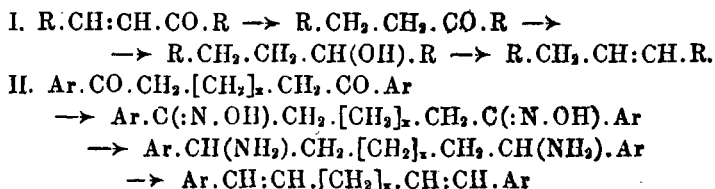


232. W. Borsche: Über ω, ω' -Diaryl-paraffine und ω -Aryl-paraffin-carbonsäuren.

[Aus dem Allgem. Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1919.)

Vor einer Reihe von Jahren habe ich an dieser Stelle¹⁾ mit J. Wolle mann zusammen ein Verfahren beschrieben, das uns die Darstellung bisher noch unbekannter Glieder aus der Reihe der ω, ω' -Diaryl-paraffine bis zum ω, ω' -Diphenyl-decan einschließlich ermöglichte. Wir gingen dabei aus von einfach oder zweifach ungesättigten ω, ω' -diarylierten Fettkohlenwasserstoffen, die wir teils aus α, β ungesättigten Mono-, teils aus gesättigten Diketonen auf folgenden Wegen gewannen:



und verwandelten diese durch katalytische Reduktion nach Paal in die gesättigten Verbindungen. Bald darauf veröffentlichte Clemmensen²⁾ eine neue, sehr bequeme Methode, um Aldehyde und Ketone in einer Operation zu den zugehörigen Kohlenwasserstoffen zu reduzieren. Er regte mich dadurch an, gelegentlich auf die eben erwähnten Versuche zurückzugreifen und die Brauchbarkeit seiner Methode an verschiedenen der von früher her noch vorhandenen Präparate zu erproben. Dabei ergab sich, daß die α, β -ungesättigten Ketone (Benzal-aceton, Dibenzal-aceton, Benzal-acetophenon) bei direktem Kochen mit starker Salzsäure und amalgamiertem Zink über die gesättigten Ketone hinweg nur außerordentlich geringe Mengen der gesättigten Kohlenwasserstoffe liefern, in der Hauptsache aber verharzen. Führt man sie jedoch erst durch katalytische Reduktion in die gesättigten Verbindungen über, so bekommt man aus ihnen ebenso wie aus den gesättigten Diketonen in der Regel ganz befriedigende Ausbeuten an den gewünschten Substanzen.

Bei der Darstellung der Diketonen aus den Chloriden zweibasischer Säuren und aromatischen Kohlenwasserstoffen bilden sich als Nebenprodukte oft nicht unbeträchtliche Quantitäten der entsprechenden Ketonsäuren. Ich verfügte aus dieser Quelle noch über Präparate

¹⁾ B. 45, 3713 [1912]. ²⁾ B. 46, 1837 [1913].

von ω -Benzoyl- n -valeriansäure, $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ (aus Benzol und Adipinsäurechlorid), ω -Benzoyl-heptansäure, $C_6H_5.CO.[CH_2]_5.CO_2H$ (aus Benzol und Suberylchlorid) und ω -Benzoyl-nonansäure, $C_6H_5.CO.[CH_2]_7.CO_2H$ (aus Benzol und Sebacylchlorid) und habe auch diese ebenso wie noch vorhandene Proben von 2- p -Toloyl-propionsäure, $CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CO_2H^1)$ und 2- β -Naphthoyl-propionsäure, $C_{10}H_7.CO.CH_2.CH_2.CO_2H^2)$, nach Clemmensen ziemlich glatt zu ω -Aryl-paraffin-carbonsäuren reduzieren können.

Versuche.

A. Phenol-äther und Kohlenwasserstoffe.

1. 1.5-Dianisyl-pentan, $(H_3CO.C_6H_4.CH_2.CH_2)_2CH_2$ aus
1.5-Di- p -methoxy-phenyl-pentan-3-on,
 $(H_3CO.C_6H_4.CH_2.CH_2)_2CO$.

