI machen die Formel XIV eines Hydroxy-diens wahrscheinlicher als diejenige eines En-epoxyds (XV), die theoretisch auch möglich wäre. Zudem zeigt das IR-Spektrum die typischen OH-Frequenzen. Es ist aber durchaus möglich, daß das En-epoxyd XV ein Zwischenprodukt auf dem Wege vom Peroxyd III zum Phthalsäuretyp V ist.



Denn dadurch würde die Tatsache verständlicher, daß gerade die sekundären Amine diesen Übergang bewerkstelligen. Dieser auf den ersten Blick überraschende Vorgang scheint, in einzelne Phasen aufgelöst, erklärlich:



Die Wirkung des Piperidins (und ähnlicher Basen) besteht danach aus:

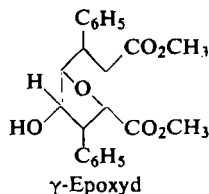
- a) einer Wasserabspaltung aus dem Peroxyd III
- b) der Öffnung des Oxidoringes und Anlagerung desamins
- c) der Herausbildung der 2. Doppelbindung unter Abspaltung desamins
- d) der Wanderung der neuen Doppelbindung in die konjugierte Stellung und
- e) der Abspaltung des 2. Moleküls Wasser.

Alle Teilreaktionen entsprechen allgemeinen Erfahrungen der organischen Chemie.

5. VERHALTEN DES PEROXYDS GEGEN METHANOLISCHE CHLORWASSERSTOFFSÄURE

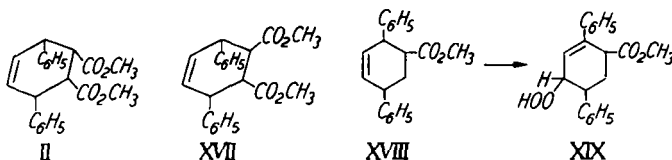
Gegen saure Agenzien zeigt das Peroxyd III ein anderes Verhalten. Schon unter milden Bedingungen — bei der Einwirkung von methanol. Chlorwasserstoffsäure bei Raumtemperatur — erleidet es eine Isomerisierung zu einer gesättigten Verbindung,

vermutlich einem γ -Epoxyd⁷⁾, dessen Konstitution aber bisher noch nicht eindeutig bewiesen werden konnte. Es kann nur soviel gesagt werden, daß auch hier das Kohlenstoffgerüst erhalten geblieben ist, da sich die Verbindung über ein Zwischenprodukt nach CLEMMENSEN zum bekannten⁴⁾ 3 ϵ .6 ϵ -Diphenyl-cyclohexan-dicarbon-säure-(1 ϵ .2 ϵ)-dimethylester reduzieren läßt.



6. KONSTITUTION DER SUBSTRATE UND IHRE NEIGUNG ZUR AUTOXYDATION

Die Untersuchung der Frage, in welchem Zusammenhang die Autoxydation des Esters II mit seiner Konstitution und Konfiguration steht, haben wir begonnen und sind dabei bisher zu dem Schluß gelangt, daß der Ester II keinen Einzelfall darstellt, obschon seine rasche Autoxydation und die ausgezeichneten Kristallisationseigenschaften seiner Derivate besonders hervorzuheben sind. Schon bei einer Änderung der Konfiguration der Estergruppen wird die Fähigkeit zur Autoxydation aufgehoben, wie das Beispiel des Additionsproduktes XVII aus *trans,trans*-1.4-Diphenyl-butadien und Fumarsäure-dimethylester zeigt.



7. MODELLVERSUCHE

Setzt man den 2 ϵ .5 ϵ -Diphenyl- Δ^3 -cyclohexen-carbonsäure-(1 ϵ)-methylester (XVIII) dem Sauerstoff der Luft aus, so läßt er sich unter den gleichen Bedingungen, wie das für den Ester II angegeben ist, in ein Peroxyd XIX überführen, allerdings erst in der 10–15fachen Zeit.

Einige Abwandlungen dieses Peroxyds sind im experimentellen Teil angegeben.

Als Ergänzung zu dem eben Gesagten haben wir in einer Reihe von Modellversuchen den Sauerstoff durch andere Addenden ersetzt. Die Versuche gehen von der Erkenntnis aus, daß diese Autoxydation formal als eine „En-Synthese“ unter Wanderung der Doppelbindungen aufzufassen ist. Bei solchen Reaktionen verhält sich der molekulare Sauerstoff, wie in älteren Arbeiten von K. ALDER und Mitarbb.⁸⁾ gezeigt werden konnte, vielfach genauso wie der Azodicarbonsäure-dimethylester $\text{RO}_2\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}_2\text{R}$. Es lag also nahe, diese Komponente auf den Ester II zur Einwirkung zu bringen. Das Ergebnis entsprach den Erwartungen: Der Azoester lagert sich schon in verdünnter ätherischer Lösung und bei Raumtemperatur quantitativ unter Bildung der Additionsverbindung XX an.

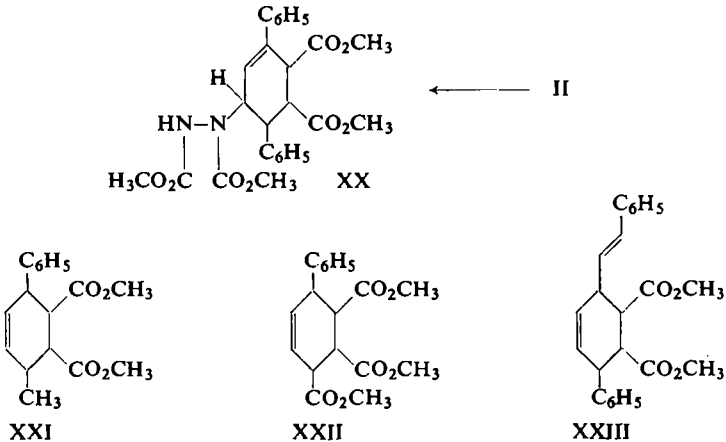
Schließlich haben wir auch die Einwirkung von Selenioxyd auf den Ester II studiert und festgestellt, daß schon bei Raumtemperatur in Acetanhydrid unter Selbst-

⁷⁾ Vgl. hierzu die Umwandlung von Hydroperoxyden in α -Epoxyde bei H. HOCK und K. GÄNICKE, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1430 [1938]; R. CRIEGEE, H. PILZ und H. FLYGARE, ebenda 72, 1799 [1939].

