

## WILHELM PRITZKOW und KLAUS DIETZSCH<sup>1)</sup>

Die Schmidt-Reaktion als definierte Abbaumethode für stellungsisomere aliphatische Substitutionsprodukte, II<sup>2)</sup>

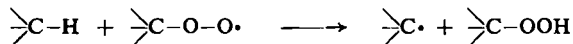
### Über den Ort des Sauerstoffangriffes auf n-Carbonsäureester

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle  
und dem Zentralen Versuchslaboratorium der Leuna-Werke

(Eingegangen am 1. Februar 1960)

Die vier isomeren Ketocapronsäure-äthylester wurden dem Schmidt-Abbau unterworfen. Die Abbauprodukte wurden papierchromatographisch getrennt und identifiziert. — n-Capronsäure-methylester wurde bei 130° autoxydiert, die Oxocapronsäure-methylester wie oben abgebaut. Es konnte eine  $\alpha$ -, eine  $\gamma$ - und eine  $\delta$ -Oxydation nachgewiesen werden. Daß auch eine  $\beta$ -Oxydation stattfindet, ergab sich aus dem Nachweis von Methyl-n-propylketon. — Die Versuche zeigen, daß der Sauerstoffangriff auf die Ester normalkettiger Carbonsäuren ungefähr statistisch an allen sekundären C—H-Bindungen erfolgt.

Der für den Angriffsort des Sauerstoffes auf eine organische Verbindung entscheidende Schritt ist die Spaltung einer C—H-Bindung durch ein Peroxyradikal:



Die Erfahrungen bei der Autoxydation von Kohlenwasserstoffen und bei anderen radikalischen Substitutionen (z. B. bei der Chlorierung) zeigen, daß stets diejenige C—H-Bindung am leichtesten angegriffen wird, bei deren Spaltung das sterisch oder durch Konjugationseffekte maximal stabilisierte Kohlenstoffradikal entsteht.

Wenn man voraussagen wollte, an welcher Stelle der radikalische Angriff auf Carbonsäurederivate erfolgt, dann würde man auf einen bevorzugten Angriff in  $\alpha$ -Stellung schließen, weil das  $\alpha$ -Radikal durch seine Konjugation mit den  $\pi$ -Elektronen der Carboxylgruppe stabilisiert werden könnte. Allerdings ist diese Stabilisierung gering, weil sie nur durch eine „gekreuzte Konjugation“ zustande kommt. Wenn man die Mesomerieeffekte der Carboxylgruppe und ihrer Derivate vernachlässigen könnte, dann sollte man eine statistische Substitution an allen sekundären C—H-Bindungen des Carbonsäurederivates erwarten, eventuell mit einer gewissen, durch Induktionseffekte<sup>3)</sup> bedingten Benachteiligung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung.

Die bisher durchgeführten Untersuchungen über radikalische Substitutionen an Carbonsäuren und ihren Derivaten zeigten widerspruchsvolle Ergebnisse. So wurde bei der Carbochlorierung<sup>4)</sup> und der Carbobromierung<sup>5)</sup> eine bevorzugte  $\alpha$ -Substitution festgestellt, die

<sup>1)</sup> Dissertat. K. DIETZSCH, Univ. Halle 1960.

<sup>2)</sup> I. Mittel.: W. PRITZKOW und A. SCHUBERTH, Chem. Ber. 93, 1725 [1960], vorstehend.

<sup>3)</sup> P. S. FREDRICKS und J. M. TEDDER, Chem. and Ind. 1959, 490. Vgl. C. WALLING, Free Radicals in Solution, John Wiley & Sons Inc., New York 1957.

<sup>4)</sup> F. RUNGE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56, 779 [1952]; G. KÜHNHANS und J. TEUBEL, J. prakt. Chem. [4] 1, 87 [1954].

<sup>5)</sup> W. TREIBS und H. ORTMANN, Chem. Ber. 91, 297 [1958].

radikalische Chlorierung mit Chlor oder Sulfurylchlorid liefert aber nach M. S. KHARASCH und H. C. BROWN<sup>6)</sup>, W. TREIBS und H. WALTHER<sup>7)</sup> und A. BRUYLANTS, M. TITS und R. DAUBY<sup>8)</sup> bevorzugt  $\beta$ -Chlorprodukte. H. H. GUEST<sup>9)</sup> stellte bei der Chlorierung von n-Caprinsäure-methylester eine statistische Substitution fest.