Zu 65 g amalgamiertem Zink, die mit 300 ccm 25-proz. Salzsäure übergossen waren, wurden 15 g des nach meinen früheren Angaben³⁾ gewonnenen Ketons gefügt und 24 Stdn. am Rückflußkühler lebhaft gekocht, während nach und nach noch weitere 150 ccm rauchender Salzsäure dazutropften. Nach dieser Zeit waren etwa noch 18 g Zink ungelöst. Das Reaktionsprodukt bildete ein zähflüssiges, gelbliches Öl, das mit Äther aufgenommen, über Kalium-carbonat getrocknet und dreimal unter vermindertem Druck fraktioniert wurde. Die Hauptfraktion von Sdp.₃₀ 264—266° wog schließlich 6 g. Sie war eine wasserhelle, geruchlose, ölige Flüssigkeit von der Zusammensetzung des erwarteten Dianisyl-pentans:

0.1136 g Sbst.: 0.3337 g CO_2 0.0872 g H_2O .

$C_{18}H_{24}O_2$. Ber. C 80.23, H 8.51.

Gef. » 80.11, » 8.59.

Das zugehörige Diphenol,

4.4'-Dioxy- ω, ω' -diphenyl-pentan, $HO.C_6H_4.[CH_2]_3.C_6H_4.OH$, haben wir bisher nur vom 4.4'-Dioxy-dibenzalaceton⁴⁾ aus folgendermaßen gewonnen: 10 g des ungesättigten Ketons wurden in 100 ccm Alkohol aufgeschlämmt und durch Schütteln mit Wasserstoff und kolloidalem Pd zu dem bisher noch unbekannten

1.5-Di- p -oxyphenyl-pentan-3-on,
 $HO.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.C_6H_4.OH$,

reduziert. Es bildet ein farbloses Öl vom Sdp.₁₄ 313—314°, das nach einiger Zeit zu einem glasigen Harz erstarrt und sich auch in sie-

¹⁾ B. 47, 1110 [1914]. ²⁾ B. 47, 1645 [1914]. ³⁾ B. 45, 49 [1912].

⁴⁾ Zincke und Mühlhausen, B. 36, 130 [1903].

dendem Alkohol nicht sonderlich leicht löst. Die Gesamtausbeute daran, etwa 10 g, wurde mit 50 g amalgamiertem Zink, 100 ccm Alkohol und 250 ccm rauchender Salzsäure, von denen 150 ccm so gleich, der Rest portionsweise zugesetzt wurde, gekocht, bis nach etwa 18 Stunden das Metall fast vollkommen verschwunden war. Beim Erkalten setzte sich das Reduktionsprodukt als farblose Ölschicht über der Chlorzink-Lauge ab. Am nächsten Morgen war es zu einer halbfesten, weißen Krystallmasse erstarrt, die durch Vakuumdestillation weiter gereinigt wurde. Die Hauptfraktion zeigte Sdp.₃, 300—301° und krystallisierte ziemlich schnell wieder. Sie wog 3.5 g.

0.1612 g Sbst.: 0.4700 g CO₂, 0.1138 g H₂O.

C₁₇H₂₀O₂. Ber. C 79.64, H 7.87.

Gef. » 79.52, » 7.90.

Dazu kam noch ein Nachlauf von 1.5 g, der aber auch bei längerem Aufbewahren glasig-amorph blieb. Er wurde deshalb in 5 ccm Eisessig gelöst und durch vorsichtige Zugabe von 3 ccm Eisessig + 3 ccm Salpetersäure D. 1.52 in

Tetranitro-4,4'-dioxy- ω , ω' -diphenyl-pentan,

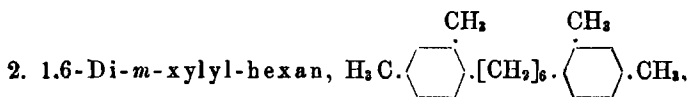
(NO₂)₂(OH)C₆H₂.CH₂.CH₂.CH₂.CH₂.C₆H₂(OH)(NO₂)₂,

verwandelt, das nach einiger Zeit in rundlichen Körnchen auszukrystallisieren begann. Nach wiederholtem Umlösen aus wenig Eisessig bildete es hellgelbe, bei 146—148° unter Zersetzung schmelzende Schüppchen, schwer löslich in heißem Alkohol, leicht mit rotgelber Farbe in verdünnter Natronlauge.

