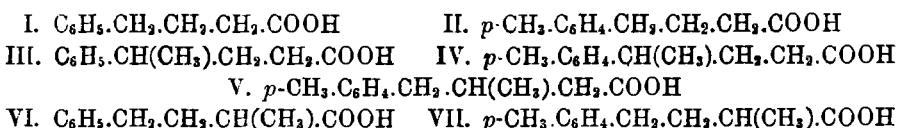


**210. Fritz Mayer und Georg Stamm:
Über die Bildung von sechsgliedrigen Kohlenstoffringen.**

(Eingegangen am 7. April 1923.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ ist die Angliederung von Fünfringen an das Naphthalin untersucht worden. Es zeigte sich, daß die β -[1-Naphthyl]-propionsäure in Form des Chlorides unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid das 7,8-Dihydro-phenalon-9, β -[2-Naphthyl]-propionsäure das 4,5-Benzo-indanon-3 lieferte, und zwar wurden beide Ketone in sehr schlechter Ausbeute erhalten. Wurden an Stelle der Naphthyl-propionsäuren die substituierten Iso-valeriansäuren $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOH$ verwandt, so ließ sich in beiden Fällen eine erhebliche Ausbeute-Steigerung erzielen.

Wir haben uns nun die Aufgabe gestellt, an einem einfachen Beispiel zu prüfen, ob die Verzweigung der ringschließenden Kette allgemein die Ausbeute beim Ringschluß steigert, und im Anschluß daran auch noch zu untersuchen, ob etwa die Kernalkylierung des aromatischen Restes ebenfalls begünstigend wirkt. Zur Ausführung dieses Gedankens haben wir die nachfolgenden Aryl-*n*-buttersäuren benutzt:



Zu der Darstellung dieser Säuren sei im einzelnen bemerkt: Die bereits bekannte γ -Phenyl-buttersäure (I) wurde auf einem anderen Wege als bisher, nämlich aus dem β -Benzoyl-propionsäure-äthylester, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, durch Reduktion nach Clemmensen²⁾ und Verseifung des entstandenen γ -Phenyl-buttersäure-esters gewonnen. In gleicher Weise wurde die γ -[*p*-Tolyl]-*n*-buttersäure (II) aus der bereits bekannten β -[*p*-Tolyl]-propionsäure erhalten.

Um zu homologen *n*-Buttersäuren zu gelangen, konnte einmal die Kondensation von Benzol und Toluol mit Methyl-bernsteinsäure-anhydrid ausgenutzt werden. Für die Darstellung der Methyl-bernsteinsäure selbst wurde eine bequeme Methode durch Hydrierung von Citraconsäure-anhydrid mit Palladium ausgearbeitet. Schon T. Klobb³⁾ und A. Oppenheim⁴⁾ hatten die β -Benzoyl- α -methyl-propionsäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$, dargestellt, letzterer auch ihre Konstitution durch eine Synthese festgelegt. Durch Reduktion dieser Säure erhielten wir so die γ -Phenyl- α -methyl-*n*-buttersäure (VI), die in ihren Eigenschaften mit der von Willgerodt und Merk⁵⁾ dargestellten Säure Unstimmigkeiten zeigt, was schon vor uns⁶⁾ beobachtet wurde. Oppenheim, wie auch Krollpfeiffer (a. a. O.) haben nun aber übersehen, daß die Angliederung des Methyl-bernsteinsäure-Restes nach

¹⁾ F. Mayer und A. Sieglitz, B. 55, 1835 [1922].

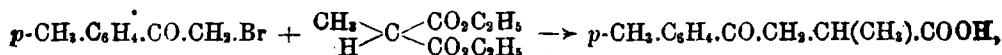
²⁾ vergl. hierzu auch die inzwischen erschienene Arbeit von F. Krollpfeiffer und W. Schäfer, B. 56, 620 [1923].

³⁾ Bl. [3] 23, 511. ⁴⁾ B. 34, 4228 [1901]. ⁵⁾ J. pr. [2] 80, 199.

⁶⁾ B. 47, 264 [1914], 51, 1600 [1918].

beiden Möglichkeiten verläuft, es findet sich nämlich im Filtrat des Reaktionsproduktes noch die isomere β -Benzoyl- β -methyl-propionsäure, $C_6H_5.CO.CH(CH_3).CH_2.COOH$, allerdings in sehr geringer Menge. Diese Säure ließe sich auch u. a. nach einer Angabe von Anschütz und Motschmann⁷⁾ erhalten; wir haben mit Rücksicht auf die Eindeutigkeit der zu schildernden erhaltenen Ergebnisse von ihrer Verwendung für unsere Zwecke abgesehen.