Die Oxydation von Carbonsäuren und ihren Derivaten mit molekularem Sauerstoff wurde bisher nur selten eingehend untersucht. Nach C. PAQUOT und F. DE GOURSAC<sup>10)</sup> erfolgt der Sauerstoffangriff bevorzugt in  $\beta$ -Stellung zur Carboxylgruppe; dieselbe Ansicht äußerten auch E. LEIBNITZ und Mitarbb.<sup>11)</sup> In einer neueren Arbeit schließt H. HÜBENER<sup>12)</sup> aus Versuchen mit <sup>18</sup>O-markierten Carbonsäuren, daß der Sauerstoffangriff bevorzugt in  $\alpha$ -Stellung erfolgt. In jüngst erschienenen Arbeiten spricht sich J. W. BERESIN<sup>13-15)</sup> für eine bevorzugte  $\beta$ -Oxydation aus.

Bei kritischer Betrachtung kann man aus den Ergebnissen von H. HÜBENER auch Argumente für einen statistischen Sauerstoffangriff ableiten. So wurde festgestellt, daß die Oxydationsgeschwindigkeit der Carbonsäuren in der Reihenfolge  $C_6 < C_9 < C_{14} < C_{18}$  stark ansteigt, was am besten durch Annahme eines statistischen Sauerstoffangriffes erklärt werden kann.

Auch die Ergebnisse von BERESIN lassen sich besser durch eine statistische Oxydation als durch eine bevorzugte oder ausschließliche  $\beta$ -Oxydation erklären. So versteht man auf Grund einer statistischen Oxydation der Carbonsäuren ohne weiteres die Verteilung der Carbonsäuren im Oxydationsprodukt des n-Heptans<sup>14)</sup>, und die Tatsache, daß 1-<sup>14</sup>C-Caprinsäure bei der Oxydation nicht quantitativ <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> liefert, ist ohne Zusatzannahme verständlich<sup>15)</sup>.

Entsprechend den Vorstellungen von A. RIECHE<sup>16)</sup> sind bei der Autoxydation von Carbonsäurederivaten zunächst Hydroperoxycarbonsäure-Derivate anzunehmen; diese müßten wie sekundäre Alkylhydroperoxyde<sup>17, 18)</sup> in die entsprechenden Keto- und Hydroxyverbindungen zerfallen.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, die Autoxydation von n-Caprinsäure-methylester zu untersuchen und die Hydroxy- und Oxoderivate mit unverändertem Kohlenstoffgerüst zu isolieren. Dann sollte die Stellung der Oxogruppen durch Schmidt-Abbau aufgeklärt und so auf den Ort des Sauerstoffangriffes geschlossen werden.

6) J. Amer. chem. Soc. **62**, 925 [1940]. 7) Chem. Ber. **88**, 396 [1955].

8) Bull. Soc. chim. belges **58**, 310 [1949]; A. BRUYLANTS, M. TITS, C. DIEU und R. GAUTHIER, ebenda **61**, 366 [1952]; vgl. A. MICHAEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 4028 [1901]; J. ROSEN und J. P. STALLINGS, Ind. Engng. Chem. **50**, 1511 [1958].

9) J. Amer. chem. Soc. **69**, 300 [1947].

10) Bull. Soc. chim. France [5] **17**, 172 [1950].

11) J. prakt. Chem. [4] **1**, 337 [1955]; [4] **6**, 145 [1958].

12) Dissertat. Univ. Leipzig 1958; vorgetr. am 11. 12. 1959 auf dem Symposium über Anwendung stabiler Isotope in Leipzig.

13) J. W. BERESIN, B. J. MAKALETZ und L. G. TSCHUTSCHUKINA, J. allg. Chem. (russ.) **28**, 2718 [1958].

14) J. W. BERESIN und B. J. MAKALETZ, J. physik. Chem. (russ.) **33**, 2351 [1959].

15) J. W. BERESIN, A. M. RAGIMOWA und N. M. EMANUEL, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1959**, 1733.

16) Angew. Chem. **50**, 520 [1937].

17) W. LANGENBECK und W. PRITZKOW, Chem. Techn. **2**, 116 [1950]; **4**, 391 [1952]; Fette und Seifen **55**, 435 und 506 [1953]; W. PRITZKOW und K. A. MÜLLER, Liebigs Ann. Chem. **597**, 167 [1956]; Chem. Ber. **89**, 2321 [1956].