⁸⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 27 [1943].

erwärmung seine quantitative Dehydrierung zum 3.6-Diphenyl-phthalsäure-dimethylester (V) erfolgt.

Nicht weniger glatt verläuft die katalyt. Hydrierung des Esters II und führt zum sterisch einheitlichen 3^c.6^c-Diphenyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(1^c.2^c)-dimethylester (VIIa)⁴⁾. Daneben tritt in kleiner Menge noch ein kristallines Isomeres des Esters II auf, dessen Konstitution vorerst noch offen bleiben muß.



Daß auch andere, ähnlich gebaute Addukte, die durch Dien-Synthese gewonnen wurden, wie XXI aus 1-Phenyl-4-methyl-butadien und Maleinsäure-anhydrid, XXII aus Cinnamylidenessigsäure-methylester und Maleinsäure-anhydrid, XXIII aus 1.6-Diphenyl-hexatrien und Maleinsäure-anhydrid, in der Kälte kristalline Additionsprodukte mit dem Azoester liefern, zeigt ebenfalls, daß es sich hierbei nicht um ein vereinzelt Phänomen handelt. Wenngleich die Autoxydationsprodukte dieser Verbindungen bisher nicht immer kristallin erhalten werden konnten, liegt das vielleicht weniger in der Natur der Verbindungen als in unseren eigenen, noch unzulänglichen Methoden.

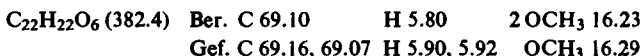
Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sagen wir für die Unterstützung der vorliegenden Untersuchung unseren besonderen Dank.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Autoxydation des 3^c.6^c-Diphenyl- Δ^4 -cyclohexen-dicarbonsäure-(1^c.2^c)-dimethylesters (II) zum Peroxyd III: 5 g all-cis-Anhydrid I⁴⁾ werden mit 120 ccm Methanol und 5 g konz. Schwefelsäure 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man dampft die Hauptmenge des Alkohols auf dem Wasserbad ab und fällt das Reaktionsprodukt durch Wasserzusatz⁹⁾ aus. Es wird in Äther aufgenommen und über CaCl₂ getrocknet. Beim Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein fast farbloses zähflüssiges Öl, das in einem offenen Gefäß unter Zusatz von Methanol der Luft ausgesetzt wird. Im Laufe einiger Tage beginnt die Abscheidung farbloser Kristalle, die ab-

⁹⁾ Bei zu starkem Einengen der sauren Lösung entsteht mitunter schon hier ein krist. Niederschlag, der aus dem weiter unten S. 834 beschriebenen „Isomerisationsprodukt“ im Gemisch mit geringen Mengen an festem Peroxyd III besteht.

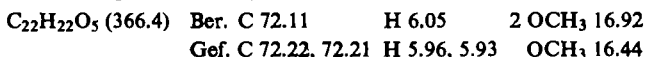
gesaugt und aus viel Methanol oder Essigester umgelöst werden. Das *Peroxyd III* bildet so wohlausegebildete, seidig glänzende, zu Rosetten vereinigte Nadeln vom Schmp. 185° (Zers.).



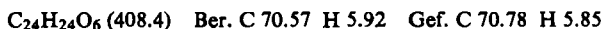
Bei fortgesetzter Einwirkung von Luftsauerstoff auf die Mutterlaugen scheiden sich weitere Anteile des gleichen Peroxyds III ab, so daß die Autoxydation nahezu quantitativ ist. Aus einer angesäuerten Kaliumjodidlösung setzt es die äquiv. Menge Jod in Freiheit: 98.96, 102.76 mg (0.26, 0.27 mMol) Peroxyd verbrauchen 5.90, 6.02 ccm 0.0988 *n* Na₂S₂O₃ (ber. 5.24, 5.44 ccm).

Reduktion des Peroxyds III zum Alkohol IV

a) *Durch katalytische Hydrierung*: 1.2 g *Peroxyd III* werden in Eisessig mit PtO₂ als Katalysator in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Dabei wird 1 Mol. *Wasserstoff* verbraucht. Bereits während der Hydrierung scheidet sich der *Alkohol IV* in feinen Nadeln ab. Nach beendetem Versuch saugt man die Kristalle ab und gewinnt den Rest durch Eindampfen des Eisessigs i. Vak., Schmp. 165–166° (aus Methanol).



Acetylverbindung: Durch 2½ stdg. Kochen des Alkohols IV mit der 10fachen Menge frisch dest. Acetanhydrid erhält man nach dem Abdestillieren des überschüss. Acetanhydrids i. Vak. eine *Monoacetylverbindung* vom Schmp. 163° (aus Methanol).



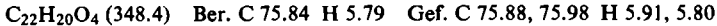
b) *Durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff*: Zu der oben beschriebenen Acetylverbindung vom Schmp. 163° gelangt man auch auf folgendem Wege: 0.6 g *Peroxyd III* werden mit 20 ccm *Eisessig* und 0.5 g *Zn*-Staub 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann gießt man vom überschüss. *Zn*-Staub ab, verdampft den *Eisessig* i. Vak., nimmt den Rückstand in Wasser auf, äthert ihn erschöpfend aus und versetzt ihn sogleich mit Diazomethan. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol erhält man 2 Anteile: Als Hauptprodukt die *Acetylverbindung* vom Schmp. 163° und als Nebenprodukt eine Verbindung vom Schmp. 107–108°, die nicht näher untersucht wurde.

c) *Durch Einwirkung von Grignard-Lösung*: In eine Grignard-Lösung, hergestellt aus 0.3 g Mg und 2.5 g *Äthylbromid* in 20 ccm absol. Äther, trägt man eine Suspension von 2 g *Peroxyd III* in absol. Äther ein. Unter lebhafter Entwicklung von *Äthan* geht die Reaktion vor sich; nach deren Beendigung wird der Ansatz in Eiswasser, dem etwas verd. Salzsäure zugesetzt ist, eingetragen. Dabei fällt das Reaktionsprodukt krist. aus; man saugt es ab und kristallisiert aus Methanol um. Schmp. 165°. Es gibt im Gemisch mit dem nach a) gewonnenen *Alkohol IV* keine Depression des Schmp.