Die Kondensation von Toluol mit Methyl-bernsteinsäure-anhydrid führte entsprechend zu den beiden Säuren β -*p*-Toluyl- α -methyl-propionsäure, $p-CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.CH(CH_3).COOH$ und β -*p*-Toluyl- β -methyl-propionsäure, $p-CH_3.C_6H_4.CO.CH(CH_3).CH_2.COOH$. Die Konstitution dieser beiden Säuren haben wir festgelegt. Beide liefern als Oxydationsprodukt Terephthalsäure. Danach ist Stellungsisomerie des Kernes ausgeschlossen. Zum zweiten haben wir aus Brommethyl-*p*-tolyl-keton und Isobernsteinsäure-äthylester eine der in Frage kommenden Säuren wie folgt aufgebaut:



und diese mit der aus Toluol und Methyl-bernsteinsäure-anhydrid erhaltenen und bei 169—171° schmelzenden Säure als identisch befunden. Aus beiden Säuren haben wir durch Reduktion die γ -*p*-Tolyl- α -methyl-*n*-buttersäure (VII) und die γ -*p*-Tolyl- β -methyl-*n*-buttersäure (V) erhalten. Bei der erstgenannten Säure haben wir einen Schmelzpunkt von 54—55° gefunden, während Willgerodt⁸⁾ bei einem auf anderem Wege dargestellten Präparat 128° angibt. Es ist zu bezweifeln, ob Willgerodt die fragliche Säure in Händen hatte.

Auch eine Arbeit v. Pechmanns⁹⁾ bedarf hier der Berichtigung. Nach ihm soll bei der Angliederung von Citraconsäure-anhydrid an Benzol die β -Benzoyl- β -methyl-acrylsäure, $C_6H_5.CO.C(CH_3):CH.COOH$, entstehen. Wir haben bei Wiederholung der Versuche v. Pechmanns zwei Säuren in allerdings sehr geringer Ausbeute fassen können, eine von Schmp. 150°, die andere vom Schmp. 100—102°. Sie entsprachen beide der Analyse nach der Formel $C_{11}H_{10}O_3$; die erstere lieferte bei der Hydrierung eine Säure, die sich als die oben beschriebene β -Benzoyl- α -methyl-propionsäure erwies, womit die Konstitution der ungesättigten Säure als β -Benzoyl- α -methyl-acrylsäure festgelegt ist. Der niedrig schmelzenden Säure, deren Hydrierung zwar gelang, aber nicht zu einem festen Produkt führte, kommt somit die Konstitution der β -Benzoyl- β -methyl-acrylsäure zu. Dies konnte noch durch einen Parallelversuch in der Toluol-Reihe erhärtet werden, wo wir die β -*p*-Toluyl- α -methyl-acrylsäure, $p-CH_3.C_6H_4.CO.CH:C(CH_3).COOH$, und die β -*p*-Toluyl- β -methyl-acrylsäure, $p-CH_3.C_6H_4.CO.C(CH_3):CH.COOH$, erhielten, was hier in beiden Fällen durch Hydrierung zu den oben erwähnten β -*p*-Toluyl- α - bzw. β -methyl-propionsäuren feststellbar war.

Die γ -Phenyl- bzw. γ -*p*-Tolyl- γ -methyl-*n*-buttersäure (III) und (IV) haben wir auf dem von H. Rupe und A. Steinbach¹⁰⁾ vorgezeichneten Wege aufgebaut, indem wir z. B. auf β -Benzoyl-propion-

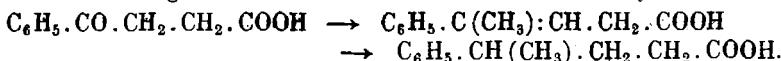
7) A. 407, 84 [1915].

10) B. 44, 584 [1911].

8) J. pr. [2] 81, 83 [1909].

9) B. 15, 891 [1882].

säure-ester eine Lösung von Methyl-magnesiumjodid wirken ließen und in Abänderung der Vorschrift der Genannten dann hydrierten:



Die Ringbildung aus den so gewonnenen Säuren wurde in der Weise vorgenommen, daß die Säuren mittels Thionylchlorids in das Chlorid übergeführt wurden und sodann unter gleichen Bedingungen in Ligrain-Lösung der Friedel-Craftsschen Reaktion unterworfen wurden. Nur aus diesem Grunde haben wir auch die beiden schon bekannten Ringschlüsse dieser Reihe wiederholt (α -Tetralon¹¹) und 1-Keto-2-methyl-naphthalin-tetrahydrid-1.2.3.4¹²).

Um die Ausbeute festzustellen, ohne durch eine Aufarbeitung erhebliche Mengen zu verlieren, wurden die erhaltenen Ketone einmal in etwas weiteren Grenzen destilliert. Das so erhaltene Produkt gab noch befriedigende Analysenzahlen — in zwei Fällen wurden etwas hohe Wasserstoff-Werte (+ 0.5 %) gefunden —, und der Keton-Charakter durch die Darstellung und Analyse des Semicarbazons erwiesen. An Ausbeuten ergaben sich:

aus γ -Phenyl- <i>n</i> -buttersäurechlorid	10 %
» γ -Phenyl- α -methyl- <i>n</i> -buttersäurechlorid	70 »
» γ -Phenyl- γ -methyl- <i>n</i> -buttersäurechlorid	70 »
» γ - <i>p</i> -Tolyl- <i>n</i> -buttersäurechlorid	72 »
» γ - <i>p</i> -Tolyl- α -methyl- <i>n</i> -buttersäurechlorid	75 »
» γ - <i>p</i> -Tolyl- β -methyl- <i>n</i> -buttersäurechlorid	72 »
» γ - <i>p</i> -Tolyl- γ -methyl- <i>n</i> -buttersäurechlorid	76 »