18) L. S. WARTANJAN, S. K. MAISUS und N. M. EMANUEL, J. physik. Chem. (russ.) **30**, 862 [1956].

Zunächst wurden die vier isomeren Ketocaprönsäure-äthylester synthetisiert. Die Ester wurden dann unter den in der I. Mitteil.<sup>2)</sup> beschriebenen Bedingungen mit der der Carbonylkonzentration äquivalenten Menge Stickstoffwasserstoffsäure unterhalb von 0° abgebaut, wobei erwartungsgemäß und in Übereinstimmung mit älteren Literaturangaben<sup>19)</sup> nur die Carbonylgruppe reagierte. Von den Abbauprodukten konnten die Amine qualitativ und quantitativ, die Aminosäuren qualitativ getrennt und nachgewiesen werden. Tab. 1 zeigt das Ergebnis.

Tab. 1. Schmidt-Abbau der Ketocaprönsäureester

Schmidt-Abbau des -caprönsäure- äthylesters	Nachgewiesenes Amin				Nachgewiesene Aminosäure		
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	Glycin	β-Alanin	γ-Amino- buttersäure
	(% der Theorie <sup>a)</sup> )						
α-Keto-	—	—	—	xxx(35)	—	—	—
β-Keto-	—	—	xxx(35)	—	xx	—	—
γ-Keto-	—	xxx(45)	—	—	—	xx	—
δ-Keto-	xx(15)	—	—	—	—	—	xx
α-Hydroxy- ÷ δ-Keto- (1:1)	xx	—	—	—	—	—	—
Frakt. 2 <sup>b)</sup>	xx	xx	—	xx	—	xx	xx
Frakt. 3 <sup>b)</sup>	xx	xx	—	(x)	—	xx	xx
Frakt. 4 <sup>b)</sup>	xx	xx	—	—	—	xxx	xx

a) Vergleich der Fleckengrößen

b) s. Tabelle 2

Im Oxydationsprodukt von n-Caprönsäure-methylester waren nebeneinander Hydroxy- und Oxocaprönsäureester zu erwarten. Ein Modellversuch (Tab. 1) bestätigte, daß α-Hydroxy-caprönsäure-äthylester den vorsichtigen Schmidt-Abbau des δ-Oxo-caprönesters nicht stört; letzterer lieferte erwartungsgemäß Methylamin.

Caprönsäure-methylester wurde bei 130° in Gegenwart von 0.1% Kobaltstearat autoxydiert. Die Oxydation wurde abgebrochen, als der laufend kontrollierte Gehalt an Carbonylverbindungen<sup>20)</sup> 9–10% erreichte, was nach etwa 25 Stdn. der Fall war. Den Verlauf der Analysenwerte bei einer typischen Oxydation mit und ohne Katalysator gibt die umstehende Abbildung wieder.