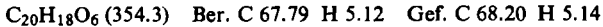
d) *Durch Einwirkung von Dimethylanilin bzw. N-Äthyl-piperidin*: Bei 4 stdg. Kochen des *Peroxyds III* mit überschüss. *Dimethylanilin* erhält man nach dem Verdampfen des Amins ein Öl, das nach kurzer Zeit kristallisiert. Es schmilzt nach dem Umlösen aus Methanol bei 165–166° und erweist sich durch die Mischprobe als identisch mit dem *Alkohol IV* vom gleichen Schmp. Mit *N-Äthyl-piperidin* gelangt man zum gleichen Alkohol.

Dehydratation des Alkohols IV zum 3.6-Diphenyl-Δ^{3.5}-cyclohexadien-dicarbon säure-(1.2)-dimethylester (VI): Eine abgewogene Menge des *Alkohols IV* vom Schmp. 165–166° wird mit einem geringen Überschuß *Maleinsäure-anhydrid* (oder *Phthalsäure-anhydrid*) in einem Reagenzglas zum Sieden erhitzt. Dabei erfolgt Abspaltung von Wasser, das sich an den kälteren Teilen des Glases niederschlägt. Nach dem Erkalten reibt man den Schmelzkuchen

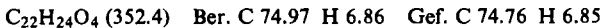
mit wenig Methanol an, wobei er zu einer farblosen Kristallmasse erstarrt. Nach wiederholtem Umlösen aus Methanol zeigt das gebildete *Dien VI* den Schmp. 116–117°.



Bei der *Ozonisation des Diens VI* in Essigester erhält man in guter Ausbeute das *Diketon VIII*. Es bildet, aus Methanol umgelöst, glitzernde Kristalle vom Schmp. 182°.

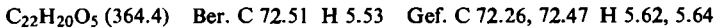


Die *katalytische Hydrierung des Diens VI* verläuft in Eisessig unter Zusatz von PtO_2 als Katalysator glatt und führt zu einem hydrierten *Ester VIIa* vom Schmp. 104° (aus Methanol), der sich durch die Mischprobe als identisch erweist mit dem *3^c.6^c-Diphenyl-cyclohexan-dicarbonensäure-(1^c.2^c)-dimethylester⁴⁾* vom gleichen Schmp.



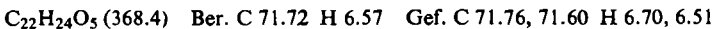
Bei der *Dehydrierung des Diens VI* mit überschüss. Selendioxyd durch 2 stdg. Kochen in Eisessig erfolgt schon nach kurzer Zeit Abscheidung von Selen und geringfügige Entwicklung von Selenwasserstoff. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich der *3.6-Diphenyl-phthalsäure-dimethylester (V)* in Form seiner charakteristischen Nadeln vom Schmp. 189–190° ab. Schmp. und Mischprobe mit einem Präparat anderer Herkunft⁴⁾ zeigen Identität.

Oxydation des Alkohols IV zu einem Keton: Nach der gleichen Vorschrift wie sie untenstehend angegeben ist, wird der Alkohol IV vom Schmp. 165–166° mit Kaliumdichromat oxydiert. Die Ausb. an *Keton* beträgt 40–50% d. Th. Schmp. 175–176° (weiche Nadeln aus Methanol).

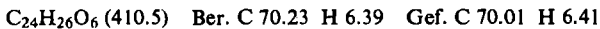


Von dem w. u. beschriebenen Keton IX, das durch Einwirkung von siedendem Pyridin auf das Peroxyd III entsteht, erweist es sich durch die Mischprobe als verschieden. Durch Kochen mit Pyridin läßt es sich jedoch in dieses überführen.

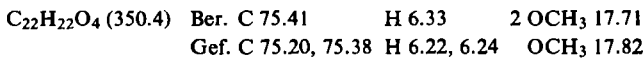
Bei der *katalytischen Hydrierung des Peroxydes III* mit Pd/Tierkohle in Essigesterlösung werden 2 Moll. Wasserstoff verbraucht. Schmp. des *Perhydroalkohols* 126° (aus Essigester/Petroläther).



Die zugehörige *Acetylverbindung* schmilzt bei 138–139° (aus Methanol).

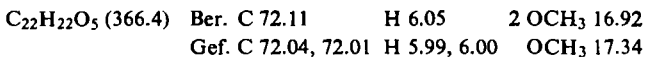


Wasserabspaltung aus dem Perhydroalkohol: Durch kurzes Zusammenschmelzen äquiv. Mengen des Alkohols vom Schmp. 126° und Maleinsäure-anhydrid erhält man eine *Tetrahydroverbindung* vom Schmp. 164–165°.



Ihre katalytische Hydrierung liefert wiederum den *all-cis-Dimethylester⁴⁾ VIIa* vom Schmp. 104°.

Oxydation des Perhydroalkohols vom Schmp. 126° zu einem Keton: Einer Lösung von 2.3 g Kaliumdichromat in 2 ccm konz. Schwefelsäure und 10 ccm Wasser setzt man 1.5 g des Alkohols vom Schmp. 126° in äther. Suspension zu. Das Ganze erwärmt sich zu Beginn schwach. Man überläßt den Ansatz unter häufigem Schütteln bei Raumtemperatur 24 Stdn. sich selbst. Im Laufe der Zeit scheidet sich ein in Äther schwerlösliches *Keton* ab. Den festen Anteil saugt man ab, trocknet ihn durch Abpressen auf Ton und kristallisiert ihn anschließend aus viel Methanol um. Feine lange Nadeln vom Schmp. 191°.



Im Gemisch mit dem isomeren hydrierten Keton IX (s. unten) wird eine deutliche Schmp.-Depression beobachtet. Bei 3stdg. Kochen mit Pyridin lagert es sich jedoch quantitativ in dieses um.

Reduktion des Ketons vom Schmp. 191° nach Clemmensen: 0.5 g des soeben beschriebenen Ketons vom Schmp. 191° werden in 20–25 ccm Methanol gelöst und mit 1–1.5 g amalgamiertem Zink versetzt. Unter Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff erhitzt man den Ansatz 7 Stdn. unter Rückfluß. Nach etwa 4 Stdn. beginnt die Abscheidung eines festen Reaktionsproduktes. Es empfiehlt sich, gegen Ende der Reaktion noch etwas Zink nachzugeben. Die Methanollösung gießt man nach dem Erkalten in Eiswasser, äthert aus und wäscht den Ätherauszug mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser. Der nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand schmilzt nach dem Umlösen aus Methanol bei 130° und gibt im Gemisch mit dem bereits bekannten⁴⁾ 3^c.6^t-Diphenyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(1^c.2^c)-dimethylester vom gleichen Schmp. keine Depression.

$C_{22}H_{24}O_4$ (352.4) Ber. C 74.97 H 6.86 Gef. C 75.22 H 6.57

Überführung des Peroxyds III in den Ketoester IX: Eine abgewogene Menge des Peroxyds vom Schmp. 185° wird mit der 8–10fachen Menge Pyridin 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdampfen der Base i. Vak. hinterbleibt ein dunkelbraunes Öl, das beim Anreiben mit Methanol vollständig durchkristallisiert. Der Ketoester IX bildet nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol kaum gefärbte, weiche Nadeln vom Schmp. 165°.

$C_{22}H_{20}O_5$ (364.4) Ber. C 72.51 H 5.53 Gef. C 72.28, 72.21 H 5.63, 5.54

Das zugehörige Semicarbazon erhält man aus dem Keton durch 3stdg. Kochen mit Semicarbazid in methanol. Lösung. Schmp. 224–225° (aus Methanol).

$C_{23}H_{23}N_3O_5$ (421.4) Ber. C 65.54 H 5.50 Gef. C 65.10 H 5.41

Das Enolacetat wird durch 5stdg. Kochen des soeben beschriebenen Ketoesters IX mit Natriumacetat und Acetanhydrid unter Rückfluß gewonnen. Schmp. 126°. Man erhält das gleiche Enolacetat unter analogen Bedingungen auch direkt aus dem Peroxyd III selbst (s. u. S. 833).

Verseifung und partielle Decarboxylierung des Ketoesters IX: 0.6 g Ketoester IX werden mit 25 ccm 10-proz. wäbr. Natronlauge 2½ Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dabei geht der Ketoester alsbald in Lösung, und die anfangs hellgelbe Flüssigkeit färbt sich allmählich dunkel. Nach dem Erkalten wird zur Entfernung von Neutralteilen alkalisch ausgeäthert und angesäuert. Man nimmt die gebildete Monocarbonsäure durch wiederholtes Ausschütteln in Äther auf und erhält sie beim Abdampfen des Äthers sofort kristallin. Schmp. 204° (aus Acetonitril).

$C_{19}H_{16}O_3$ (292.3) Ber. C 78.06 H 5.52 Gef. C 77.87, 78.12 H 5.71, 5.67

Monomethylester: Schmp. 112° (aus Methanol).

$C_{20}H_{18}O_3$ (306.3) Ber. C 78.41 H 5.92 Gef. C 78.41 H 5.95

Dehydrierung des Ketoesters IX zum 4-Hydroxy-3.6-diphenyl-phthalsäure-dimethylester (Xa): 1–2 g Ketoester IX vom Schmp. 165° werden in der Wärme in wenig Eisessig gelöst und dann – noch warm – allmählich mit einer Lösung von Brom in Eisessig versetzt. Bis zum Beginn der Bromwasserstoffabspaltung vergeht eine gewisse Zeit; einmal in Gang gekommen, verläuft die Reaktion rasch und glatt zu Ende. Man fährt mit dem Eintragen von Brom so lange fort, bis keine Entfärbung mehr eintritt. Beim Abdampfen des Eisessigs i. Vak. bleibt die aromatische Hydroxyverbindung Xa als farblose Kristallmasse zurück. Schmp. 170° (aus wenig Eisessig).

$C_{22}H_{18}O_5$ (362.4) Ber. C 72.92 H 5.01 2 OCH₃ 17.13 Gef. C 72.73 H 4.95 OCH₃ 17.45

Im Gemisch mit dem Ausgangsmaterial erleidet der Schmp. von Xa eine starke Erniedrigung.

Die zugehörige *Acetylverbindung Xb* erhält man durch 2 1/2 stdg. Kochen des Dehydrierungsproduktes Xa mit Acetanhydrid. Schmp. 160° (aus Methanol).

$C_{24}H_{20}O_6$ (404.4) Ber. C 71.28 H 4.99 2OCH₃ 15.35 Gef. C 71.50 H 5.02 OCH₃ 15.78

Methyläther: Mit Diazomethan reagiert die Hydroxyverbindung Xa vom Schmp. 170° unter Bildung eines *Phenoläthers (Xc)*; Kristallblöckchen vom Schmp. 142° (aus Methanol).

$C_{23}H_{20}O_5$ (376.4) Ber. C 73.39 H 5.36 3 OCH₃ 24.74
Gef. C 73.23, 73.60 H 5.42, 5.57 OCH₃ 24.39, 24.39

Überführung des Ketoesters IX in den 3.6-Diphenyl-phthalsäure-dimethylester (V): 2 g *Ketoester IX* vom Schmp. 165° werden mit 1 ccm *Hydrazinhydrat* und einer aus 1 g Natrium und 15 ccm Äthanol bereiteten Äthylatlösung 8 Stdn. lang im Bombenrohr auf 180° erhitzt. Der in üblicher Weise aufgearbeitete Ansatz ergibt eine ölige Säure, die auch nach Tagen keine Neigung zur Kristallisation zeigt. Sie wird daher bei 240° mit Schwefel dehydriert. Man erhält nach der üblichen Aufarbeitung und Veresterung der erhaltenen rohen Säure den bekannten *3.6-Diphenyl-phthalsäure-dimethylester (V)* vom Schmp. 189–190°.

Ozonisation des Ketoesters IX: Durch eine Lösung des Ketoesters IX vom Schmp. 165° (etwa 1 g) in Essigester leitet man 4 Stdn. lang einen lebhaften 3–4 % Ozon enthaltenden Sauerstoffstrom. Anschließend überläßt man den Ansatz bei Raumtemperatur 24 Stdn. sich selbst. Nach dem Verdampfen des Essigesters bleibt das *Oxydationsprodukt XI* krist. zurück. Mehrmals aus Methanol umkristallisiert, schmilzt es bei 168°.

$C_{21}H_{20}O_7$ (384.4) Ber. C 65.61 H 5.24 2 OCH₃ 16.13
Gef. C 65.48, 65.52 H 5.32, 5.35 OCH₃ 16.38

Trimethylester: Nadeln vom Schmp. 133° (aus Methanol).

$C_{22}H_{22}O_7$ (398.4) Ber. C 66.32 H 5.57 3 OCH₃ 23.34
Gef. C 66.10, 65.97 H 5.53, 5.40 OCH₃ 23.58

Säurespaltung der Ketosäure XI: 0.7 g Ketosäure XI vom Schmp. 168° werden mit 20 ccm 20-proz. methanol. Kalilauge 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Während des Erhitzens scheidet sich ein festes Salz aus. Man dekantiert von ihm und säuert es mit Salzsäure an. Nach dem Umlösen aus wenig Essigester schmilzt die so gewonnene *Benzoessäure* bei 125° und erweist sich mit einem Vergleichspräparat durch die Mischprobe als identisch. Den flüssigen Anteil versetzt man mit Wasser, verdampft das Methanol weitgehend, säuert nach dem Erkalten mit Salzsäure an und äthert erschöpfend aus. Nach dem Trocknen und Verdampfen der Ätherlösung bleibt ein Öl zurück, das, in Essigester aufgenommen, allmählich kristallisiert. Als Hauptprodukt erhält man eine in feinen Nadeln kristallisierende Verbindung, die, aus einem Gemisch von Essigester und Acetonitril umkristallisiert, bei 210–211° (Zers.) schmilzt und sich durch die Mischprobe mit einem Präparat anderer Herkunft¹⁰⁾ als *α-Phenyl-tricarballoylsäure* erweist.

$C_{12}H_{12}O_6$ (252.2) Ber. C 57.14 H 4.80 Gef. C 57.12, 57.40 H 4.83, 4.84

Bei der *katalyt. Hydrierung des Ketoesters IX* in Eisessig mit PtO₂ als Katalysator wird die für eine Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff verbraucht. Das hydrierte Keton schmilzt nach dem Umlösen aus Methanol bei 188–189°.

$C_{22}H_{22}O_5$ (366.4) Ber. C 72.11 H 6.05 2 OCH₃ 16.92
Gef. C 72.11, 72.10 H 6.11, 6.12 OCH₃ 17.37

¹⁰⁾ N. N. CHATTERJEE und G. N. BARPUJARI, J. Indian chem. Soc. 17, 292–296 [1940]; zit. nach C. 1941 II, 1622; die Autoren geben für die Säure den Schmp. 204° an.

Die Reduktion des vorstehenden hydrierten Ketoesters nach Clemmensen führt, in der gleichen Weise ausgeführt wie auf S. 831 beschrieben, ebenfalls zum 3c.6'-Diphenyl-cyclohexan-dicarbon säure-(1c.2c)-dimethylester vom Schmp. 130°.

$C_{22}H_{24}O_4$ (352.4) Ber. C 74.97 H 6.86 2 OCH₃ 17.58 Gef. C 75.19 H 6.85 OCH₃ 17.72

Überführung des Peroxyds III in ein Enolacetat: Man versetzt hierzu 1 Gew.-Tl. des Peroxyds III mit etwa 5 Gew.-Tln. Pyridin und 10 Gew.-Tln. Acetanhydrid und kocht dieses Gemisch 3 Stdn. unter Rückfluß. Anschließend dampft man es zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in warmem Wasser auf und äthert ihn nach dem Erkalten wiederholt aus. Nach dem Verdampfen der getrockneten Ätherlösung verbleibt ein öliges Rückstand, der beim Anreiben mit Methanol krist. erstarrt. Das so erhaltene Enolacetat schmilzt nach dem Umlösen aus Methanol bei 126°.

$C_{24}H_{22}O_6$ (406.4) Ber. C 70.92 H 5.46 Gef. C 71.09, 70.86 H 5.56, 5.59

Ersetzt man in dem Versuch das Pyridin durch frischgeschmolzenes Natriumacetat, so erhält man als Hauptprodukt das gleiche Enolacetat und daneben in geringer Menge den 3.6-Diphenyl-phthalsäure-dimethylester (V), der wegen seiner geringen Löslichkeit in Methanol leicht zu entfernen ist. Es handelt sich hierbei um das Enolacetat, das auch aus dem Ketoester IX unter den Bedingungen der Perkinschen Reaktion entsteht.

Überführung des Peroxyds III in den 3.6-Diphenyl-phthalsäure-dimethylester (V)

a) *Durch wäßr. Natronlauge:* 1.2 g Peroxyd III werden mit 40 ccm 2 n NaOH 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Über Nacht kristallisiert in Form von großen Blättern ein Natriumsalz aus, das sich aus heißem Wasser umkristallisieren läßt.

$Na_2C_{20}H_{12}O_4 \cdot 5 H_2O$ (452.4) Ber. C 53.10 H 4.87 Gef. C 53.03, 52.98 H 4.90, 4.96

Beim Ansäuern, sowohl des Filtrats als auch des Salzes, mit Mineralsäure erhält man eine gallertartige Fällung, die in Äther aufgenommen wird. Die nach dem Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibende feste Säure wird sogleich mit Diazomethan verestert. Schmp. des 3.6-Diphenyl-phthalsäure-dimethylesters (V) 189—190°.