0.0876 g Sbst.: 0.1498 g CO₂, 0.0314 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₁₀N₄. Ber. C 46.78, H 3.70.

Gef. » 46.63, » 3.92.



aus 1,6-Di-*m*-xylyl-hexan-1,6-dion.

Das Diketon, (H₃C)₂^{3,4}C₆H₃.CO.[CH₂]₄.CO.C₆H₃(CH₃)₂^{3,4}, ist zuerst 1908 in anderem Zusammenhange von J. Veckenstedt im hiesigen Institut gewonnen worden¹⁾. Er ließ 36.4 g Adipinsäurechlorid mit 75 g *m*-Xylol, verdünnt mit 120 g Schwefelkohlenstoff, und 53 g AlCl₃ unter den üblichen äußeren Bedingungen reagieren und bekam so neben 12 g Diketon etwa 11.5 g 4-*m*-Xyloyl-vale-

¹⁾ Diss., Göttingen 1911, S. 47.

riansäure, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}^1)$. Ersteres krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 98—99°:

0.1657 g Sbst.: 0.4988 g CO_2 , 0.1185 g H_2O .
 $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_2$. Ber. C 81.98, H 8.07,
 Gef. » 82.10, » 8.00,

letztere aus viel heißem Wasser in feinen, farblosen, bei 125—126° schmelzenden Nadeln.

0.1531 g Sbst.: 0.4054 g CO_2 , 0.1091 g H_2O .
 $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 71.79, H 7.69.
 Gef. » 72.21, » 7.97.

6.4 g des Diketons wurden mit 90 g amalgamiertem Zink, 160 + 4 × 40 ccm roher Salzsäure und 200 ccm Alkohol 16 Stdn. gekocht. Beim Abblasen des Alkohols blieb das Produkt der Reduktion als braunes Öl zurück; Sdp.₂₀ nach zweimaliger Destillation 247—248°. Es erstarrte nunmehr beim Erkalten und krystallisierte aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 76—77°.

0.1150 g Sbst.: 0.3770 g CO_2 , 0.1056 g H_2O .
 $\text{C}_{22}\text{H}_{26}$. Ber. C 89.73, H 10.27.
 Gef. » 89.41, » 10.27.

¹⁾ Die überraschend gute Ausbeute an *m*-Xyloyl-valeriansäure bei dieser Synthese führte uns zu der Vermutung, daß bei der Umsetzung von Benzolkohlenwasserstoffen mit den Chloriden zweibasischer Säuren Seitenketten am Benzolkern auch sonst die Bildung der Ketonsäuren begünstigen würden. Die Versuche, die wir daraufhin unternahmen, haben sie aber nicht bestätigt. Neu dargestellt wurden dabei außer den im Text beschriebenen Diketonen und Ketonsäuren u. a.:

1.6-Ditolyyl-hexan-1.6-dion, $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$, Schmp. 144—145°, und 4-*p*-Toloyl-valeriansäure, $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 153—154°, aus Adipinsäurechlorid und Toluol;

1.6-Di-*p*-xylyl-hexan-1.6-dion, $(\text{H}_3\text{C})_2^{2,5}\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2^{2,5}$, Schmp. 127—128°, und 4-*p*-Xyloyl-valeriansäure, $(\text{H}_3\text{C})_2^{2,5}\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 132—133° aus Adipinsäurechlorid und *p*-Xylol;