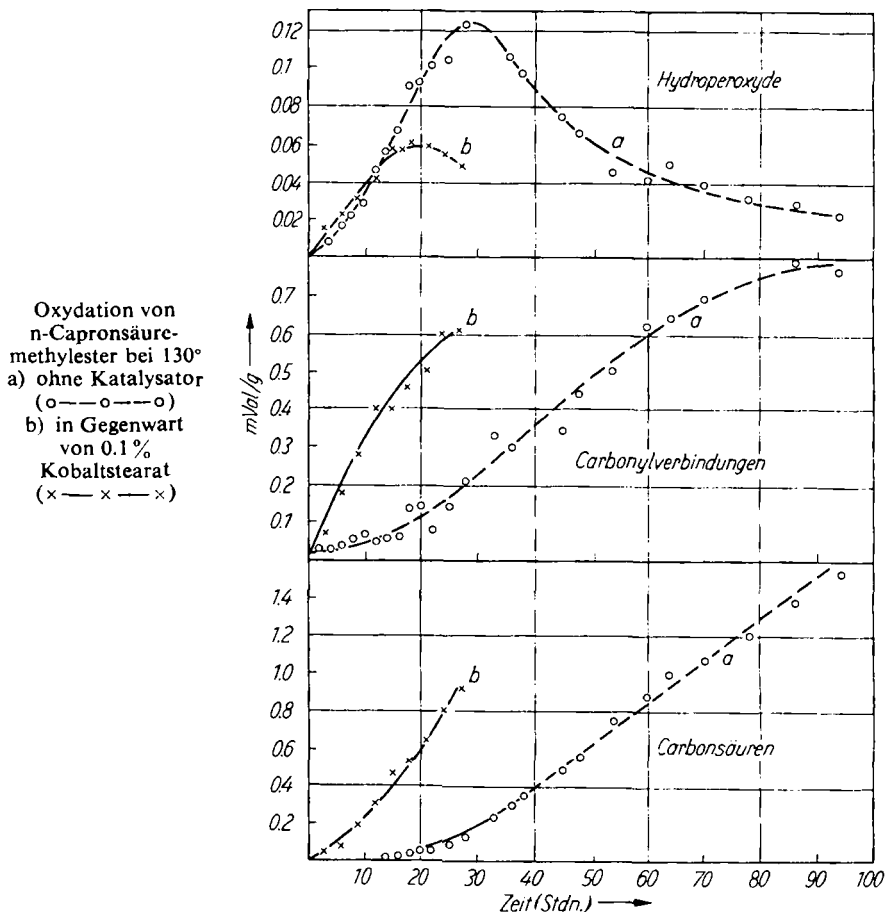
Das Oxydationsprodukt wurde nach Extraktion mit 90% der dem Säuregehalt äquivalenten Menge an 2 n NaOH destillativ aufgearbeitet. Dabei wurden jeweils drei Fraktionen erhalten, die Hydroxy- und Oxocaprönsäureester in hoher Konzentration enthielten (Tab. 2, S. 1739) und die dann dem Schmidt-Abbau unterworfen wurden (Tab. 1). In den ersten beiden Fraktionen konnten der α-, γ- und δ-Oxoester, in der dritten nur der γ- und der δ-Oxoester nachgewiesen werden.

Daß in der zweiten Fraktion keine merkliche Menge an α-Oxo-caprönsäure-methylester vorhanden war, ist durch die höhere Flüchtigkeit des α-Oxoesters zu erklären. Daß in den Oxoester-Fractionen trotz vorheriger Extraktion mit Lauge noch ein großer Säuregehalt gefunden wurde, erklärt sich teilweise durch die Tatsache, daß Oxocaprönsäureester schon bei langsamem Titrieren mit Natronlauge gegen Phenolphthalein in der Kälte verseift werden. So kann man während einer normalen Titration α-Oxo-caprönsäure-äthylester vollständig verseifen. Deshalb ist eine exakte Bestimmung der freien Säuren in Gegenwart von Oxocarbönsäureestern nicht möglich.

19) H. WOLFF, Org. Reactions III, 307 [1946].

20) J. MITCHELL, Org. Analysis I, 246 [1953].

Nach diesen Ergebnissen könnte man schließen, daß eine Oxydation in  $\beta$ -Stellung des Capronsäure-methylesters überhaupt nicht erfolgt. Das erschien uns aber unwahrscheinlich; wir vermuteten vielmehr, daß der  $\beta$ -Oxoester schon während der Oxydation unter Verseifung und Decarboxylierung in Methyl-n-propylketon überging. Dieses flüchtige Keton konnte papierchromatographisch (neben Acetaldehyd, einer C<sub>3</sub>- und einer C<sub>4</sub>-Carbonylverbindung) als 2,4-Dinitro-phenylhydrazon im Kühlfallenkondensat nachgewiesen werden. Somit war der Nachweis erbracht, daß der Sauerstoffangriff auf n-Capronsäure-methylester an allen sekundären C-H-Bindungen erfolgt.



Ein Angriff auf eine primäre C-H-Bindung in  $\epsilon$ -Stellung zur Carbonestergruppe war von vornherein wenig wahrscheinlich, weil primäre C-H-Bindungen weniger leicht radikalisch substituiert werden als sekundäre<sup>21)</sup>. Ein  $\epsilon$ -Angriff auf Capronsäure-methylester hätte zu Adipinaldehydsäure-methylester führen müssen, dessen Schmidt-Abbau  $\delta$ -Amino-valeriansäure hätte liefern müssen; als höchste Aminosäure wurde aber die  $\gamma$ -Amino-buttersäure gefunden.

<sup>21)</sup> Zusammenfassung s. F. ASINGER, Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe, 9. Kapitel; Akademie-Verlag, Berlin 1956.



