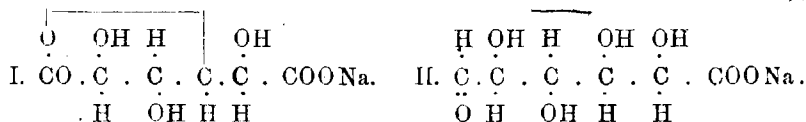


Schließlich eröffnet aber die Entdeckung des Lacton-natriumsalzes noch eine weitere Aussicht: E. Fischer und Piloty¹⁴⁾ haben das nach Sohst und Tollens bereite Monolacton der *d*-Zuckersäure mit Natrium-amalgam reduziert zum Lacton der Glucuronsäure, und sie schließen daraus, daß »in der Zucker-lactonsäure das Carboxyl, welches von der Glucensäure stammt, die Lactongruppe erzeugt«. Hieraus ist jetzt weiter zu folgern, daß mein neu aufgefundenes Natriumsalz Formel I haben muß. Läßt sich nun dieses, so-



(Eingegangen am 2. August 1923.)

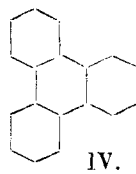
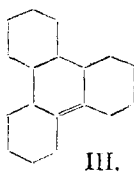
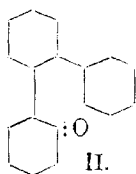
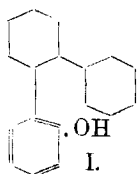
Die Kühnheit der Theorie machte es nun erforderlich, zunächst das Perhydro-9.10-benzophenanthren selbst synthetisch aufzubauen und, falls sich

2) B. 55, 2637 [1922].

eine Übereinstimmung mit dem Reduktionsprodukt von Willstätter und Kalb ergeben sollte, auch seine Homologen und die am Kohlebildungsprozeß wahrscheinlich beteiligten Ketoderivate einem weiteren Studium zu unterwerfen.

Hierbei durften wir uns allerdings nicht verhehlen, daß die Schwierigkeiten, welche auf Grund der räumlichen Anordnung des Cyclohexan-Ringes einer Synthese hydrierter polycyclischer Verbindungen ganz allgemein entgegenstehen³⁾, die Gewinnung einheitlich siedender Zwischenprodukte nur unter besonderen Verhältnissen zulassen, und daß auch die bei unseren Arbeiten erzielbaren Ausbeuten der Wahrscheinlichkeit nach weit hinter der Theorie zurückbleiben würden. Denn die Mannigfaltigkeit in der räumlichen Gestaltung schon der einfachsten Formen bi- und tricyclischer Cyclohexan-Derivate läßt erwarten, daß der für die beabsichtigte Synthese erforderliche Reaktionsmechanismus nicht mit allen existenzfähigen Formen solcher Verbindungen durchführbar ist.

Nachdem nun Versuche, den Kohlenwasserstoff durch direkte Hydrierung des von Mannich⁴⁾ erhaltenen Dodekahydro-triphenylens zu gewinnen, ganz allgemein gescheitert waren, blieb zunächst lediglich die Möglichkeit gegeben, für die Gewinnung eines geeigneten Ausgangsmaterials die früher von uns für die Darstellung des Bicyclohexans benutzte Methode⁵⁾ auch hier wieder in Anwendung zu bringen und das durch Kondensation des *o*-Cyclohexyl-cyclohexanols mit Phenol etwa erhältliche *o*'-Bicyclohexyl-*o*-phenol durch Hydrierung und intramolekularen Ringschluß in das gesuchte Endprodukt zu verwandeln. Hierbei zeigte es sich nun, daß den Erwartungen entsprechend der größte Teil des angewandten Materials während des Kondensationsprozesses verharzte, daß andererseits aber, wenn auch nur in einer Ausbeute von etwa 20% d. Th. ein krystallinisches Kondensationsprodukt gebildet wurde, das sich in Anbetracht seines späteren Verhaltens als das gesuchte *o*'-Bicyclohexyl-*o*-phenol identifizieren ließ. Da nun die Hydrierung dieses Produktes nicht, wie erwartet, zu einem Alkohol, sondern direkt zu einem Keton führte, und da dieses letztere mit Hilfe von Zinkchlorid den gewünschten Ringschluß leicht erzielen ließ, gelang es in der Tat, durch die in den nachfolgenden Formeln ausgedrückte Reaktionsfolge den gesuchten Kohlenwasserstoff analysenrein zu erhalten.



Anscheinend stellt das von uns erhaltene Endprodukt aber eine völlig oder doch nahezu völlig reine Strukturform dar, die sich im vorliegenden Falle bilden konnte, weil wir einmal von einem krystallinischen Phenol-Körper ausgingen, und weil andererseits vielleicht die Behandlung des Hexens (III) mit Zinkchlorid das etwaige Gleichgewicht zwischen den möglichen Isomeren gestört hat und den Kohlenwasserstoff ausschließlich in einer stabilen Endform entstehen ließ. Ein Vergleich mit dem von Will-

³⁾ B. 56, 1900 [1923].

⁴⁾ B. 40, 153 [1907].

⁵⁾ B. 56, 1900 [1923].

stätter und Kalb erhaltenen Reduktionsprodukt, das den gegebenen Möglichkeiten entsprechend weite Siedegrenzen aufweist, läßt, wie die nachfolgende Tabelle zeigt, dennoch aber eine Identität als möglich erscheinen, da auch die für den Brechungsindex der beiden Produkte gefundenen Zahlenwerte außerordentlich nahe beieinander liegen.

Kohlenwasserstoff von	Sdp.	C %	H %	% C + % H	Mol.-Gew.	d_4^{20}	n_D^{20}
Willstätter und Kalb	150—170 (4 mm)	87.85	12.68	100.53	243.8	0.9500	1.52080
Schrauth und Görig	175—176 (7 mm)	87.81	12.31	100.12	246.3	0.9425	1.51959

Die Arbeiten sollen deshalb zunächst in der oben genannten Weise fortgesetzt werden.

Beschreibung der Versuche.

1-*o*-Bicyclohexyl-2-phenol (I).

150 g *o*-Cyclohexyl-cyclohexanol (Schmp. 42°, Sdp.₇₅₀ 274—275°) und 70 g frisch destilliertes Phenol wurden in einer Kältemischung auf —5° abgekühlt und unter ständigem Rühren allmählich mit 100 g Phosphor-pentoxyd versetzt. Nach Zugabe desselben wurde vorsichtig auf 130—140° erwärmt. Das dunkelbraune, dickflüssige Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung der Phosphorsäure mehrere Male mit heißem soda-haltigen Wasser gewaschen und in Äther aufgenommen. Nach Abdestillieren des Äthers wurde das zurückbleibende Öl einer Vakuum-Destillation unterworfen, die bei 14 mm Druck zwischen 220° und 224° ein farbloses Öl ergab, das beim Umlösen aus heißem Dekahydro-naphthalin krystallinisch erstarrte. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Hexahydro-toluol zeigten die Krystalle das Aussehen von stark verfilzten Nadeln, die unscharf bei 112—115° schmolzen. Dieselben sind in Alkohol und Äther leicht, in Benzin, Benzol, Tetralin, Dekalin und Hexahydro-toluol in der Wärme ebenfalls leicht, in der Kälte schwer löslich. Die Ausbeute betrug ca. 40 g (19% d. Th.).

0,1524 g Sbst.: 0,4666 g CO₂, 0,1395 g H₂O.

C₁₈H₂₆O (258,15). Ber. C 83,67, H 10,13. Gef. C 83,53, H 10,25.

Neben diesem mit dem *o*'-Bicyclohexyl-*o*-phenol identischen Produkt ergab die Vakuum-Destillation weiter 120 g eines dunkelbraunen zähflüssigen, nicht mehr destillierbaren Rückstandes, der in der Kälte zu einer durchscheinenden, glas-harten und spröden Masse erstarrte. Dieselbe besitzt ein dem Kolophonium ähnliches Aussehen und läßt sich zu einem gelblich-weißen Mehl vom Schmp. 86—87° vermahlen; ihr Molekulargewicht betrug 512, in Alkohol, Äther, Benzol, Benzin, Tetralin, Dekalin, Hexahydro-toluol und Schwefelkohlenstoff war sie leicht löslich. Auf Holz aufgetragen ergab sie einen glänzenden, lack-artigen Überzug.

1-*o*-Bicyclohexyl-2-cyclohexanon (II).

40 g 1-*o*-Bicyclohexyl-2-phenol wurden in 100 g Hexahydro-toluol gelöst und in Gegenwart eines Nickel-Katalysators bei 180—200° mit Wasserstoff behandelt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Das hierbei erhaltene 1-*o*-Bicyclohexyl-2-cyclohexanon bildet ein wasserhelles, stark viscoses Öl vom Sdp.₁₄ 212—214°, das stark lichtbrechend, in der Kälte zu einer glas-harten, nicht krystallinischen Masse

erstarrt und in Alkohol, Äther, Benzol und Benzin ziemlich leicht löslich ist. Die Ausbeute war nahezu quantitativ, die d_4^{20} wurde zu 0.9874 ermittelt. Ein Semicarbazon war nicht darstellbar.

0.1566 g Sbst.: 0.4718 g CO_2 , 0.1618 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{O}$ (262.24). Ber. C 82.40, H 11.53. Gef. C 82.20, H 11.56.

$\Delta^9(14)$ -Hexadekahydro-9.10-benzophenanthren (III).

25 g 1-o-Bicyclohexyl-2-cyclohexanon wurden mit 15 g frisch geschmolzenem Chlorzink 2 Stdn. auf 180° erwärmt. Das nunmehr dünnflüssige Reaktionsprodukt wurde mit Äther aufgenommen, durch Waschen mit Wasser vom Chlorzink befreit und nach Verdunsten des Äthers im Vakuum destilliert. Der erhaltene Kohlenwasserstoff vom Sdp.₁₂ $186\text{--}188.5^\circ$ stellt eine schwach ölige, farb- und geruchlose Flüssigkeit dar, deren Dichte d_4^{20} 0.9518 beträgt. Er ist leicht löslich in Äther, Benzin, Benzol, schwer löslich dagegen in Alkohol; Kaliumpermanganat wird sofort entfärbt. Die Ausbeute war ebenfalls fast quantitativ.

0.1435 g Sbst.: 0.4651 g CO_2 , 0.1498 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}$ (244.22). Ber. C 88.44, H 11.56. Gef. C 88.42, H 11.68.

Perhydro-9.10-benzophenanthren (IV).

20 g des oben beschriebenen $\Delta^9(14)$ -Hexadekahydro-9.10-benzophenanthrens wurden in 100 g Hexahydro-toluol gelöst und in Gegenwart eines Nickel-Katalysators der Hydrierung unterworfen. Nach beendeter Wasserstoff-Aufnahme wurde das Reaktionsprodukt durch Filtration vom Katalysator getrennt und durch Abdestillieren des Lösungsmittels isoliert. Bei der Vakuum-Destillation wurde ein rizinusöl-artiger, farb- und geruchloser Kohlenwasserstoff vom Sdp.₇ $175\text{--}176^\circ$ erhalten, dessen Dichte d_4^{20} zu 0.9425 gefunden wurde. Er ist in Äther, Benzin, Benzol, Chloroform und Hexahydro-toluol leicht, in Alkohol schwer und in Aceton kaum löslich, wird jedoch bei geringstem Zusatz sauerstoff-haltiger Cyclohexan-Derivate (Cyclohexanol oder Cyclohexanon) auch in letztgenanntem Lösungsmittel spielend löslich. Gegen Kaliumpermanganat ist er vollkommen beständig.

0.1450 g Sbst.: 0.4658 g CO_2 , 0.1600 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}$ (246.24). Ber. C 87.72, H 12.28. