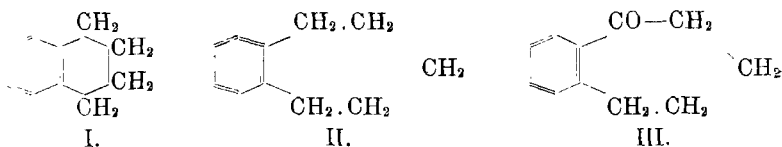


17. W. Borsche und A. Roth: Über Phenheptamethylen und einige andere Verbindungen der Phenheptamethylen-Gruppe.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 4. November 1920.)

Das Reduktionsverfahren von Clemmensen, das in den letzten Jahren so vielfach benutzt worden ist, um Ketone in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe zu verwandeln, hat es uns jetzt auch ermöglicht, ohne allzu großen Materialaufwand das bisher noch unbekannte Ringhomologe des Tetrahydro-naphthalins (I.), das Phenheptamethylen



(Benzosuberene) (II.), zu gewinnen. Wir gingen dabei aus vom  $\alpha$ -Keto-phenheptamethylen (III.) das wir uns, wie Kipping, Hall und Hunter<sup>1)</sup> aus  $\omega$ -Phenyl valeriansäurechlorid,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$ , durch intramolekulare Salzsäure-Abspaltung bereiteten:

Das Chlorid wurde in Portionen von 10 g mit 100 ccm Schwefelkohlenstoff verdünnt und unter Kühlung mit Eiswasser allmählich mit 6.7 g feingepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Bei jeder Zugabe setzte unter Aufschäumen lebhaftere Salzsäure-Entwicklung ein, das Aluminiumchlorid ging dabei größtenteils in Lösung. Das Gemisch wurde mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr bis zum nächsten Tage sich selbst überlassen. Es hatte nach dieser Zeit ein bräunliches, glasiges Harz abgeschieden (einmal daneben große, gelbliche Krystalle einer  $AlCl_3$ -Verbindung, die beim Übergießen mit verd. Salzsäure sogleich sehr reines Keton ergaben); die darüber stehende Flüssigkeit, für sich mit sehr verd. Salzsäure durchgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und auf dem Wasserbade abdestilliert, hinterließ wechselnde, aber nicht unerhebliche Mengen Benzosuberene. Das Harz selbst ging beim Digerieren mit kalter, verdünnter Salzsäure langsam in eine weiße, wachsartige Masse über, eine Mischung von Keton und einem festen, Al-haltigen Produkt, das beim Auskochen mit Aceton in weißen, amorphen Flocken zurückbleibt. Es schmolz erst beim Erhitzen auf dem Platinspatel und verbrannte dann mit stark rußender Flamme; dabei hinterblieben 4.4 % Asche. Der Rückstand vom Abdestillieren des Acetons wurde mit dem Keton

<sup>1)</sup> C. 1899, II 250; 1901, I 1200.

aus der Schwefelkohlenstoff-Lösung vereinigt und rektifiziert. Der früheren Beschreibung des Stoffes haben wir nichts hinzuzufügen. Die Ausbeute daran betrug in der Regel etwa 4 g = 50 % der Theorie.

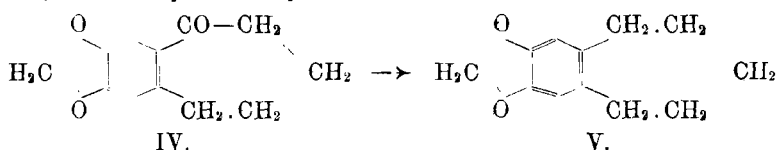
3 g des Ketons kochten wir 12 Stdn. mit 150 ccm 25-proz. Salzsäure und 32 g amalgamiertem Zink, indem wir im Lauf dieser Zeit noch 75 ccm rauchende Salzsäure absatzweise hinzufügten. Danach war alles Zink gelöst; auf der Säure schwamm der rohe Kohlenwasserstoff als gelbliches Öl. Er wurde mit Äther aufgenommen, mit Sodalösung gewaschen, über Kaliumcarbonat, dann über Natrium getrocknet und destilliert. Nach einem geringen Vorlauf ging die Hauptmenge von 215—220° über, bei nochmaliger Destillation fanden wir Sdp<sub>764</sub> 217°. Das Destillat war ein wasserhelles, leichtbewegliches Öl von petroleum-artigem Geruch und permanganatbeständig. Ausbeute 1.1 g.

0.1136 g Sbst.: 0.3774 g CO<sub>2</sub>, 0.1008 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub> (146.17). Ber. C 90.35, H 9.65.

Gef. » 90.63, » 9.93.

Unter genau denselben Bedingungen haben wir ferner das Methylendioxy-benzosuberönon von Borsche und Eberlein<sup>1)</sup> (IV.) zu Methylendioxy-benzosuberönon (V.) reduzieren können:



Es destilliert unter 15 mm bei 150—155° als wasserhelles Öl und erstarrt in der Vorlage zu einer weißen, bei 69—70° schmelzenden Krystallmasse.

0.1588 g Sbst.: 0.4387 g CO<sub>2</sub>, 0.1096 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (190.17). Ber. C 75.76, H 7.42.

Gef. » 75.55, » 7.72.

Wir möchten bei dieser Gelegenheit noch einige andere Verbindungen der Phenheptamethylen-Gruppe beschreiben, die wir, größtenteils schon vor einer Reihe von Jahren, durch Kondensation von Benzosuberönon und Methylendioxy-benzosuberönon mit aromatischen Aldehyden und von Benzosuberönon mit salpetriger Säure erhalten haben. Wir haben sie dargestellt, weil Suberönon selbst nach unseren Erfahrungen<sup>2)</sup> damit merklich schwieriger als *R*-Pentanon und *R*-Hexanon in Reaktion tritt.

<sup>1)</sup> B. 47, 1460 [1914].

<sup>2)</sup> Otto-Wallach-Festschrift (Göttingen, 1909), S. 302; A 399, 45 [1912].

Benzal-benzosuberanon,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$   
 $\quad \quad \quad \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$

Wenn man eine Lösung von 2.8 g Benzosuberanon und 1.6 g Benzaldehyd in 10 ccm Alkohol mit einigen Tropfen Natriumäthylat-Lösung versetzt, fällt sofort ein gequollener, weißlicher Niederschlag aus, dem sich bald reichlich weiße Krystallkörner von Benzal-benzosuberanon zugesellen. Sie wurden nach einigen Tagen abfiltriert und gingen beim Umkrystallisieren aus Alkohol + Wasser in Nadelchen vom Schmp. 82° über.

0.1928 g Sbst.: 0.6126 g  $\text{CO}_2$ , 0.1148 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}$ . Ber. C 87.05, H 6.50.

Gef. » 86.66, » 6.66.

Isonitroso-benzosuberanon,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}$   
 $\quad \quad \quad \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$

1.6 g Benzosuberanon verdünnten wir mit 10 ccm trockenem Äther; dazu fügten wir 0.23 g Natriumspäne und tropfenweise unter Eiskühlung 1.17 g Isoamylnitrit. Das Ganze blieb im Eisschrank stehen, bis alles Natrium verschwunden war. Dann versetzten wir mit dem gleichen Volumen Eiswasser, schüttelten durch und übersättigten die tiefrote wäßrige Flüssigkeit, nachdem wir sie noch einmal mit Äther ausgezogen hatten, mit Essigsäure. Es fiel ein bräunliches Öl aus, das mit Äther aufgenommen, mit Sodalösung gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet wurde. Beim Abtreiben des Äthers blieb es als braune, schmierig-krystallinische Masse zurück. Sie zersetzte sich völlig bei einem Versuch, sie durch Destillation im Vakuum zu reinigen, ließ sich aber aus wenig Methylalkohol oder noch besser aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisieren und bildete danach gelbliche Nadelchen vom Schmp. 133—134°.

0.1310 g Sbst.: 0.3341 g  $\text{CO}_2$ , 0.0708 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$  (189.16). Ber. C 69.81, H 5.87.

Gef. » 69.58, » 6.04.

Aus Methylendioxy benzosuberanon gewann W. Eberlein<sup>1)</sup> unter den vorher angegebenen Bedingungen

Benzal-methylendioxy benzosuberanon,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3 : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$   
 aus Methylalkohol farblose, schiefwinklige Platten vom Schmp. 120—121°.

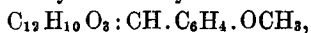
0.2070 g Sbst.: 0.5900 g  $\text{CO}_2$ , 0.1095 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Ber. C 78.05, H 5.52.

Gef. » 77.73, » 5.72.

<sup>1)</sup> Dissertat. S. 59 ff. (Göttingen 1914).

## Anisal-methylendioxy-benzosuberemon,

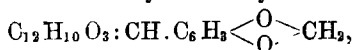


aus Chloroform weiße Nadelchen vom Schmp. 159–160°.

0.1527 g Sbst.: 0.4175 g CO<sub>2</sub>, 0.0792 g H<sub>2</sub>O.C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 74.51, H 5.63.

Gef. » 74.59, » 5.80.

## Piperonyliden-methylendioxy-benzosuberemon,



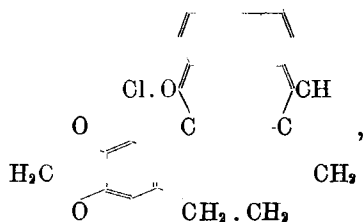
aus Chloroform + Alkohol gelbliche Kryställchen vom Schmp. 184–185°.

0.1807 g Sbst.: 0.4705 g CO<sub>2</sub>, 0.0784 g H<sub>2</sub>O.C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 71.41, H 4.80.

Gef. » 71.01, » 4.85.

Das

Oxoniumchlorid des o-Oxy-benzal-methylendioxy-benzosuberemon,



wird als Doppelverbindung mit FeCl<sub>3</sub> erhalten, wenn man 2.04 g Methylendioxy-benzosuberemon mit 1.22 g Salicylaldehyd zusammen in 16 ccm Eisessig löst und in die eisgekühlte Lösung, die sich dabei schnell tiefrot färbt,  $\frac{1}{2}$  Stde. Salzsäuregas einleitet. Versetzt man die Mischung nach einigen Tagen mit festem Eisenchlorid, so erstarrt sie binnen kurzem zu einem Brei von dunkelroten, flimmernden Blättchen, die sich nach dem Umkrystallisieren aus 100 ccm Eisessig-Salzsäure bei 159° verflüssigen.

0.1888 g Sbst.: 0.3228 g CO<sub>2</sub>, 0.0552 g H<sub>2</sub>O.C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Cl, FeCl<sub>3</sub>. Ber. C 46.64, H 3.09.

Gef. » 46.63, » 3.27.