1.6-Dimesityl-hexan-1.6-dion, $(\text{H}_3\text{C})_2^{2,4,6}\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{CO}\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3^{2,4,6}$, Schmp. 102—103°. und 4-Mesityl-valeriansäure, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$, weiße, strahlige Krystallmasse, Sdp.₁₃ 236°, aus Adipinsäurechlorid und Mesitylen;

1.5-Di-*m*-xylyl-pentan-1.5-dion, $(\text{H}_3\text{C})_2^{2,4}\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2^{2,4}$, Schmp. 60—61°, und 3-*m*-Xyloyl-buttersäure, $(\text{H}_3\text{C})_2^{2,4}\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$, Schmp. 118°, aus Glutarylchlorid und *m*-Xylol.

Näheres darüber siehe H. Sauerheimer, Diss., Göttingen 1910 und G. Veckenstedt, Diss., Göttingen 1911.

3. 1.8-Di-*m*-xylyl-octan, $(\text{H}_3\text{C})_2^{2,4}\text{C}_6\text{H}_4\cdot[\text{CH}_2]_6\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2^{3,4}$,
aus 1.8-Di-*m*-xylyl-octan-1.8-dion,
 $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot[\text{CH}_2]_6\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$.

Das Ausgangsmaterial für die Bereitung dieses Kohlenwasserstoffes stammte noch von H. Sauernheimer¹⁾, der 9 g Suberylchlorid mit 12 g *m*-Xylol, verdünnt durch 40 g Schwefelkohlenstoff, und 15 g AlCl_3 umgesetzt hatte. Es war durch Extraktion mit warmer verdünnter Natronlauge von zugleich entstandener ω -Xyloylheptansäure, $(\text{H}_3\text{C})_2^{2,4}\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot[\text{CH}_2]_6\cdot\text{CO}_2\text{H}^2)$, getrennt und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt und bildete gelbliche Nadelchen vom Schmp. 78–79°.

0.1977 g Sbst.: 0.5946 g CO_2 , 0.1560 g H_2O .
 $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_2$. Ber. C 82.02, H 8.83.
Gef. » 82.24, » 8.81.

Zur Reduktion der vorhandenen 5.5 g verwandte ich 74 g amalgamiertes Zink, 125 + 3 \times 25 ccm rauchende Salzsäure und 120 ccm Alkohol; Kochdauer 14 Stunden, nach denen noch etwa die Hälfte des Zinks ungelöst war. Sie lieferten neben wenig braunem Harz etwa 4 g eines wasserhellen Öles vom Sdp.₁₂ 253–254°, das sich bald in eine blättrige Krystallmasse verwandelte. Sie wurde durch Abpressen auf Ton von flüssig gebliebenen Beimengungen befreit, löste sich spielend leicht in Äther, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer in heißem Alkohol und wurde aus letzterem in langen, farblosen, bei 63–64° schmelzenden Nadeln erhalten; Ausbeute daran 2.2 g.

0.1010 g Sbst.: 0.3314 g CO_2 , 0.0985 g H_2O .
 $\text{C}_{24}\text{H}_{34}$. Ber. C 89.37, H 10.64.
Gef. » 89.49, » 10.90.

4. 1.9-Di-*p*-tolyl-nonan, $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot[\text{CH}_2]_9\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$, aus 1.9-Ditolyl-nonan-1.9-dion, $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot[\text{CH}_2]_9\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$.

Das benutzte Ditolyl-nonan-dion war von H. Sauernheimer auf dem wiederholt beschriebenen Wege aus Azelaylchlorid (10 g) und Toluol (10 g) gewonnen und gereinigt³⁾. Es bildete feine weiße Nadeln und schmolz bei 78–79°.

0.1714 g Sbst.: 0.5159 g CO_2 , 0.1333 g H_2O .
 $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{O}_2$. Ber. C 82.10, H 8.39.
Gef. » 82.09, » 8.70.

¹⁾ Diss., S. 37.

²⁾ Sie krystallisiert aus Ligroin in breiten Nadeln vom Schmp. 50–51°.