Demnach liegen die Ausbeuten bei allen verzweigten Ketten wie auch bei der Tolyl-buttersäure um rund 60 % höher als bei der Phenyl-buttersäure. Berücksichtigt man nun die in der Naphthalin-Reihe gemachten und in gleicher Richtung laufenden Beobachtungen¹³), welche eingangs erwähnt wurden, so darf als festgestellt gelten, daß sowohl verzweigte Ketten, wie auch alkylierte aromatische Reste bei der Friedel-Craftsschen Reaktion in ihrem die Ausbeute begünstigenden Einfluß ausgenutzt werden können. Eine Erklärung kann der räumlichen Lage der verzweigten Ketten wie auch dem aktivierenden Einfluß der alkylierten Ringe im Sinne der K. H. Meyerschen Auffassung zugeschrieben werden. Für diese Deutung sprechen auch die Versuche von K. Ziegler¹⁴) bei der Kondensation von Zimtalkoholen mit Schwefelsäure zu Indon-Abkömmlingen, während die Untersuchung von F. Krollpfeiffer und W. Schäfer¹⁵) über die Kondensation von Aryl-*n*-buttersäuren mit konz. Schwefelsäure keine Stütze dieser Anschauung bieten.

Beschreibung der Versuche.

Methyl-bernsteinsäure.

59 g Citraconsäure-anhydrid wurden in 200 ccm Wasser gelöst und 50 ccm Palladiumchlorür (1:1000) und 3 g Tierkohle¹⁶) zugegeben. Das Gemisch wurde in einer starkwandigen Ente geschüttelt, die an den

¹¹⁾ Kipping und Hill, Soc. 75, 148 [1899].

¹²⁾ G. Schroeter, B. 51, 1600 [1918].

¹³⁾ vergl. auch L. Ruzicka, Helv. 5, 373 [1922].

¹⁴⁾ B. 55, 3408 [1922]. ¹⁵⁾ a. a. O.

¹⁶⁾ C. Mannich und E. Thiele, B. Dtsch. Pharm. Ges. 26, 36 [1916].

mit Wasserstoff gefüllten Skitaschen Messingzylinder unter Zwischen-
schaltung einer mit Kaliumpermanganat gefüllten dickwandigen Wasch-
flasche angeschlossen war. Der Wasserstoff wurde mit dem Überdruck
der Wasserleitung auf 1.6 Atmosphären zusammengepreßt. Alle Schläuche
müssen druckfest sein, alle Verbindungen verschnürt. Die Apparatur
scheint uns bequemer als die Skitasche mit der Druckflasche, die Durch-
mischung ist auch in der Ente vollkommener. Innerhalb 15 Stdn. wurden
12.16 l (statt 12.66) aufgenommen. Das Filtrat wurde abgedampft, wobei
die Methyl-bernsteinsäure sofort erstarrt. Ausbeute 65 g = 93% d.Th.

Das Anhydrid läßt sich besser als nach der Methode von Fichter
und Herbrand¹⁷⁾, wie folgt, darstellen. 64 g rohe Methyl-bernsteinsäure
wurden mit 100 g Acetylchlorid vermischt und am Rückflußkühler 1 Stde.
gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach der Filtration wurde das
Acetylchlorid bei Wasserbad-Temperatur verjagt und im Vakuum bei 10 mm
Druck destilliert. Das Anhydrid ging bei 120—122° in einer Menge von
45 g = 80.5% Ausbeute über.

γ-Phenyl-n-buttersäure.

Sie entstand aus der β-Benzoyl-propionsäure durch Verestern,
Reduktion nach Clemmensen und Verseifen des gebildeten Butter-
säure-esters.

Die Darstellung der zu den Ringschlüssen nötigen Chloride erfolgte
in allen Fällen durch Behandeln der Säure mit der dreifachen Gewichts-
menge Thionylchlorid, das zweimal für sich, einmal über Chinolin
und ein letztes Mal über Leinöl destilliert war. Die Mischung des Chlo-
rides mit Thionylchlorid wurde einen Tag sich selbst überlassen und am
anderen Tage sodann mit Hilfe der Vakuum-Destillation aufgearbeitet.

