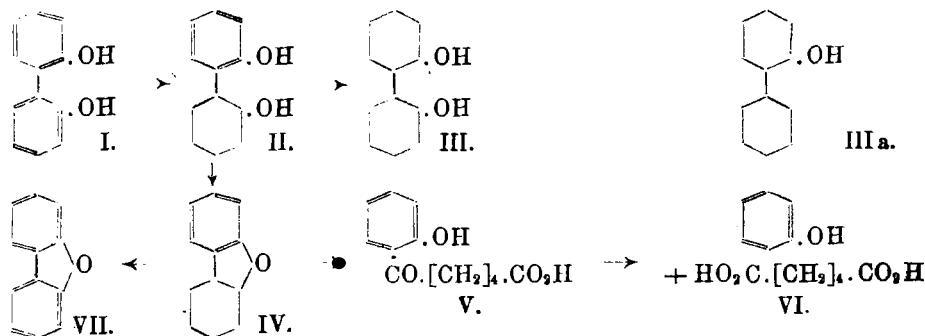


**414. Julius v. Braun: Katalytische Hydrierungen unter Druck bei Gegenwart von Nickelsalzen, II.: Hexahydro-diphenylenoxyd aus *o*-Diphenol.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 13. Oktober 1922.)

Phenol lässt sich bekanntlich katalytisch ganz besonders leicht zu Cyclohexanol reduzieren. Es war daher von Interesse zu prüfen, wie sich katalytisch erregtem Wasserstoff gegenüber Verbindungen mit mehr als einem hydroxylierten Benzolkern im Molekül verhalten würden. Von den zahlreichen Stoffen dieser Art wählte ich als erstes Beispiel das sehr leicht zugängliche »*o*-Diphenol« (2,2'-Dioxy-diphenyl) (I.), bei dem von vornherein eine Wasserstoff-Aufnahme in zwei Stufen denkbar war: eine einseitige, die zu Hexahydro- und eine doppelseitige, die zu Dodekahydro-diphenol (II. und III.) führen mußte:



Beide Verbindungen mußten weiterhin ihrer ganzen Struktur nach den Ausgangspunkt für sehr zahlreiche weitere Umwandlungen bieten.

Das Resultat von Versuchen, die unter starker Variation der äußeren Bedingungen ausgeführt wurden, und bei denen ich von meinen Privatassistenten Dr. G. Kirschbaum, Dr. O. Koscielski und Dr. O. Braunsdorf aufs beste unterstützt worden bin, war ein etwas anderes, als ich erwartet hatte. Als Reduktionsprodukt, das unter den richtigen Arbeitsbedingungen in recht guter Ausbeute (50 %) gefaßt werden kann, entsteht nicht II. und nicht III., sondern eine Verbindung  $C_{12}H_{14}O$ , deren Untersuchung zeigte, daß in ihr das Hexahydro-*o*,*o*'-diphenylenoxyd (IV.) vorliegt: sobald also die erste Stufe der Hydrierung (II.) erreicht ist, er-

folgt intramolekularer Wasser-Austritt, der die glatte weitere Aufnahme von Wasserstoff stark verhindert.

Versucht man, noch weiter auf katalytischem Wege Wasserstoff zuzuführen, so wird — unter viel langsamerer Reduktion — das Hexahydro-diphenylenoxyd so verändert, daß ohne merkliche Verschiebung des Siedepunkts (135—140° unter 10 mm) ein Anwachsen des Wasserstoff- und eine Abnahme des Kohlenstoff- und Sauerstoff-Gehalts sich bemerkbar macht: wie aus dem Verhalten des Reaktionsproduktes bei der Oxydation folgt, bildet sich dabei in erheblicher Menge das 2-Cyclohexyl-cyclohexanol (IIIa.), eine Isolierung von II. oder III. ist aber nicht möglich.

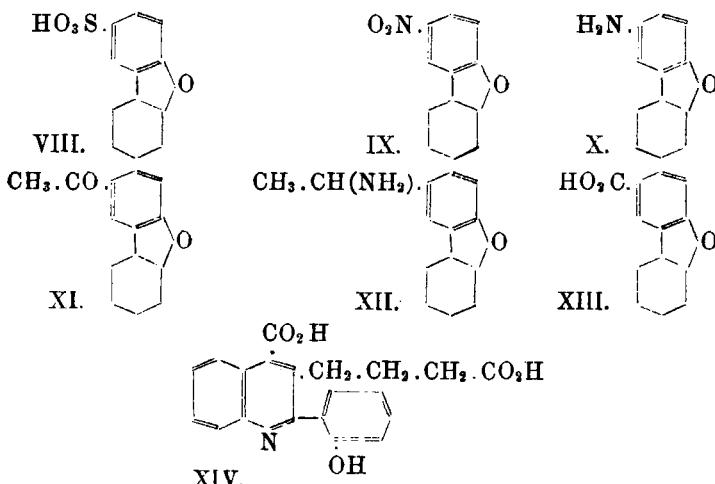
Reduktionsprodukte des Diphenylenoxyds hat man bis jetzt nur vom Diphenylenoxyd selber ausgehend zu fassen versucht, und zwar ist es Hönigschmid<sup>1)</sup> gelungen, mit Natrium und Alkohol bis zur Tetrahydroverbindung zu kommen, die sich zu einer weiteren Wasserstoff-Aufnahme unfähig erwies. Auch die Hexahydroverbindung erweist sich gegenüber der Reduktion mit nascierendem Wasserstoff äußerst widerstandsfähig, und es gelang weder in ihr selber, noch in ihren verschiedenen, weiter unten beschriebenen Derivaten den Oxydring durch Wasserstoff-Zufuhr zu sprengen. Es ist bemerkenswert, wie groß hier der Unterschied gegenüber zahlreichen Stoffen der Morphin-, Kodein- und Thebain-Reihe ist, in denen gleichfalls das halbseitig hydrierte Atomskelett des Diphenylenoxyds vorliegt, und die z. T. ungemein leicht den Brücken-Sauerstoff aufrichten.

Sehr glatt läßt sich dagegen das Hexahydro-diphenylenoxyd-Molekül auf oxydativem Wege sprengen. Mit Chromsäure wird die prachtvoll krystallisierende  $\delta$ -*o*-Oxybenzoyl-valeriansäure (V.) gebildet, die mit Alkali in Phenol und Adipinsäure (VI.) gespalten werden kann, woraus sich für sie selber und für das Hexahydro-diphenylenoxyd der Konstitutionsbeweis ergibt; er wird ergänzt durch den auf dem Wege der Dehydrierung sich vollziehenden Übergang in Diphenylenoxyd (VII.). Die Oxybenzoyl-valeriansäure mit ihren zahlreichen reaktionsfähigen Gruppen eröffnet einen ganz besonders leichten Zugang zu Stoffen der fett-aromatischen Reihe und kann zunächst wohl als das wichtigste Umwandlungsprodukt des Hexahydro-diphenylenoxyds betrachtet werden; weniger wichtig erscheinen einstweilen die Verbindungen, die durch normale Substitution der aromatischen Hälfte des Oxyds zustande kommen, und die man, wie die bisherigen orientierenden

---

<sup>1)</sup> M. 22, 561, 829 [1902].

Versuche zeigten und wie eine kleine Auswahl in der folgenden Zusammenstellung (VIII.—XIII.) zum Ausdruck bringt, in großer Mannigfaltigkeit fassen kann.



Über das Verhalten der Isomeren des *o*-Diphenols bei der katalytischen Reaktion werde ich in einer späteren Mitteilung berichten.

### Beschreibung der Versuche.

Das von der Gesellschaft für Teerverwertung gelieferte *o*-Diphenol ist so rein, daß es direkt zur Reduktion Verwendung finden kann. Die Reduktion, die in der früher beschriebenen Weise ausgeführt wird, setzt erst oberhalb von 200° ein und wird, wie sich auf Grund einer Anzahl von Versuchen herausstellte, am besten bei ca. 230° ausgeführt.