$\gamma$ -Keto-capronsäure-äthylester ( $n_D^{20}$  1.4269;  $d^{20}$  1.000; Sdp.<sub>10</sub> 97–98°) wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von G. KOMPPA und W. ROHRMANN zur Synthese von  $\delta$ -Keto-capronsäure<sup>27)</sup> aus Bernsteinsäure-anhydrid und Äthylmagnesiumjodid in benzolisch-ätherischer Lösung dargestellt (Ausb. 10% d. Th.). Die bei 38° schmelzende und bei 140–144°/10 Torr siedende Säure wurde mit Äthanol-HCl in den Äthylester umgewandelt (Ausb. 70% d. Th.).

$\delta$ -Keto-capronsäure-äthylester ( $n_D^{20}$  1.4271;  $d^{20}$  0.994; Sdp.<sub>5</sub> 88–89°) wurde auf folgendem Weg dargestellt: Acetessigester + Acrylsäure-äthylester  $\rightarrow$   $\alpha$ -Acetyl-glutarsäure-diäthylester (47% d. Th.)<sup>28)</sup>  $\rightarrow$   $\delta$ -Keto-capronsäure-äthylester (30% d. Th.)<sup>29)</sup>.

*Darstellung von  $\alpha$ -Hydroxy-capronsäure-äthylester:* Capronsäure  $\rightarrow$   $\alpha$ -Brom-capronsäure (39% d. Th.)<sup>30)</sup>  $\xrightarrow{\text{Äthanol} + \text{HCl}}$   $\alpha$ -Brom-capronsäure-äthylester (75% d. Th.)  $\rightarrow$   $\alpha$ -Hydroxy-capronsäure-äthylester (67% d. Th.)<sup>31)</sup>.

*Schmidt-Abbau der Ketocapronsäureester:* Der Schmidt-Abbau wurde nach der in der I. Mitteil.<sup>2)</sup> beschriebenen Methode mit der äquivalenten Menge an HN<sub>3</sub> in Chloroformlösung mit Schwefelsäure als Katalysator unterhalb von 0° durchgeführt. Die Aufarbeitung erfolgte genau wie in der I. Mitteilung beschrieben, die flüchtigen Amine wurden mit n-Butanol/Eisessig/Wasser (4:1:5) auf Schleicher & Schüll 2043 b absteigend chromatographiert. Die in Tab. 2 angegebenen Ausbeuten an flüchtigen Aminen wurden durch Vergleich der Fleckengrößen mit Testlösungen bekannter Aminkonzentration ermittelt. Eine genauere Bestimmung der flüchtigen Amine gelang, wenn diese in vorgelegte 0.1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> destilliert wurden. Durch Rücktitration der überschüssigen Schwefelsäure konnte die Ausbeute an flüchtigen Aminen beim Schmidt-Abbau genau ermittelt werden. Es wurden folgende Werte erhalten:

Ketocapronsäure-äthylester flüchtiges Amin (Ausb. % d. Th.)	$\beta$ -	$\gamma$ -	$\delta$ -	$\epsilon$ -Keto-önanthsäure-äthylester
	34	52	16	17

Die maßanalytische Bestimmung des flüchtigen Amins aus  $\alpha$ -Keto-capronsäure-äthylester war nicht sinnvoll, da in diesem Fall das zweite Reaktionsprodukt des Schmidt-Abbaus, die Carbamidsäure, unter Verseifung Ammoniak liefert.

Die nach dem Abdestillieren der flüchtigen Amine hinterbleibenden alkalischen Rückstände enthielten die gebildeten Aminosäuren; sie wurden einer absteigenden Chromatographie mit n-Butanol/Eisessig/Wasser (4:1:1) auf Schleicher & Schüll 2043 b unterworfen<sup>32)</sup>. Die  $R_F$ -Werte der in Betracht kommenden Aminosäuren wurden mit in 10-proz. Kalilauge gelösten Testsubstanzen festgestellt:

Glycin 0.23;  $\beta$ -Alanin 0.35;  $\gamma$ -Amino-buttersäure 0.45

*Oxydation von Capronsäure-methylester:* Die Oxydation wurde bei 130° in einer mit Glasfritte versehenen Oxydationsapparatur durchgeführt. Der Ansatz betrug jeweils etwa 450 g, die Luftströmung 20 //Stde. Den Verlauf der Kennzahlen bei zwei typischen Oxydationen gibt die Abbildung wieder.