Die Friedel-Craftsche Reaktion (Ringschluß zu den Tetralonen)
wurde übereinstimmend wie folgt durchgeführt: Das angewandte Aluminium-
chlorid wurde mit Petroläther vom Sdp. 70—80°, welcher 2-mal mit Schwefel-
säure von etwa 20% Anhydrid-Gehalt, dann 3-mal mit Wasser durch-
geschüttelt, sodann einer Trocknung mit Chlɔrcalcium und der Destilla-
tion über Natrium unterzogen wurde, überschichtet. Unter Kühlung mit
Eiswasser und Umschütteln wurde das in Petroläther gelöste Chlorid zu-
gegeben, nach 1/2 Stde. die Kühlung entfernt, nach einer weiteren 1/2 Stde.
gelinde auf dem Wasserbade, dann stärker erwärmt, bis die Salzsäure-Ent-
wicklung aufgehört hatte. Sodann wurde mit Eiswasser und Salzsäure
zersetzt, der Petroläther mit dem Keton übergetrieben, das Destillat aus-
geäthert, der Vakuum-Destillation unterworfen und so das Keton gewonnen.

Aus 14.5 g Phenyl-buttersäurechlorid wurden 1.2 g α-Tetralon vom Sdp.
(14 mm) 133—135° = 10% der Theorie in Übereinstimmung mit den Ver-
suchen von Kipping¹⁸⁾ und v. Auwers¹⁹⁾ erhalten. Das Semicarba-
zon schmolz in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur bei
216—217°.

7-Methyl-1-keto-naphthalin-tetrahydrid-1.2.3.4.

Die γ-p-Tolyl-n-buttersäure wurde aus β-p-Tolyl-propionsäure
durch Verestern und Reduktion nach Clemmensen gewonnen. Der Ring-

¹⁷⁾ B. 29, 1193 [1896]. ¹⁸⁾ Kipping und Hill, Soc. 75, 148 [1899].

¹⁹⁾ A. 415, 162 [1918]; B. Katzenellenbogen, B. 34, 3828 [1901]; W. Borsche,
B. 52, 2083 [1919].

schluß wurde mit 20 g Chlorid, 16 g Aluminiumchlorid und 60 g Petroläther ausgeführt. Das Keton erstarrte nach der Wasserdampf-Destillation. Bei der ersten Destillation gingen 11.5 g = 72% der Theorie bei 135—150° unter 15 mm Druck über. Eine nochmalige Destillation ergab 11 g vom Sdp.₁₆ 143—145°, Schmp. 35—36°²⁰⁾.

0.1692 g Sbst.: 0.5112 g CO₂, 0.1170 g H₂O.

C₁₁H₁₂O (160.16). Ber. C 82.46, H 7.56.

Gef. » 82.42, » 7.78.

Semicarbazone (aus 1 g Keton, 0.9 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 0.9 g Kaliumacetat) Schmp. 226—228° (aus Alkohol oder Eisessig) (Krollpfeiffer: 224—225°).

0.1714 g Sbst.: 29.2 ccm N (19°, 745 mm).

C₁₂H₁₅ON₃ (217.21). Ber. N 19.35. Gef. N 19.52.

β-Benzoyl-α-methyl-propionsäure und β-Benzoyl-β-methyl-propionsäure.

Der Ansatz erfolgte nach den Angaben von A. Oppenheim²¹⁾ aus Benzol und Methyl-bernsteinsäure-anhydrid. Es wurde nur die 10-fache statt der 5-fachen Menge Benzol genommen und 3 Stdn. auf etwa 40° erhitzt. Bei der Aufarbeitung ist es zwecks Trennung der isomeren Säure, welche Oppenheim übersehen hat, zweckmäßig vor dem Zersetzen mit Salzsäure (1:1) auf etwa 1 l mit Wasser aufzufüllen. Die dann farblos ausfallende α-Säure wird in einer Ausbeute von 75% d. Th. erhalten, Schmp. 139—140° (aus Eisessig). Das Filtrat wurde auf etwa 250—300 ccm eingeengt, wobei sich ein farbloses Öl abschied, das allmählich, schneller beim Anreiben erstarrte. Rohausbeute 7.5 g. Das Produkt wurde erschöpfend mit Petroläther vom Sdp. 60° ausgezogen, die Säure schmilzt unter vorherigem Erweichen bei 56—59°.

0.1447 g Sbst.: 0.3650 g CO₂, 0.0824 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₃ (192.16). Ber. C 68.72, H 6.30.

Gef. » 68.81, » 6.37.

Die Reduktion der α-Säure nach Clemmensen führte zu dem bereits bekannten γ-Phenyl-α-methyl-n-buttersäure-ester²²⁾, aus welchem die Säure und das Chlorid erhalten wurde.

2-Methyl-1-keto-naphthalin-tetrahydrid-1.2.3.4.

Ansatz: 3.5 g Aluminiumchlorid, 4.1 g Säurechlorid und 15 ccm Petroläther. Das Keton wurde in einer Ausbeute von 2.35 g = 70% vom Sdp.₁₆ 135—137° erhalten (G. Schroeter²³⁾: Sdp.₁₂ 127—131°).

Das Semicarbazone, wie oben dargestellt, schmilzt bei 200—201° (aus Alkohol).

0.1500 g Sbst.: 25.4 ccm N (19°, 747 mm).

C₁₂H₁₅ON₃ (217.21). Ber. N 19.35. Gef. N 19.46.