³⁾ Näheres s. Diss., S. 39.

Die zugehörige Ketonsäure, ω -*p*-Toloyl-octansäure, $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, fiel aus ihrer alkoholischen Lösung beim Verdünnen in weißen Nadeln vom Schmp. 98° aus.

0.1649 g Sbst.: 0.4431 g CO_2 , 0.1304 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Ber. C 73.23, H 8.47.

Gef. » 73.28, » 8.85.

Das Diketon (angewandt wurden 5.5 g, dazu 75 g amalgamiertes Zink, $125 + 5 \times 25$ ccm rohe Salzsäure und 150 ccm Alkohol; Kochdauer 16 Stdn.) gab bei der Reduktion ein zähflüssiges, braunes Öl, das zur Hälfte aus nicht unzersetzt flüchtigen Produkten bestand. Der Rest destillierte unter 18 mm bei $248\text{--}252^\circ$ in farblosen Tropfen. Sie erstarrten nach kurzer Zeit in langen, flachen Nadeln, die sich, auf Ton abgepreßt und aus der hundertfachen Menge Methylalkohol umkrystallisiert, bei $48\text{--}49^\circ$ wieder verflüssigten.

0.1153 g Sbst.: 0.3772 g CO_2 , 0.1092 g H_2O . — 0.1088 g Sbst.: 0.3550 g CO_2 , 0.1045 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{32}$. Ber. C 89.54, H 10.46.

Gef. » 89.22, 88.99, » 10.59, 10.74.

5. Versuche zur Gewinnung von 1.10-Di-*m*-xylyl-decan, $(\text{H}_3\text{C})_2^{2,4}\text{C}_6\text{H}_2 \cdot [\text{CH}_2]_{10} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2^{2,4}$, aus 1.10-Di-*m*-xylyl-decan-1.10-dion, $(\text{H}_3\text{C})_2^{2,4}\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2^{2,4}$.

Die einigermaßen glatte Umwandlung von Di-*m*-xylyl-decandion in Di-*m*-xylyl-decan nach dem Clemmensen-Verfahren ist uns bisher noch nicht geglückt.

Zunächst wurden 12.6 g des Diketons¹⁾ mit 200 g amalgamiertem Zink und 300 ccm roher Salzsäure + 100 ccm Wasser unter weiterem abschnittswise Zusatz von 300 ccm Salzsäure 15 Stdn. lebhaft gekocht. Nach dieser Zeit war das Metall fast vollständig gelöst, auf der Chlorzinklauge schwamm das rohe Reaktionsprodukt als bräunliche, plastische Masse. Bei 30 mm destillierte etwa $\frac{1}{2}$ davon von $300\text{--}325^\circ$, ein weiteres Drittel bis 345° ; der Kolbenrückstand zersetzte sich bei weiterer Wärmezufuhr. Aus dem Destillat ließ sich durch öfteres Fraktionieren wohl unverändertes Diketon (Schmp. $76\text{--}78^\circ$; ber. C 82.53, H 9.06; gef. C 82.43, H 9.48), aber weder unmittelbar, noch nach der — übrigens nur träge verlaufenden — katalytischen Reduktion nach Paal ein einheitlicher Stoff von der Zusammensetzung des Di-*m*-xylyl-decans isolieren.

¹⁾ Es krystallisiert aus Alkohol in weißen Blättchen vom Schmp. 79° , die daneben nur in sehr geringer Menge enthaltene ω -*m*-Xylyl-nonansäure, $(\text{H}_3\text{C})_2^{2,4}\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ in feinen verfilzten Nadeln vom Schmp. 61° (Veckenstedt, Diss., S. 61).

Wir haben dann die Versuchsbedingungen verschiedentlich abgeändert, vor allem zum Verdünnen der Salzsäure statt des Wassers Alkohol oder Eisessig verwandt oder auch mit verdünnter Säure gearbeitet, aber trotzdem kein wesentlich besseres Ergebnis erzielt.