$C_{22}H_{18}O_4$ (346.4) Ber. C 76.28 H 5.24 Gef. C 76.14, 76.14 H 5.32, 5.34

b) *Durch Einwirkung von Natriumäthylat:* Dazu versetzt man die Lösung des Peroxyds III in warmem Äthanol mit einigen Stückchen Natrium. Sobald das Metall verbraucht ist, beginnt die noch warme Lösung Kristalle abzuscheiden, die sich durch ihren Schmp. von 189—190° und die Mischprobe als 3.6-Diphenyl-phthalsäure-dimethylester (V) erweisen.

c) *Durch Piperidin bzw. Diäthylamin in der Kälte:* Wird das Peroxyd III mit der 20fachen Menge Piperidin und etwas Methanol versetzt, so tritt alsbald Auflösung ein. Nach 1½—2 Stdn. beginnt die Abscheidung des Esters V vom Schmp. 189—190°.

Ersetzt man das Piperidin durch Diäthylamin, so ist bei der etwa 20fachen Versuchsdauer das Ergebnis das gleiche.

Überführung des Peroxyds III in das Hydroxy-dien XIV: 1 g Peroxyd III wird mit der Lösung von 2 g wasserfreiem Kaliumacetat in 30 ccm Äthanol versetzt und etwa ¾ Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert aus dieser Lösung gelegentlich eine geringe Quantität des Esters V aus. Man saugt ihn ab, dampft das Filtrat zur Trockne ein und nimmt den Rückstand in wenig kaltem Wasser auf. Kurz danach wird der zurückbleibende feste Anteil abgesaugt und nach gutem Trocknen wiederholt aus Methanol umkristallisiert. Das Hydroxy-dien XIV bildet glasklare, farblose Kristalle vom Schmp. 133°.

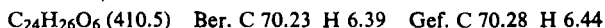
$C_{22}H_{20}O_5$ (364.4) Ber. C 72.51 H 5.53 Gef. C 72.35, 72.68 H 5.57, 5.62

Verwendet man beim obigen Versuch an Stelle von Äthanol Methanol als Lösungsmittel, so erweist es sich als notwendig, die Versuchsdauer auf etwa das 5fache auszudehnen. Die Reaktionsprodukte sind in beiden Fällen die gleichen, nur gewinnt man bei der Anwendung von Methanol mehr Dimethylester V auf Kosten der Ausbeute an Hydroxy-dien XIV.

Dehydratisierung von XIV zum Aromaten V: Beim Aufkochen von XIV mit überschüss. Acetanhydrid erfolgt die Wasserabspaltung zum 3,6-Diphenyl-phthalsäure-dimethylester (V) quantitativ. Zum gleichen Produkt führt ein kurzes Schmelzen mit Maleinsäure-anhydrid. Unter der Einwirkung von Piperidin verläuft der Vorgang bereits in der Kälte. Dazu übergießt man eine Probe von XIV mit etwas mehr als der zur Auflösung erforderlichen Menge Piperidin und überläßt den Ansatz bei Raumtemperatur sich selbst. Im Verlauf von etwa 2 Stdn. scheidet sich der Ester V vom Schmp. 189—190° praktisch quantitativ ab.

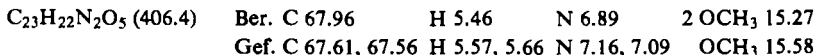
Die *katalytische Hydrierung des Hydroxy-diens XIV* wird in methanol. Lösung mit PtO₂ als Katalysator ausgeführt. Dabei wird, wie zu erwarten, die für zwei Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Das *Hydrierungsprodukt* ist in den üblichen Lösungsmitteln verhältnismäßig leicht löslich und schmilzt nach wiederholtem Umkristallisieren aus wenig Methanol bei 126°.

Durch 2stdg. Kochen mit Acetanhydrid erhält man eine *Acetylverbindung* vom Schmp. 138—139° (aus Methanol).

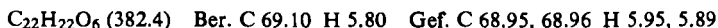


Alkohol und Acetylverbindung erweisen sich durch ihren Schmp. und die Mischprobe als identisch mit den auf S. 830 beschriebenen Produkten, die bei der katalytischen Hydrierung des Peroxyds III selbst in Essigester mit Pd/Tierkohle entstehen.

Anlagerung von Diazomethan an das Hydroxy-dien XIV: Versetzt man eine Suspension von XIV in wenig Äther mit Diazomethan, so tritt — ohne erkennbare Gasentwicklung — allmählich Auflösung ein, und nach einiger Zeit scheidet sich das *Additionsprodukt XVI* ab. Aus viel Methanol umkristallisiert, schmilzt es bei 160° (Zers.).

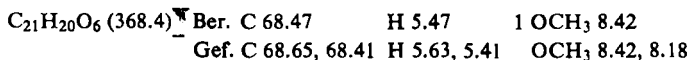


Umwandlung des Peroxydes III mit methanol. Salzsäure: 3 g Peroxyd III vom Schmp. 185° werden mit 100 g einer 10-proz. Lösung von Chlorwasserstoff in absol. Methanol übergossen und unter wiederholtem Umschütteln bei Raumtemperatur 10—12 Stdn. sich selbst überlassen. Dabei geht III unter Gelbfärbung allmählich in Lösung, und es beginnt die Abscheidung eines „*Isomerisationsproduktes*“. Man dekantiert das Lösungsmittel und kristallisiert aus viel Methanol um. Farblose, harte, durchsichtige Kristalle vom Schmp. 205°.

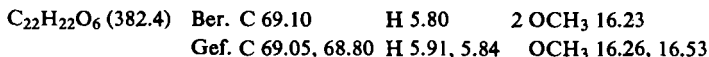


Beim Einengen der Mutterlauge gewinnt man noch einen weiteren Anteil der gleichen Verbindung. Aus den Restlauge kristallisiert eine Verbindung vom Schmp. 165° aus, die sich mit dem Ketoester IX vom gleichen Schmp. als identisch erweist.

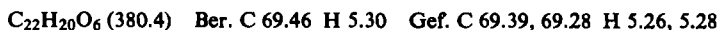
Beim Verseifen des Produktes vom Schmp. 205° durch 3 stdg. Kochen mit 20-proz. methanol. Kalilauge erhält man eine in feinen Blöcken kristallisierende *Monomethylestersäure* vom Schmp. 232°.



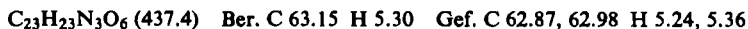
Der zugehörige *Dimethylester* schmilzt bei 209—210° und erweist sich von der Verbindung vom Schmp. 205° durch die Mischprobe als verschieden.