β-p-Toluyl-α-methyl-propionsäure und β-p-Toluyl-β-methyl-propionsäure.

20 g Methyl-bernsteinsäure-anhydrid wurden in 200 ccm Toluol gelöst und mit 30 g Aluminiumchlorid unter Eiskühlung versetzt. Nach 2-stündigem Stehen bei Zimmerwärme wurde 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, über Nacht stehen gelassen, sodann zersetzt und das überschüssige Toluol abgeblasen. Der beim Abkühlen erstarrende Rückstand

²⁰⁾ vergl. auch F. Krollpfeiffer, A. 430, 215 [1922] und B. 56, 624 [1923]. Dort ist der Schmp. zu 32.5—33.5° angegeben.

²¹⁾ B. 34, 4228 [1901]. ²²⁾ B. 47, 264 [1914]. ²³⁾ B. 51, 1600 [1918].

wurde in Soda gelöst, mit Tierkohle gekocht und gefällt. Ausbeute etwa 77% d. Th. Zur Trennung wurde das Rohprodukt in wenig heißem Eisessig gelöst, beim Abkühlen krystallisierte die β -p-Toluyl- α -methyl-propionsäure in farblosen Blättchen aus. Ausbeute z. B. aus 26.5 g Rohprodukt 10.5 g, Schmp. 169—171°.

0.1423 g Sbst.: 0.3630 g CO_2 , 0.0898 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (206.18). Ber. C 69.87, H 6.85.

Gef. » 69.59, » 7.06.

Aus dem Filtrat wurde der Eisessig durch Vakuum-Destillation auf dem Wasserbade entfernt, der Rückstand in Soda aufgenommen, mit Tierkohle gekocht und wiederum gefällt. Ausbeute 15 g, Schmp. 63—65° (aus Benzol + Ligroin). Es ist die β -p-Toluyl- β -methyl-propionsäure.

0.1454 g Sbst.: 0.3720 g CO_2 , 0.0908 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (206.18). Ber. C 69.87, H 6.85.

Gef. » 69.80, » 6.99.

Das Oxim der α -Säure vom Schmp. 169—171° schmilzt bei 141—142° unter Zers. Feine farblose Nadeln aus verd. Alkohol.

0.1652 g Sbst.: 10.2 ccm N (25°, 755 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ (221.19). Ber. N 6.77. Gef. N 7.03.

Das Oxim der β -Säure vom Schmp. 63—65° schmilzt bei 139—141° (aus verd. Alkohol), der Misch-Schmp. beider Oxime liegt bei 125—132°.

0.1672 g Sbst.: 10.7 ccm N (24°, 734 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ (221.19). Ber. N 6.77. Gef. N 7.10.

Zur Konstitutions-Bestimmung wurden beide Säuren (je 1 g) mit 3 ccm Salpetersäure und 2 ccm Wasser in der Bombe 7 Stdn. auf 150—170° erhitzt. Der Rückstand der Oxydation wog je 0.8 g und wurde in beiden Fällen durch Überführung in den Terephthalsäure-dimethylester identifiziert.

Darstellung der β -p-Toluyl- α -methyl-propionsäure aus Brommethyl-p-tolyl-keton und Isobernsteinsäure-diäthylester (zwecks Ermittlung der Konstitution obiger Säuren).

Das Brommethyl-p-tolyl-keton wurde nach F. Kunckell²⁴⁾ dargestellt, das Reaktionsprodukt aber im Vakuum destilliert, Sdp.₁₄ 155—159°. Der Isobernsteinsäure-diäthylester wurde aus α -Brom-propionsäure mit Cyankalium nach der Malonester-Synthese dargestellt. Ausbeute aus 30 g α -Brom-propionsäure 15 g Ester.

7.5 g Isobernsteinsäure-ester, 1 g Natrium, in 25 ccm Alkohol gelöst, und 9 g Brommethyl-p-tolyl-keton bildeten den Ansatz. Die Umsetzung trat sofort ein. Die Aufarbeitung ergab 10 g Rohester, welcher sofort mit Eisessig und Salzsäure verseift wurde. Die so erhaltene β -p-Toluyl- α -methyl-propionsäure ließ sich aus Eisessig umkristallisieren und zeigte im Schmp. (169—171°) keine Depression mit der oben erhaltenen.

γ -p-Tolyl- α -methyl-n-buttersäure.

Die β -p-Toluyl- α -methyl-propionsäure wurde der Reduktion nach Clemmensen unterworfen (Sdp.₁₄ des Buttersäure-esters 149—151°) und der Ester verseift. Die erhaltene Buttersäure wurde im Vakuum destilliert, Sdp.₁₅ 183—184°, Schmp. 54—55°.

²⁴⁾ B. 30, 577, 1713 [1897].

0.1768 g Sbst.: 0.4872 g CO₂, 0.1361 g H₂O.
 C₁₂H₁₆O₂ (192.19). Ber. C 74.95, H 8.39.
 Gef. » 75.18, » 8.61.

Das Chlorid siedet bei 145—146° unter 15 mm Druck. Das Amid schmilzt in Übereinstimmung mit den Angaben Willgerodts²⁵⁾ bei 150—151°.