Der Wasserstoff wird am Anfang mit einer solchen Geschwindigkeit verschlucht, daß der Druck-Abfall fast eine Atmosphäre in der Minute beträgt, die Aufnahmgeschwindigkeit vermindert sich aber progressiv und kommt schließlich zum Stillstand. Läßt man den Wasserdampf heraus und fügt frischen Katalysator zu, so setzt die Hydrierung von neuem ein und kann bei mehrmaliger Wiederholung bis weit über 6 Atome Wasserstoff getrieben werden. Bei einem Versuch z. B., bei dem die Absorption 9 Atome betrug, siedete der flüssige Autoklaven-Inhalt unter 17 mm fast der ganzen Menge nach (187 g aus 200 g Diphenol) bei 137—145° unter Hinterlassung eines zähen, zu einer kolophonium-ähnlichen Masse erstarrenden Rückstandes und lieferte Analysenzahlen, die auf ein Gemisch von C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O und C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O hinwiesen. Beim Hineinpressen einer geringeren Menge Wasserstoff wird die um 140° siedende Fraktion kleiner, und die Zusammensetzung verschiebt sich mehr in der Richtung des Hexahydro-diphenyleneoxyds, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O. Um diese letztere Verbindung rein zu fassen, fand

ich es am zweckmäßigsten, mit der Hydrierung nur so weit zu gehen, bis das Manometer die Aufnahme von  $\frac{2}{3}$  der für 6 H berechneten Menge Wasserstoff anzeigt. Fraktioniert man den Autoklaven-Inhalt, so bekommt man diesmal unter 100 mm bis  $138^{\circ}$  einen ganz geringen Vorlauf, von da bis gegen  $180^{\circ}$  die Hauptmenge und etwa 10% wiederum als kolophoniumähnlichen Rückstand.

Aus der Hauptfraktion läßt sich durch einmalige Destillation die Hauptmenge (50% des Diphenylenoxyds) als recht einheitlich bei  $138-141^{\circ}$  siedende Flüssigkeit herausarbeiten, die sich analysenrein erweist.

0.1311 g Sbst.: 0.3974 g CO<sub>2</sub>, 0.0948 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{12}H_{14}O$ . Ber. C 82.76, H 8.04.  
 Gef. » 82.76, » 8.09.

Das Hexahydro-diphenylenoxyd (IV.) stellt eine wasserhelle, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit dar, die an der Luft und im Licht ganz beständig ist, Permanganat nicht entfärbt, auch ein Kochen mit verd. Säuren und Alkalien verträgt, von konz. Brom- und Jodwasserstoffsäure aber unter Dunkelfärbung etwas angegriffen wird: eine glatte Ringöffnung ließ sich damit allerdings nicht erzielen.

Beim Erhitzen im Rohr bis  $230^{\circ}$  wird die Verbindung nur spurenweise verändert, so daß das kolophonium-ähnliche, beim Hydrieren entstehende Produkt wohl sicher nicht der Zersetzung des Hexahydro-diphenylenoxyds seine Bildung verdankt, sondern viel eher vielleicht auf die Polymerisation einer intermediär gebildeten Di- oder Tetrahydroverbindung zurückzuführen ist. Natrium und Alkohol, Zink und Essigsäure wirken auf das Oxyd kaum ein, auch mit Magnesium-brombenzol, welches z. B. in der Thebain-Reihe eine Öffnung des Oxydringes herbeiführt, ließ sich keine Umsetzung erzielen. Beim Überleiten über Bleioxyd bei  $670-680^{\circ}$  wird glatt Diphenylenoxyd (Schmp. 86°) gebildet.

Die Bromierung des Hexahydro-diphenylenoxyds verläuft ziemlich träge und führt nicht zu krystallisierten Produkten. Mit konz. Schwefelsäure erwärmt sich das Oxyd unter Rotfärbung und mischt sich nach wenigen Augenblicken zu einer homogenen Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit Wasser, Neutralisieren mit Soda und Zusatz von Kochsalz erst beim starken Aussalzen das Natriumsalz einer — wie die Analyse zeigte — Mono-sulfonsäure in feinen Schüppchen ausfallen läßt.