Der Säuregehalt wurde mit KOH gegen Phenolphthalein, die Carbonylkonzentration mit Hydroxylamin-hydrochlorid<sup>20)</sup>, und die Peroxydkonzentration mit Kaliumjodid in Eis-

<sup>27)</sup> Liebigs Ann. Chem. 509, 259 [1934].

<sup>28)</sup> H. HENECKA, Chem. Ber. 81, 197 [1948].

<sup>29)</sup> H. KAPPELER, D. STAUFFACHER, A. ESCHENMOSER und H. SCHINZ, Helv. chim. Acta 37, 957 [1954].

<sup>30)</sup> Org. Syntheses 4, 9 [1925].

<sup>31)</sup> H. BREDERECK, R. GOMPPER und G. THEILIG, Chem. Ber. 87, 537 [1954].

<sup>32)</sup> F. CRAMER, Papierchromatographie S. 59, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1953.

essig<sup>22,17)</sup> bestimmt. Die Konzentrationsangaben in Tab. 2 (CO. Z., OH. Z. und S. Z.) sind in der üblichen Weise in mg KOH/g ausgedrückt.

Der oxydierte Ansatz wurde mit dem gleichen Volumen Benzol versetzt und dann mit 90% der der Säurekonzentration äquivalenten Menge 2 *n* NaOH extrahiert. Die organische Phase wurde destillativ aufgearbeitet, Tab. 2 gibt das Ergebnis wieder; der Alkaliextrakt wurde zur Trockene eingengt und ein aliquoter Teil des erhaltenen Natriumsalzgemisches dem Schmidt-Abbau unterworfen<sup>2)</sup>. Folgende flüchtige Amine wurden gefunden:

C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>
xxx	xx	x	x	x

Die Carbonsäuren von C<sub>2</sub> bis C<sub>6</sub> waren also in mit steigender Kettenlänge abnehmender Menge vorhanden. Man muß hier allerdings berücksichtigen, daß die vorhandenen „oxydierten Säuren“ bei der Schmidt-Reaktion einem weitergehenden Abbau unterliegen, wodurch die größere Menge an C<sub>1</sub>- und C<sub>2</sub>-Amin teilweise erklärbar sein dürfte.

Tab. 2. Destillative Aufarbeitung der Oxydationsprodukte des Capronsäure-methylesters

Fr.-Nr.	Sdp./Torr	% <sup>a)</sup>	CO. Z.	OH. Z.	S. Z.	% C	% H	% O
1	40—43/10	90.5	5	0	2	64.25	10.70	24.79
2	85—91/10	2.4	163	100	132	58.94	9.14	30.23
3	91—95/10	4.1	164	15	143	59.74	8.99	30.97
4	—140/3	1.6	138	—	127	57.09	8.01	34.85
5	>140/3	1.4	70	—	100	56.85	7.34	35.75
Capronsäure-methylester <sup>b)</sup>			0	0	0	64.58	10.84	24.58
Oxocapronsäure-methylester <sup>b)</sup>			389	0	0	58.32	8.39	33.30
Hydroxycapronsäure-methylester <sup>b)</sup>			0	384	0	57.51	9.65	32.84

a) bezogen auf entsäuertes Gesamttoxydat

b) berechnete Werte

Die flüchtigen Oxydationsprodukte des Capronsäure-methylesters wurden in einer mit CO<sub>2</sub>-Methanol gekühlten Falle aus dem Abgas auskondensiert. Nach dem Auftauen bildeten sich zwei Phasen, deren jede mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in salzsaurer Lösung eine Ausfällung ergab. Die gebildeten Dinitro-phenylhydrazone wurden in Chloroform gelöst und auf mit einer 20-proz. methanolischen Dimethylformamidlösung getränktem Schleicher & Schüll 2043 b-Papier absteigend mit *n*-Heptan chromatographiert. Da die *R<sub>F</sub>*-Werte nicht reproduzierbar waren, wurden auf jeden Streifen Vergleichssubstanzen aufgetragen. Das Ergebnis gibt Tab. 3 wieder.

Tab. 3. Papierchromatographische Trennung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazonen

Ausgangsprodukt Kühlfallenkondensat aus der Oxydation von <i>n</i> -Capronsäure-methylester	Carbonylverbindung (Aldehyd oder Keton)				Aldehyd Pentanon-(2)	
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>5</sub>
obere Phase	(x)	x	x	x	x	xx
gesamt	—	xx	xx	x	—	xx

Aus der oberen Phase des Kühlfallenkondensates konnte nach dreimaligem Umkristallisieren *Methyl-*n*-propylketon-2,4-dinitro-phenylhydrazon* gewonnen werden; Schmp. 139°, Schmp. eines authent. Produktes 143°, Misch-Schmp. 141°.

*Oxydation von Cyclohexancarbonsäure-methylester*: In einer mit Luftleitfritte versehenen Glasapparatur wurden 300 g *Cyclohexancarbonsäure-methylester* ohne Katalysator mit 20 l/

Stde. Luft bei 100° oxydiert. Nach 100 Stdn. erreichte der Peroxydgehalt einen maximalen Gehalt mit ungefähr 7% (berechnet als Hydroperoxy-cyclohexancarbonsäure-methylester). Gleichzeitig lag die S. Z. bei 25–30. Bei Fortsetzung der Oxydation fiel der Peroxydgehalt stark ab und die S. Z. nahm schnell zu. In einem Versuch wurde die Reaktion bei einem Peroxydgehalt von 4.9% (S. Z. = 7) abgebrochen, das unverbrauchte Ausgangsprodukt wurde i. Vak. abdestilliert (Badtemperatur 40–65°). Der Rückstand besaß einen Peroxydgehalt von 55.6%, der Peroxydgehalt nahm nach 4 tägigem Aufbewahren bei Raumtemperatur nur um 1% ab. Bei der *Hydrierung* von 39 g des Hydroperoxydkonzentrates in drei Ansätzen in methanolischer Lösung über Palladium/Bariumsulfat<sup>33,22)</sup> unter Normaldruck wurden jeweils 70% der theoret. Menge an Wasserstoff aufgenommen. Das Hydrierungsprodukt lieferte bei der fraktionierten Vakuumdestillation 12.8 g Hydroxycyclohexancarbonsäureester (Sdp. 55–60°/0.5 Torr), der bei Verseifung mit Natronlauge und anschließendem Ansäuern  $\alpha$ -Hydroxy-cyclohexancarbonsäure ergab. Schmp. (aus Wasser) 107–108°; Schmp. eines authent. Produktes 107–109°, Misch-Schmp. 107–109°.

<sup>33)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 236488 und 265500. Vgl. C. WEYGAND, Organisch-chemische Experimentierkunst, J. A. Barth-Verlag, Leipzig 1948.

## J. N. CHATTERJEA und K. PRASAD

### Synthesen in der 3-Aza-fluoren-Gruppe, I

### Synthese von 3-Aza-fluoren

Aus dem Chemischen Laboratorium des Science College, Patna (Indien)

(Eingegangen am 19. Februar 1960)

Die erstmalige Synthese von 3-Aza-fluoren und eine Variante der Synthese von Derivaten des 2.6-Dihydroxy-3-phenyl-pyridins (Imide von  $\alpha$ -Phenyl-glutaconsäuren) werden beschrieben.

Von den vier Azafluorenen ist das 3-Aza-fluoren (I) noch unbekannt, und es liegen auch keine Berichte über Versuche vor, es synthetisch zu erhalten; W. BORSCHÉ und Mitarbb.<sup>1)</sup> haben zwar einige Derivate des 1.2-Benzo-3-aza-fluorens (II) dargestellt. Abgesehen von dem theoretischen Interesse, erschienen Untersuchungen über die Synthese angesichts der bemerkenswerten physiologischen Wirkungen von Azafluoren-Derivaten<sup>2)</sup> wünschenswert.

Wir versuchten zuerst die von W. KRABBE, H. H. BÖHLK und K. H. SCHMIDT<sup>3)</sup> beschriebene 3-Phenyl-pyridin-dicarbonsäure-(4.5) (III) in 3-Aza-fluoren-carbonsäure-(1) (IV) überzuführen.

<sup>1)</sup> W. BORSCHÉ und W. NOLL, Liebigs Ann. Chem. 532, 127 [1937]; W. BORSCHÉ und F. SINN, ebenda 532, 146 [1937].

<sup>2)</sup> H. J. KAHN, V. PETROW, E. L. REWALD und B. STURGEON, J. chem. Soc. [London] 1949, 2128; B. IDSON, Chem. Reviews 47, 356 [1950].

<sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 64 [1938].