Oxydation: 0.5 g der Verbindung vom Schmp. 205° werden mit einer Lösung von 2.4 g Kaliumdichromat und 2 ccm konz. Schwefelsäure in 12 ccm Wasser in einem Wasserbad unter Zugabe von etwas Eisessig als Lösungsmittel mehrere Stdn. unter Turbinieren erwärmt. Gegen Ende der Reaktion hat sich an der Oberfläche der Reaktionsflüssigkeit ein Keton als festes Produkt abgeschieden. Schmp. 155–156° (aus Methanol).



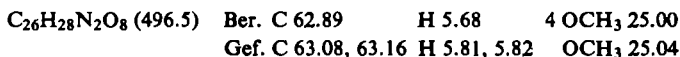
Das zugehörige *Semicarbazon* zeigt nach dem Umlösen aus Methanol den Schmp. 250 bis 252°.



Reduktion nach Clemmensen in chlorwasserstoffgesättigter Methanollösung führt wiederum zum bekannten 3^c.6^c-Diphenyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(1^c.2^c)-dimethylester vom Schmp. 130° (s. S. 831).

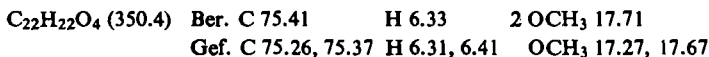
Modellversuche

a) *Addition von Azodicarbonsäure-dimethylester an II:* Man löst 2 g des „öligem Esters“ (II) in etwas mehr als der für 1 Mol. berechneten Menge Azodicarbonsäure-dimethylester auf und überläßt den Ansatz bei Raumtemperatur sich selbst. Bereits nach kurzer Zeit beginnt das *Additionsprodukt XX* sich als farblose Kristallmasse abzuscheiden, nach 24 Stdn. ist der Ansatz praktisch vollständig erstarrt. Man preßt das Rohprodukt auf Ton und kristallisiert es aus Methanol um¹¹⁾. Farblose Nadeln vom Schmp. 220°.



b) *Einwirkung von Selendioxyd auf II in Acetanhydrid:* Werden 3 g des „öligem Esters“ (II) in der 5fachen Menge Acetanhydrid gelöst und mit einem Überschuß von Selendioxyd versetzt, so tritt bereits nach kurzer Zeit eine lebhaftere Erwärmung der Reaktionsmasse ein, und im Verlauf von wenigen Stunden scheidet sich der 3.6-Diphenyl-phthalsäure-dimethylester (V) vom Schmp. 189° zugleich mit dem gebildeten Selen ab. Seine Reindarstellung gelingt durch Umkristallisieren aus Methanol.

c) *Katalytische Hydrierung von II:* Eine Lösung des „öligem Esters“ (II) in Eisessig wird in einer Wasserstoffatmosphäre in Gegenwart von PtO₂ als Katalysator geschüttelt. Dabei wird etwa die für 1 Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff in raschem Tempo aufgenommen. Man dampft den Eisessig i. Vak. ab und kann dann den farblosen Rückstand durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol in 2 Bestandteile zerlegen: Die schwer lösliche Spitzenfraktion, die etwa 3–5% der Gesamtmenge ausmacht, schmilzt zunächst sehr unscharf zwischen 130 und 140°. Erst bei wiederholtem Umkristallisieren aus Methanol erhält man die reine Verbindung vom Schmp. 167°.



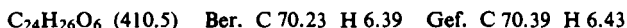
Nach dem Ergebnis der Analyse liegt ein *Diphenyl-Δ^x-cyclohexen-dicarbonsäure-dimethylester* vor.

Die Hauptmenge des Hydrierungsproduktes ist als leichter löslicher Bestandteil in der Methanollutterlaugung enthalten. Durch Umkristallisieren aus Methanol läßt er sich leicht rein darstellen. Er bildet farblose Nadeln vom Schmp. 103° und erweist sich durch die Mischprobe als identisch mit dem 3^c.6^c-Diphenyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(1^c.2^c)-dimethylester (VIIa)⁴⁾.

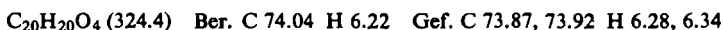
¹¹⁾ Der Stoff ist in siedendem Methanol nur verhältnismäßig schwer löslich. Beim Umkristallisieren empfiehlt es sich, die Lösung stark einzuengen und in Eis abzukühlen.

d) *Umlagerung von II mit Piperidin*: Wie früher bereits erwähnt wurde⁴⁾, lagert sich der „ölige Ester“ (II) mit Piperidin in der Kälte quantitativ in den *Dimethylester der 3^c.6^c-Diphenyl- Δ^3 -cyclohexen-dicarbonsäure-(1^c.2^c)* vom Schmp. 146° um.

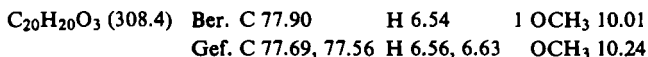
3^c.6^c-Diphenyl- Δ^4 -cyclohexen-dicarbonsäure-(1^c.2^c)-diäthylester (entspr. II): Bei der Veresterung des *Anhydrids I* mit Äthanol und Schwefelsäure erhält man gleichfalls einen öligen Ester, der sich, bei Raumtemperatur der Luft ausgesetzt, innerhalb von etwa 20 Tagen in ein zähflüssiges, gelbliches Öl umwandelt, das beim Anreiben mit Äthanol/Wasser kristallisiert. Schmp. 127° (aus Äthanol/Wasser)¹²⁾. Ausb. etwa 80% d. Th.



Autoxydation des 2^c.5^c-Diphenyl- Δ^3 -cyclohexen-carbonsäure-(1^c)-methylesters (XVIII) zum Peroxyd XIX: Nach mehrwöchigem Aufbewahren an der Luft oder während kürzerer Zeit im Quarzkölbchen unter einer UV-Lampe in methanol. Lösung verwandelt sich der 2^c.5^c-Diphenyl- Δ^3 -cyclohexen-carbonsäure-(1^c)-methylester (XVIII) in ein krist. *Peroxyd XIX*, das roh bei 155° (Zers.) schmilzt. Es läßt sich bequem aus Methanol umlösen und bildet Kristallstäbchen vom Schmp. 158–159°.