Die Nitrierung läßt sich durchführen, aber man muß außerordentlich vorsichtig arbeiten. Am besten verfährt man so, daß man zu einem auf  $-15^{\circ}$  abgekühlten Gemisch von 1 Tl. Salpetersäure (1.4) und 1 Tl. Eisessig unter Turbinieren ein Gemisch von 1 Tl. Hexahydro-diphenylenoxyd und 1 Tl. Eisessig so langsam zutropfen läßt, daß die Temperatur unverändert tief bleibt. Die sich erst braun, dann gelblich rot färbende Flüssigkeit läßt man noch 15 Min. bei  $-15^{\circ}$  stehen, verdünnt mit Eiswasser, saugt

die gebildete flockige, gelb-braune Fällung ab und wäscht mit eiskaltem Holzgeist nach, bis dieser farblos abläuft. Man gewinnt so in 20% Ausbeute das Mononitro-hexahydrodiphenylenoxyd, das bereits analysenrein ist und in der Regel bei 124—125° schmilzt. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Methylalkohol, der die Verbindung in der Kälte schwer löst, steigt der Schmp. auf 126°.

0.1738 g Sbst.: 10 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{12}H_{13}O_3N$ . Ber. N 6.56. Gef. N 6.55.

Die Nitroverbindung, die einen ebenso einheitlichen Eindruck macht, wie das ihr entsprechende Amin, dürfte den NO<sub>2</sub>-Komplex zweifellos in *para*-Stellung zum Sauerstoff tragen (IX.). Behandelt man sie mit Zinchlorür und konz. Salzsäure, setzt nach 1/2 Stde. Wasser zu bis zur Lösung des abgeschiedenen Zinndoppelsalzes, filtriert von etwa unverändertem Nitrokörper, macht alkalisch, äthert aus und verdunstet den Äther, so krystallisiert das in den meisten Lösungsmitteln leicht lösliche Amino-hexahydrodiphenylenoxyd (X.) in gelblichen, bei 56° schmelzenden Blättchen aus.

0.1473 g Sbst.: 0.4122 g CO<sub>2</sub>, 0.1067 g H<sub>2</sub>O.

$C_{12}H_{15}ON$ . Ber. C 76.19, II 7.94.

Gef. » 76.31, » 8.05.

In warmer verd. Salzsäure ist die Base leicht löslich, beim Erkalten fällt das Chlorhydrat als Brei feiner, weißer Nadeln aus, die sich analysenrein erweisen, aber keinen glatten Schmp. zeigen: sie färben sich von 225° ab, erweichen bei 235° und sind bei 250° ganz zersetzt.

0.1213 g Sbst.: 0.2849 g CO<sub>2</sub>, 0.0774 g H<sub>2</sub>O.

$C_{12}H_{16}ONCl$ . Ber. C 63.82, II 7.13.

Gef. » 64.17, » 7.14.

Das Amino-hexahydrodiphenylenoxyd, das auch ein gut krystallisiertes Pikrat vom Schmp. 186° und eine ebenso gut krystallisierte Acetylverbindung vom Schmp. 123° liefert, ist gegen Wasser und verd. Säuren etwas empfindlicher als das Hexahydro-diphenylenoxyd selber, aber eine einigermaßen glatte Ringöffnung ließ sich auch hier nicht erzielen.

Die Umsetzungen nach Friedel-Crafts führen beim Hexahydro-diphenylenoxyd sehr leicht zu einer weitgehenden Verharzung, aber auch hier — wie beim Nitrieren — lassen sich wohldefinierte Produkte fassen, wenn man sehr vorsichtig arbeitet.