2.7-Dimethyl-1-keto-naphthalin-tetrahydrid-1.2.3.4.

Ansatz: 12 g Säurechlorid, 10 g Aluminiumchlorid, 36 ccm Petroläther. Das Keton geht bei 140—150°, die Hauptmenge bei 145—147° im Vakuum unter 15 mm Druck über. Ausbeute 7.5 g = 75% d. Th.

0.1702 g Sbst.: 0.5138 g CO₂, 0.1290 g H₂O.
 C₁₂H₁₄O (174.17). Ber. C 82.71, H 8.10.
 Gef. » 82.36, » 8.48.

Das Semicarbazon schmilzt bei 220—221° (aus Alkohol).

0.1802 g Sbst.: 28.2 ccm N (18°, 763 mm).
 C₁₃H₁₇ON₃ (231.24). Ber. N 18.18. Gef. N 18.43.

γ-p-Tolyl-β-methyl-n-buttersäure.

Die β-p-Tolyl-β-methyl-propionsäure wurde der Reduktion nach Clemmensen unterworfen, der erhaltene Buttersäure-ester siedet bei 149—151° unter 14 mm Druck. Die aus dem Ester durch Verseifen gewonnene Säure siedet unter 15 mm Druck bei 180—181°.

0.2651 g Sbst.: 0.7295 g CO₂, 0.2027 g H₂O.
 C₁₂H₁₆O₂ (192.19). Ber. C 74.95, H 8.39.
 Gef. » 75.07, » 8.56.

Das Chlorid siedet bei 141—143° unter 15 mm Druck.

3.7-Dimethyl-1-keto-naphthalin-tetrahydrid-1.2.3.4.

Ansatz: 6.2 g Säurechlorid, 5 g Aluminiumchlorid und 19 ccm Petroläther. Das Keton destilliert bei 140—150° unter 15 mm Druck, die Hauptmenge bei 150°, Schmp. 52—53°, Ausbeute 3.7 g = 72% d. Th.

0.1612 g Sbst.: 0.4876 g CO₂, 0.1222 g H₂O.
 C₁₂H₁₄O (174.17). Ber. C 82.71, H 8.10.
 Gef. » 82.52, » 8.48.

Das Semicarbazon schmilzt bei 203—205° (aus Alkohol).

0.1330 g Sbst.: 20.6 ccm N (17°, 757 mm).
 C₁₃H₁₇ON₃ (231.24). Ber. N 18.18. Gef. N 18.17.

γ-Phenyl-γ-methyl-vinylsäure.

Zu 33 g β-Benzoyl-propionsäure-ester²⁶⁾ wurde tropfenweise eine Lösung von Methyl-magnesiumjodid aus 33.2 g Jodmethyl, 5.6 g Magnesium und 100 g Äther gegeben. Die Umsetzung wurde durch 3/4-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade beendet, sodann mit Eis und Schwefelsäure zersetzt, der Äther mit Soda-Lösung ausgeschüttelt und die vereinigten Soda-Auszüge mit Tierkohle gekocht und sodann unter Eiskühlung mit verd. Salzsäure gefällt. Ausbeute 7.3 g, Schmp. 75—78°, aus Petroläther farblose Blättchen.

0.1344 g Sbst.: 0.3674 g CO₂, 0.0874 g H₂O.
 C₁₁H₁₂O₂ (176.16). Ber. C 74.96, H 6.87.
 Gef. » 74.58, » 7.27.

²⁵⁾ J. pr. [2] 81, 83 [1909]. ²⁶⁾ A. 299, 62 [1898], 347, 87 [1906].

γ -Phenyl- γ -methyl-n-buttersäure.

6 g der vorstehend beschriebenen Säure wurden in das Natriumsalz übergeführt und in der beschriebenen Apparatur mit 1 g Tierkohle und 15 ccm Palladiumchlorür (1:1000) hydriert. Innerhalb 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. war die berechnete Menge aufgenommen. Die Säure destilliert unter 14 mm Druck bei 169—170°, Ausbeute 6 g.

0.1848 g Sbst.: 0.5024 g CO₂, 0.1372 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₂ (178.17). Ber. C 74.12, H 7.92.

Gef. » 74.17, » 8.31.

4-Methyl-1-keto-naphthalin-tetrahydrid-1.2.3.4.

Ansatz: 4 g Säurechlorid, 3.5 g Aluminiumchlorid und 12 ccm Petroläther. Das Keton destilliert bei 145—160° über freier Flamme. In Anbetracht der kleinen Menge kann kein genauer Siedepunkt gegeben werden. Ausbeute 2.3 g = 70%.

0.1874 g Sbst.: 0.5662 g CO₂, 0.1351 g H₂O.

C₁₁H₁₂O (160.16). Ber. C 82.46, H 7.56.

Gef. » 82.42, » 8.07.

Das Semicarbazon schmilzt bei 210° (aus Alkohol farblose Blättchen).