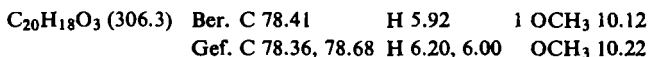


Bei der *katalytischen Hydrierung von XIX* mit PtO₂ in Eisessig erhält man einen ungesättigten *Alkohol* vom Schmp. 159–160° (aus Methanol).

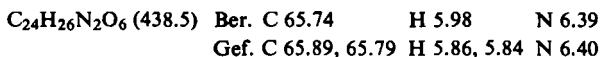


Die zugehörige *Acetylverbindung* zeigt nach dem Umkristallisieren aus Methanol den Schmp. 122–123°.

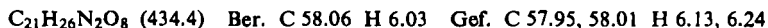
Kocht man das *Peroxyd XIX* 3 Stdn. lang mit überschüss. *Pyridin* (vgl. S. 831), so erhält man ein Keton (entspr. IX) vom Schmp. 111–112°, das nicht mehr mit Acetanhydrid reagiert.



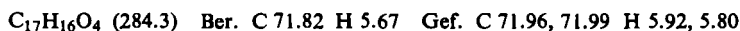
Der 2^c.5^c-Diphenyl- Δ^3 -cyclohexen-carbonsäure-(1^c)-methylester (XVIII) liefert bei der Umsetzung mit *Azodicarbonsäure-dimethylester* ein festes Additionsprodukt vom Schmp. 183°.



Der 6-Methyl-3-phenyl- Δ^4 -cyclohexen-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (XXI), gewonnen aus 1-Phenyl-4-methyl-butadien und Maleinsäure-anhydrid⁶⁾, gibt mit Azodicarbonsäure-dimethylester ebenfalls ein XX entsprechendes krist. *Additionsprodukt* vom Schmp. 181° (aus Methanol).



Dem Sauerstoff der Luft ausgesetzt, bildet XXI ein *öliges Peroxyd*, das beim Übergießen mit Piperidin in der Kälte fast momentan in den bekannten⁶⁾ *Dimethylester der 6-Methyl-3-phenyl-phthalsäure* vom Schmp. 98–99° übergeht. Das gleiche geschieht beim Kochen des Peroxyds mit Alkali und anschließender Veresterung.



Der 4-Phenyl- Δ^5 -cyclohexen-tricarbonsäure-(1.2.3)-trimethylester (XXII), gewonnen aus Cinnamylidenessigester und Maleinsäure-anhydrid¹³⁾, liefert mit Azodicarbonsäure-di-

¹²⁾ E. HAHN, Dipl.-Arbeit Univ. Köln 1952.

¹³⁾ K. ALDER und M. SCHUMACHER, Liebigs Ann. Chem. 571, 108 [1951].

methylester unter den angegebenen Bedingungen ein entsprechendes *Anlagerungsprodukt* vom Schmp. 187–188°,

$C_{22}H_{26}N_2O_{10}$ (478.4) Ber. C 55.23 H 5.48 N 5.86 Gef. C 55.21 H 5.52 N 6.02
der *Dimethylester XXIII* des Additionsproduktes aus 1.6-Diphenyl-hexatrien und Maleinsäure-anhydrid¹⁴⁾ ein solches vom Schmp. 223–224°

$C_{28}H_{30}N_2O_8$ (522.5) Ber. C 64.35 H 5.79 Gef. C 64.15, 64.19 H 5.80, 5.85
neben einem öligen Produkt, das nicht näher untersucht wurde.

1-Hydroperoxy-tetralin (XII) und Pyridin: Bei 3stdg. Kochen von XII mit Pyridin erhält man nach dem Abdampfen des Pyridins i. Vak. ein schwach gelb gefärbtes Öl, das sich durch seinen charakteristischen Geruch und durch seine Überführung in ein *Oxim*¹⁵⁾ vom Schmp. 103° als *α-Tetralon (XIII)* erweist.

Zu dem gleichen Keton gelangt man auch bei der Behandlung von XII

- a) mit Piperidin in der Kälte
- b) mit Dimethylanilin durch 3stdg. Kochen.

¹⁴⁾ E. H. FARMER und F. L. WARREN, J. chem. Soc. [London] 1929, 897.

¹⁵⁾ F. STRAUS und A. ROHRBACHER, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 40 [1921].

HELLMUT BREDERECK, RUDOLF GOMPPER, KURT KLEMM und HEINZ REMPFER

Formamid-Reaktionen, XIV^{1a)}

Reaktionen von Säureamid-Acylohalogenid-Adduktes: Darstellung substituierter Amidine und Amidrazone

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
der Technischen Hochschule Stuttgart
(Eingegangen am 8. Dezember 1958)

Die Struktur des kristallin erhaltenen Dimethylformamid-Phosphoroxychlorid-Adduktes wird erörtert. *N,N*-Disubstituierte Amide geben mit Phosphoroxychlorid und Aminen *N,N,N'*-trisubstituierte Amidine. Die Umsetzung des Dimethylformamid-Phosphoroxychlorid-Adduktes mit Hydrazinen führt zu den bisher unbekanntenen Formyl-formamidrazonen. Durch Umsetzung von Formaniliden mit Alkylierungsmitteln entstehen *N,N'*-disubstituierte Formamidine.

Wir haben kürzlich über die Synthese des Tris-formylamino-methans durch Umsetzung von Formamid sowohl mit Alkylierungs- als auch Acylierungsmitteln berichtet^{1b)}. Als Acylierungsmittel haben wir Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Chlorameisensäureester, Phosphoroxychlorid, Phosphortrichlorid und Sulfurylchlorid verwendet. Dabei nahmen wir primär die Bildung eines Adduktes aus Formamid und

¹⁾ a) XIII. Mittel.: H. BREDERECK, R. GOMPPER und D. HAYER, Chem. Ber. 92, 338 [1959];
b) XII. Mittel.: H. BREDERECK, R. GOMPPER, H. REMPFER, K. KLEMM und H. KECK, ebenda 92, 329 [1959].