Wenn man z. B. eine Lösung des Oxyds (1 Tl.) und Acetylchlorids (1 Tl.) in Schwefelkohlenstoff (3 Tl.) zu mit 3 Tln. Schwefelkohlenstoff überschichtetem Aluminiumchlorid (0.9 Tl.) bei —3° tropfen lässt und das sich bald dunkelfärbende und Chlorwasserstoff entwickelnde Gemisch 24 Stdn. bei der genannten Temperatur stehen lässt, so kann man fast 1/3 des Oxyds in Form einer einheitlichen

Acetylverbindung fassen, die die Acetylgruppe wohl zweifellos auch in *para*-Stellung zum Sauerstoff im aromatischen Kern trägt (XI.). Man verarbeitet das Produkt in der gewöhnlichen Weise und fraktioniert, wobei bis 200° (18 mm) ein unverändertes Oxyd enthaltender Vorlauf, dann bis 240° ein dickes, gelbes Öl (A) übergeht und ein beträchtlicher dunkelroter Rückstand im Kolben bleibt. A verflüchtigt sich beim nochmaligen Destillieren hauptsächlich bei 222—228°, erstarrt fast vollständig beim Erkalten und stellt nach dem Abpressen auf Ton eine farblose, bei 67—68° schmelzende Krystallmasse dar.

0.1296 g Sbst.: 0.3682 g CO<sub>2</sub>, 0.0882 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{14}H_{16}O_2$ . Ber. C 77.74, H 7.45.  
 Gef. » 77.48, » 7.56.

Mit Hydroxylamin setzt sich das Ketou glatt um zum Oxim, das sich leicht in Äther löst und am besten aus Alkohol umkrystallisiert wird. Es schmilzt bei 167°.

0.1463 g Sbst.: 8.6 ccm N (19°, 760 mm).  
 $C_{14}H_{17}O_2N$ . Ber. N 6.76. Gef. N 6.72.

Um den Einfluß einer aliphatisch im Molekül gebundenen Aminogruppe auf die Beständigkeit des Oxydringes zu prüfen — man nähert sich so etwas mehr den bei den Morphinum-Alkaloiden vorliegenden Verhältnissen —, wurde das Oxim mit Natrium und Alkohol reduziert, wobei sich zeigte, daß auch bei einem vielfachen Natrium-Überschuß nur die Oximgruppe angegriffen wird, der Brücken-Sauerstoff hingegen völlig intakt bleibt. Die neue Base (XII.) siedet unter 16 mm bei 210—213° und stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die an der Luft schnell Kohlendioxyd anzieht.

0.1321 g Sbst.: 0.3757 g CO<sub>2</sub>, 0.1032 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{14}H_{19}ON$ . Ber. C 77.37, H 8.79.  
 Gef. » 77.56, » 8.68.

Das in Wasser schwer lösliche Chlorhydrat, färbt sich bei 264° dunkel und schmilzt 3—4° höher.

0.0867 g Sbst.: 0.0496 g AgCl.  
 $C_{14}H_{20}ONCl$ . Ber. Cl 13.99. Gef. Cl 14.15.

Das Platinsalz — eine ockergelbe, flockige Fällung — läßt sich aus Wasser ganz gut umkrystallisieren, färbt sich beim Erwärmen im Capillarrohr allmählich dunkel und ist gegen 200° ganz zersetzt.

0.1213 g Sbst.: 0.0276 g Pt.  
 $C_{28}H_{40}O_2N_2Cl_6Pt$ . Ber. Pt 23.09. Gef. Pt 22.76.

Das Pikrat endlich ist fest, in Alkohol schwer löslich, färbt sich bei 240° dunkel und ist bei 250° versetzt.

0.1034 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 761 mm).  
 $C_{20}H_{32}O_8N_4$ . Ber. N 12.55. Gef. N 12.79.

Wie das Amino-hexahydrodiphenylenoxyd verhält sich auch die neue Base, die, nebenbei bemerkt, sich im Tierversuch als eine physiologisch ziemlich indifferente Substanz erweist, gegen verd. Säuren widerstandsfähig, so daß auch hier eine hydrolytische Aufspaltung des Oxydringes sich nicht durchführen ließ.

Wie den Acetyl-Rest, so kann man, wie Versuche zeigten, auch eine Reihe anderer Reste mit Hilfe von Aluminiumchlorid in das Molekül des Hexahydro-diphenylenoxyds einführen, nur bei ganz vorsichtigem Arbeiten gelang es aber die Reaktionsprodukte rein zu fassen. Ganz besondere Schwierigkeiten bereitet die Carboxylierung. Wenn man in der üblichen Weise Oxalylchlorid in Schwefelkohlenstoff-Lösung bei — 15° 24 Stdn. einwirken läßt, mit Eis versetzt, den Schwefelkohlenstoff verdunsten läßt, die dunkle feste Masse mit Soda auszieht und mit verd. Säure fällt, so erhält man die Hexahydrodiphenylenoxyd-carbonsäure (XIII.) in ganz geringer Menge als noch viel Verunreinigungen enthaltenden Niederschlag, aus dem sich die Säure nur durch schnelles Überdestillieren im Vakuum und 2-maliges Umkristallisieren des schnell erstarrenden Destillats aus Alkohol farblos und rein erhalten läßt. Sie schmilzt bei 250°, sintert aber schon um 240°.

Die Ausbeute beträgt nur knapp 2%, so daß eine eingehende Untersuchung der Substanz noch nicht durchgeführt werden konnte.

### $\delta$ -o-Oxybenzoyl-valeriansäure (V.).

Behandelt man das Produkt der ergiebigen Hydrierung des o-Diphenyls in Eisessig-Lösung mit einer 1 Atom Sauerstoff entsprechenden Menge Chromsäure, so erfolgt in der Kälte keine allzu energische Reaktion. Auf dem Wasserbade tritt schnell Grünfärbung ein, und wenn man Wasser zusätzl. und das abgeschiedene Öl mit Alkali auszieht, so geht in ganz geringer Menge eine Säure in Lösung, die sich mit der aus reinem Hexahydro-diphenylenoxyd entstehenden Phenol-ketosäure identisch erweist. Das alkaliunlösliche Öl, das im Vakuum um 140° herum siedet, reagiert leicht in der für Cyclohexyl-cyclohexanon bekannten Weise<sup>1)</sup> mit Benzaldehyd.

Ganz anders werden die Erscheinungen, wenn man reines Oxyd verwendet. Schon in der Kälte findet eine sehr energische Einwirkung statt, und wenn man die Oxydation auf dem Wasserbade zu Ende führt, das Reaktionsprodukt mit Soda auszieht und den Auszug mit verd. Salzsäure fällt, so kann man in erheblicher Menge die  $\delta$ -o-Oxybenzoyl-valeriansäure fassen. Ein Teil der Säure wird natürlich dabei weiter abgebaut, und ich fand es am zweckmäßigsten, um die Ausbeute günstig zu gestalten, nicht mit der theoretischen (3 Atomen Sauerstoff entsprechenden) Menge Chrom-

<sup>1)</sup> A. 381, 95 [1911].

säure zu arbeiten, sondern nur  $\frac{1}{3}$ , anzuwenden; vom Eisessig wandte ich die 4-fache Gewichtsmenge an und führte die Oxydation mit Portionen von je 10 g des Oxyds aus. Unter diesen Umständen bleibt ein erheblicher Teil des Oxyds unangegriffen und kann zum zweiten Mal zur Oxydation verwendet werden, während die Menge der Säure 30% der Theorie beträgt. Sie scheidet sich beim Ansäuern des sodaalkalischen Auszugs in schwach gefärbter Form ab, ist leicht löslich in Alkohol, wird von heißem Wasser zu etwa 1%, von kaltem fast gar nicht gelöst und scheidet sich in Form eines farblosen, weichen, aus langen Nadeln zusammengesetzten Filzes ab. Der Schmp. liegt bei 94°, im Vakuum siedet die Säure unzersetzt bei 240—242° unter 12 mm.

0.1374 g Sbst.: 0.3258 g CO<sub>2</sub>, 0.0810 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{12}H_{14}O_4$ . Ber. C 64.86, H 6.30.  
 Gef. » 64.66, » 6.58.

In Alkali löst sich die Oxybenzoyl-valeriansäure mit gelber Farbe, mit Eisenchlorid wird ihre Lösung rot-violett gefärbt.

In wäßrig-alkoholischer Lösung beim mehrstündigen Stehenlassen mit Hydroxylamin-Chlorhydrat bildet sich — am besten auf Zusatz von Natriumacetat — glatt das Oxim. Beim Abdestillieren des Alkohols, Zusatz von Essigsäure und Erkalten scheidet es sich als schnell erstarrendes Öl ab und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Wasser, worin es sich in der Wärme recht leicht löst, bei 128°.

0.1338 g Sbst.: 7.1 ccm N (21°, 751 mm).  
 $C_{13}H_{15}O_4N$ . Ber. N 5.9. Gef. N 6.00.

Beim Stehen mit Semicarbazid-Chlorhydrat in wäßrig-alkoholischer Lösung beginnt nach einiger Zeit die Abscheidung des Semicarbazons als eines feinen Krystallbreies, der nach 24 Std. vollständig ausfällt. Schmp. 186°.

0.1225 g Sbst.: 14.3 ccm N (25°, 765 mm).  
 $C_{13}H_{17}O_4N_3$ . Ber. N 13.72. Gef. N 13.50.

Das Phenyl-hydrazon bildet sich schnell beim Erwärmen der Komponenten auf dem Wasserbade. Es ist, wie das Oxim und Semicarbazon, leicht löslich in Soda, schwer in kaltem Alkohol und kry stallisiert daraus in schönen gelben Blättchen vom Schmp. 173°.

0.2995 g Sbst.: 23.8 ccm N (25°, 759 mm).  
 $C_{18}H_{20}O_3N_2$ . Ber. N 9.26. Gef. N 9.12.

Beim Benzoylieren nach Schotten-Baumann erhält man aus der Phenol-ketonsäure die in Alkohol sehr leicht lösliche Benzoylverbindung vom Schmp. 82°, mit Jodmethyl und Alkali in methylalkoholischer Lösung beim Erwärmen auf dem Wasserbade die bei derselben Temperatur schmelzende Methylether-säure, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>).CO.[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>.CO<sub>2</sub>H, die sich, ganz ähnlich wie man dies z. B. bei ortho-Oxy-xanthonen und -flavonen kennt, recht

langsam bildet. Erst nach 24-stündigem Kochen und Anwendung von Jodmethyl in mehrfachem Überschuß, zeigt das Präparat gar keine Färbung mehr mit Eisenchlorid.

0.1582 g Sbst.: 0.3834 g CO<sub>2</sub>, 0.0934 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{13}H_{16}O_4$ . Ber. C 66.07, H 6.81.  
 Gef. » 66.12, » 6.80.

Das Semicarbazon der Methyläther-säure ist auch schwer löslich in Alkohol und schmilzt bei 175—178°.

Beim Kochen der Methyläther-säure mit methylalkoholischer Salzsäure findet leicht eine Veresterung des Carboxyls statt. Der in der üblichen Weise aufgearbeitete Ester ist in Äther sehr leicht löslich, schmilzt sehr tief und hinterbleibt beim vorsichtigen Verdunsten des Äthers in der Kälte in prismatischen Nadeln vom Schmp. 28°.

0.1303 g Sbst.: 0.3195 g CO<sub>2</sub>, 0.0875 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{14}H_{18}O_4$ . Ber. C 67.13, H 7.23.  
 Gef. » 66.89, » 7.4.

Von den zahlreichen heterocyclischen Ringbildungen, zu denen die δ-*o*-Oxybenzoyl-valeriansäure als Abkömmling des Phenols und Acetophenons befähigt ist, habe ich einstweilen ihre außerordentlich glatt mit Isatin verlaufende Reaktion studiert. Wenn man unter den üblichen Bedingungen die Pfitzingersche Reaktion anwendet, dann ist zur vollständigen Umsetzung ein 60-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade nötig. Die α-*o*-Oxyphenyl-β-[γ-carboxy-propyl]-γ-cinchoninsäure (XIV.) stellt einen feinen in Alkohol schwer löslichen Krystallbrei dar, der bei 295° unter Gasentwicklung — wie es scheint unter ganz glatter Abspaltung nur der γ-Carboxylgruppe — schmilzt und den Zugang zu mancherlei weiteren Chinolin-Derivaten erschließen dürfte.

0.1647 g Sbst.: 5.5 ccm N (24°, 762 mm).  
 $C_{20}H_{17}O_5N$ . Ber. N 3.98. Gef. N 3.73.

Wird die δ-*o*-Oxybenzoyl-valeriansäure mit der 10-fachen Menge Natriumhydroxyd verschmolzen, dann kann man, wie eine Reihe von Tastversuchen zeigte, den in der Einleitung erwähnten Zerfall erzielen, wenn man auf 270° schnell anwärmst und bei dieser Temperatur so lange verweilt, bis ein plötzliches Aufschäumen eintritt: das ist nach wenigen Minuten der Fall. Die Masse wird mit ziemlich viel Wasser ausgelaugt, angesäuert, die wäßrige, stark nach Phenol riechende Lösung wenn nötig filtriert, eingeengt und erschöpfend mit Äther ausgezogen. Nach dessen Verdunsten hinterbleibt reine Adipinsäure vom Schmp. 151°.

Ganz ähnlich wie das Hexahydro-diphenylenoxyd wird auch sein Nitroderivat (IX.) von der Chromsäure abgebaut. Die  $\gamma$ -[ $m'$ -Nitro-*o*-oxy-benzoyl]-valeriansäure ist in Wasser ganz unlöslich und wird aus Alkohol in schönen, gelben Nadelchen vom Schmp.  $116^{\circ}$  erhalten.

0.3512 g Sbst.: 19.6 ccm N ( $23^{\circ}$ , 761 mm).

$C_{12}H_{18}O_6N$ . Ber. C 53.91, H 4.90, N 6.41.

Gef. » 53.58, » 5.31, » 6.44.

Von der *o*-Oxybenzoyl-valeriansäure aus kann man zu ihr nicht gelangen: Man bekommt auch beim vorsichtigen Nitrieren ein Derivat, das zwar ähnlich (bei  $121^{\circ}$ ) schmilzt, aber deutlich verschieden ist und 2 Nitrogruppen enthält.

**415. Julius v. Braun und Erich Hahn: Katalytische Hydrierungen unter Druck bei Gegenwart von Nickelsalzen,  
III.: Phenetidin.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 13. Oktober 1922.)

Phenetidin wird durch molekularen Wasserstoff bei Gegenwart von Platin nach Skita und Rolfs unter Eliminierung des Sauerstoffs zu Hexahydro-anilin reduziert<sup>1)</sup>). Nachdem die beim *o*-Diphenol beschriebenen Versuche<sup>2)</sup> gezeigt hatten, daß ein Äther-Komplex, einmal gebildet, gegen Wasserstoff, wenn er unter den dort beschriebenen Bedingungen durch Nickelsalze aktiviert wird, relativ beständig ist, nachdem wir dann dasselbe auch beim Anisol fanden, traten wir der Reduktion einer Ätherbase, nämlich des Phenetidins (I.) nahe, in der Hoffnung, daß es uns vielleicht gelingen wird, lediglich den aromatischen Kern mit Wasserstoff zu beladen und die Äthoxylgruppe intakt zu lassen. Im ganzen ist das auch der Fall, wenn auch die Reaktion einen etwas komplizierteren Verlauf nimmt, der sich schon durch ergiebiges Auftreten von Ammoniak bemerkbar macht. Während ein großer Teil der Base der Hydrierung ganz entgeht, wird etwa der vierte Teil in eine ziemlich konstant siedende, scheinbar einheitliche Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{25}O_2N$  (II.) verwandelt, die aber in Wirklichkeit aus zwei einander sehr ähnlichen Isomeren besteht. Das eine konnten wir in einer zur

<sup>1)</sup> B. 53, 1242 [1920].

<sup>2)</sup> vergl. die voranstehende Abhandlung.