0.1688 g Sbst.: 28.2 ccm N (17°, 745 mm).

C₁₂H₁₅ON₃ (217.21). Ber. N 19.35. Gef. N 19.28.

 γ -p-Tolyl- γ -methyl-buttersäure.

8 g γ -p-Tolyl- γ -methyl-vinylessigsäure²⁷⁾ wurden wie oben beschrieben in Form des Natriumsalzes hydriert. Die erhaltene Säure ging unter 15 mm Druck bei 178—180° über (Rupe²⁷⁾: 178—174° unter 9 mm Druck). Ausbeute 7.5 g. Das Chlorid siedet bei 145—155° unter 16 mm Druck.

4.7-Dimethyl-1-keto-naphthalin-tetrahydrid-1.2.3.4.

Ansatz: 7 g des vorstehend beschriebenen Säurechlorides, 5.6 g Aluminiumchlorid, 21 ccm Petroläther. Das Keton ging bei 145—152° unter 15 mm Druck über. Ausbeute 4.4 g = 76% d. Th.

0.1782 g Sbst.: 0.5414 g CO₂, 0.1376 g H₂O.

C₁₂H₁₄O (174.17). Ber. C 82.71, H 8.10.

Gef. » 82.88, » 8.64.

Das Semicarbazon schmilzt bei 194—195° (aus Alkohol farblose Blättchen).

0.1502 g Sbst.: 23.8 ccm N (17°, 750 mm).

C₁₃H₁₇ON₃ (231.24). Ber. N 18.18. Gef. N 18.41.

Kondensation von Benzol und Citraconsäure-anhydrid.

25 g Citraconsäure-anhydrid wurden in 250 ccm thiophen-freiem Benzol gelöst und allmählich unter Umschütteln und Eiskühlung 35 g Aluminiumchlorid zugegeben. Hierauf wurde unter Kühlung 3 Tage stehen gelassen. Die dunkelrote Lösung wurde nach dem Zersetzen mit Eis und Salzsäure abgeblasen, der Rückstand in Äther geschüttelt und die Ätherlösung mit Soda erschöpfend ausgezogen. Das nach Behandeln der Sodalösung mit Tierkohle durch Ansäuern erhaltene Öl wurde wieder in Äther aufgenommen und diese Lösung getrocknet, sodann nach dem Verjagen des Äthers öfter destilliert. Es gelang so schließlich, ohne Rücksicht auf den Siedepunkt zu einem festen Destillat zu kommen. Dieses wurde in Benzol gelöst. Nach längerem Stehen krystallisierten farblose Nadeln aus, die bei 150°

²⁷⁾ Rupe und Steinbach, B. 44, 584 [1911].

unter Erweichen bei 120° schmolzen. Eine weitere Krystallisation besserte den Schmelzpunkt nicht. Ausbeute 0.3 g. Die Verbindung wurde durch die Hydrierung als β -Benzoyl- α -methyl-acrylsäure erkannt.

20.825 mg Sbst.: 53.160 mg CO_2 , 9.990 mg H_2O .
 $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (190.14). Ber. C 69.46, H 5.30.
 Gef. » 69.64, » 5.37.

Die Hydrierung dieser Säure (0.2 g mit Tierkohle und 3 ccm Palladiumchlorür (1:1000) und 30 ccm Wasser unter gewöhnlichem Druck) ergab eine Säure, die bei 137—140° schmolz und sich mit der oben beschriebenen β -Benzoyl- α -methyl-propionsäure als identisch erwies.

Nach Zugabe von Petroläther zu der Benzol-Lösung der ungesättigten Säure fiel eine zweite gelb gefärbte Verbindung in feinen Nadeln aus, welche bei nochmaligem Umkristallisieren aus Benzol + Petroläther bei 100—102° unter Erweichen bei 80° schmolz. Ausbeute 0.2 g. Es muß die β -Benzoyl- β -methyl-acrylsäure sein, die Hydrierung ergab eine Säure, welche — offenbar infolge von Beimengungen — nicht zum Erstarren zu bringen war. Die Analyse der ungesättigten Säure zeigt aber stimmende Werte:

21.605 mg Sbst.: 54.690 mg CO_2 , 10.210 mg H_2O .
 $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (190.14). Ber. C 69.46, H 5.30.
 Gef. » 69.06, » 5.29.

Kondensation von Toluol mit Citraconsäure-anhydrid.

100 g Toluol, 10 g Citraconsäure-anhydrid und 15 g Aluminiumchlorid wurden 2 Tage lang unter Eiskühlung gerührt. Das Gemisch wurde sodann mit Eis und Salzsäure zersetzt und das Toluol abgeblasen. Der Rückstand wurde nach längerem Stehen in Eis fest, in Soda aufgenommen, die Lösung mit Tierkohle gekocht, nach der Filtration auf 1 l aufgefüllt und sodann mit Salzsäure (1:1) gefällt. Die ausgeschiedene Säure wurde aus Benzol umkristallisiert, es ist die β -*p*-Toluyl- α -methyl-acrylsäure, wie die Hydrierung ergibt. Schmp. 138—139°, Ausbeute 2.5 g.

20.235 mg Sbst.: 52.270 mg CO_2 , 11.20 mg H_2O .
 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (204.16). Ber. C 70.56, H 5.93.
 Gef. » 70.47, » 6.19.

Die Hydrierung von 1 g in Form des Natriumsalzes mit 1 g Tierkohle und 10 ccm Palladiumchlorür-Lösung bei gewöhnlichem Druck führte zu einer Säure vom Schmp. 168—169°, der Misch-Schmp. mit der aus Toluol und Methyl-bernsteinsäure-anhydrid erhaltenen β -*p*-Toluyl- α -methyl-propionsäure zeigte keine Erniedrigung.

20.625 mg Sbst.: 52.505 mg CO_2 , 12.830 mg H_2O .
 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (206.17). Ber. C 69.87, H 6.85.
 Gef. » 69.45, » 6.96.

Das wäßrige Filtrat der ungesättigten α -Säure wurde auf etwa 300 ccm eingeeengt. Beim Erkalten schieden sich farblose Blättchen ab, die aus Benzol + Petroläther umkristallisiert wurden, Schmp. 94—95°. Es ist, wie die Hydrierung zeigt, die β -*p*-Toluyl- β -methyl-acrylsäure.

0.1704 g Sbst.: 0.4412 g CO_2 , 0.0952 g H_2O .
 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (204.16). Ber. C 70.56, H 5.93.
 Gef. » 70.64, » 6.25.

Die Hydrierung von 1 g, wie oben ausgeführt, ergab eine Säure vom Schmp. 63—65° (aus Benzol + Petroläther), die mit der aus Toluol und Methyl-bernsteinsäure-anhydrid erhaltenen β -p-Toluyl- β -methyl-propionsäure identisch ist.

Frankfurt a. M., März 1923.

211. Robert Schwarz und Albert Brenner: Über synthetische Aluminiumsilicate und deren Beziehungen zum Kaolin.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 12. März 1923.)

Es ist eine auffallende Erscheinung, daß die wichtigste in der Natur vorkommende Aluminium-kieselsäure-Verbindung, der Kaolin, nicht die Zusammensetzung eines normalen Silicates hat. In Gemeinschaft mit der Tatsache, daß normale Aluminiumsilicate in der Natur überhaupt nicht ange troffen werden, läßt die Zusammensetzung des Kaolins darauf schließen, daß für seine Genesis ganz besondere, eigenartige Gesetzmöglichkeiten ob walten müssen. Diesen nachzugeben, war der Zweck der vorliegenden Untersuchung.

Die zum Teil umfangreichen Arbeiten älterer Autoren über Aluminiumsilicate und Kaolin¹⁾ haben eine Klärung der oben gestellten Frage nicht gebracht. Ihre Resultate können schon deshalb nicht befriedigen, weil wichtige Gesichtspunkte, die sich z. B. auf unsere neueren Anschauungen über Flockung und Adsorption bei Kolloiden gründen, vernachlässigt wurden.

Die vorliegende Untersuchung basiert auf der Umsetzung von Aluminiumchlorid mit Natriummetasilicat in wäßriger Lösung. Grundbedingung für eine Untersuchung des Systems muß in Hinsicht auf den Charakter des Aluminiumhydroxyds und des Siliciumdioxyds die neutrale Reaktion des Mediums sein. Es ist ferner zu fordern, daß fremdartige Ionen — die je nach den Umständen koagulierend oder peptisierend wirken können (z. B. die Verwendung von Kalialaun zur Einführung des Al) — ferner Neutralisationsmittel wie Ammoniak, das auf Na_2SiO_3 flockend wirkt, vermieden werden.

Eine reine Ionen-Reaktion ist bei einer Umsetzung der genannten Art aus leicht verständlichen Gründen nicht möglich. Im Vordergrund wird stets die fällende Wirkung der Al-Ionen und des vorgebildeten $\text{Al}(\text{OH})_3$ auf die Kieselsäure stehen, ferner als Nebenreaktion die Wirkung der (OH)-Ionen auf das Al-Ion in Frage kommen. Man wird zweckmäßig die Hydrolyse der Salze möglichst vollständig machen und in großer Verdünnung arbeiten. Ohnehin wird ja beim Zusammengießen der Lösungen und der damit bedingten Neutralisation die Hydrolyse der Salze zu Ende geführt.

Vor allem aber müssen die Bedingungen so gewählt sein, daß zwar die zur Bildung beliebig hoher Silicate nötige Menge von SiO_2 vorhanden ist, jedoch nicht von vornherein durch gegenseitige Flockung der Sole Fällungen entstehen, in denen SiO_2 als zugeflockte Komponente die Menge der chemisch zu bindenden SiO_2 -Men gen überwiegt. Denn in diesem Falle ist eine Erkennung oder Trennung chemisch gebundener oder adsorbiert Kieselsäure nicht mehr möglich, und

¹⁾ Doelter, Hdbch. d. Mineralchemie, Bd. II, 2.