B. Säuren.

1. 3-*p*-Tolyl-*n*-buttersäure, $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, aus 2-*p*-Toloyl-propionsäure, $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

9.6 g 2-*p*-Toloyl-propionsäure (oder 11 g 2-*p*-Toloyl-propionsäure-äthylester) wurden mit 65 g amalgamiertem Zink, 150 + 4 × 25 ccm roher Salzsäure und 125 ccm Alkohol 25 Stdn. gekocht. Dann bliesen wir den Alkohol ab, sättigten den Destillationsrückstand mit Kochsalz und entzogen ihm das rohe Reduktionsprodukt mit Äther. Es war ein braunes Öl, das, mit dem Ergebnis eines zweiten, gleich großen Ansatzes vereinigt, 15 g wog und unabhängig von dem gewählten Ausgangsmaterial ein Gemisch von Ester und freier Säure darstellte. Deshalb wurde es zunächst durch mehrstündiges Erwärmen mit 45 ccm Alkohol + 5 ccm Schwefelsäure ganz in ersteren übergeführt und darauf wiederholt bei 22 mm fraktioniert. Bei der ersten Destillation blieb im Kolben ein reichlicher Harzrückstand; bei der zweiten ging fast das gesamte Destillat (7.5 g) bei 157–158° über. Es wurde durch kurzes Erwärmen mit 50 ccm 8-proz. Natronlauge + 25 ccm Alkohol verseift. Aus der eingeengten Lösung fällte Salzsäure ölige, schnell erstarrende Tröpfchen von 3-Tolyl-buttersäure (5.6 g), die sich spielend leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, ein wenig schwerer in niedrigsiedendem Ligroin lösten. Die Gesamtmenge brauchte 10 ccm davon und setzte sich in farblosen Blättern vom Schmp. 58–59° wieder daraus ab.

0.1112 g Sbst.: 0.3026 g CO_2 , 0.0806 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 74.12, H 7.92.

Gef. » 74.22, » 8.10.

2. 3- β -Naphthyl-*n*-buttersäure, $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, aus 2- β -Naphthoyl-propionsäure-äthylester, $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

8 g eines alten Präparates des Esters wurden unter ganz denselben äußeren Bedingungen wie unter 1. reduziert und aufgearbeitet. Freie Säure war diesmal in dem Rohprodukt der Reaktion nicht nachzuweisen. Bei 20 mm destillierten 5 g davon als farbloses Öl von 216–218°, der Rest blieb als rotbraunes Harz im Kolben. Das Destillat war reiner 3- β -Naphthyl-*n*-buttersäure-äthylester:

0.1395 g Sbst.: 0.4071 g CO₂, 0.0916 g H₂O.

C₁₆H₁₈O₂. Ber. C 79.29, H 7.49.

Gef. » 79.39, » 7.34.

Die Säure daraus zeigte ganz ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie 3-*p*-Tolyl *n*-buttersäure. Aus verdünntem Alkohol oder Petroläther setzte sie sich in farblosen, permanganatbeständigen Blättchen vom Schmp. 100° ab.

0.1220 g Sbst.: 0.3500 g CO₂, 0.0710 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₂. Ber. C 78.47, H 6.59.

Gef. » 78.24, » 6.51.

3. 5-Phenyl-capronsäure, H₅C₆·[CH₂]₅·CO₂H, aus

4-Benzoyl-valeriansäure, H₅C₆·CO·[CH₂]₄·CO₂H.

9 g durch Vakuumdestillation gereinigter ω -Benzoyl-valeriansäure von früheren Versuchen¹⁾ lieferten nach 24-stündigem Kochen mit den oben angegebenen Reagenzienmengen ein dunkelbraunes, scheinbar stark verharztes Rohprodukt, aus dem sich aber nach der Veresterung 6 g eines farblosen Öles herausfraktionieren ließen. Es soll nur mäßig scharf, (bei 18 mm von 172—178°). Die Säure daraus erwies sich demgemäß bei der Permanganatprobe noch als stark ungesättigt und wollte beim Erkalten nicht fest werden. Auch nachdem sie in 20 ccm Alkohol gelöst bis zur Sättigung mit Wasserstoff und kolloidalem Pd geschüttelt war, blieb sie ölig. Sie kochte aber jetzt in engeren Grenzen (Sdp.₃₀ 206—208°) und gab bei der Analyse die von der Formel C₁₇H₁₆O₂ geforderten Werte:

0.1378 g Sbst.: 0.3790 g CO₂, 0.1035 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₂. Ber. C 74.95, H 8.39.

Gef. » 75.00, » 8.41.

4. 7-Phenyl-octansäure, H₅C₆·[CH₂]₇·CO₂H, aus 6-Benzoyl-caprylsäure, H₅C₆·CO·[CH₂]₆·CO₂H.

Aus 8 g Rohmaterial erhielten wir unter denselben Bedingungen wie unter 3. 5 g Estergemisch vom Sdp.₃₀ 200—204°. Die Säure daraus destillierte nach katalytischer Reduktion des ungesättigten Anteils unter 14 mm von 209—210° und erstarrte allmählich zu weißen Blättchen, die aber schon bei Handwärme wieder schmolzen.

0.1520 g Sbst.: 0.4258 g CO₂, 0.1242 g H₂O.

C₁₄H₂₀O₂. Ber. C 76.31, H 9.15.

Gef. » 76.40, » 9.14.

¹⁾ B. 45, 3713 [1912].

5. 9-Phenyl-decansäure, $\text{H}_5\text{C}_6\text{.}[\text{CH}_2]_9\text{.CO}_2\text{H}$, aus 8-Benzoyl-nonansäure, $\text{H}_5\text{C}_6\text{.CO.}[\text{CH}_2]_8\text{.CO}_2\text{H}$.

Bei Beginn unsrer Versuche verfügten wir noch über einen ziemlichen Vorrat von 8-Benzoyl-nonansäure. Wir haben deshalb an ihr zuerst das Clemmensesche Reduktionsverfahren erprobt und die Bedingungen festgelegt, unter denen wir die übrigen Keton-säuren verarbeiteten, u. a. auch zuerst beobachtet, daß trotz des verhältnismäßig geringen Alkoholgehaltes der Reduktionsflüssigkeit doch schon ein großer Teil der Säure dadurch verestert wird. So gaben 13 g Säure nach 9-stündigem Kochen mit 65 g amalgamiertem Zink usw. neben braunem Harz etwa 9 g eines farblosen Destillates, von dem sich aber nur 4 g in verdünnter Sodalaugelösten, während sich der Rest vom Sdp.₂₀ 220–224° als fast reiner ω -Phenyl-decansäure-äthylester erwies:

0.1692 g Subst.: 0.4862 g CO_2 , 0.1541 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$. Ber. C 78.20, H 10.21.

Gef. » 78.37, » 10.10.

Die Säure aus dem Sodauszug bildete roh gelblichweiße Flocken, die Permanganatlösung noch ziemlich schnell entfärbten. Nach der katalytischen Reduktion destillierten sie unter 18 mm bei 228–230° in farblosen Tropfen, die in der Vorlage bald zu einer weißen, paraffinartigen Masse erstarrten. Sie schmolz bei 41° und löste sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte so leicht, daß sie ohne weitere Reinigung analysiert wurde.

0.1428 g Subst.: 0.4042 g CO_2 , 0.1240 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$. Ber. C 77.40, H 9.70.

Gef. » 77.20, » 9.67.

Die vorstehend beschriebenen Versuche sind größtenteils schon in den Jahren 1913 und 1914 auf meine Veranlassung als »Literaturpräparate« im organisch-chemischen Praktikum ausgeführt, nach dem Ausbruch des Weltkriegs aber zunächst liegen geblieben und erst Anfang 1918 von mir bis auf den gegenwärtigen Stand ergänzt worden.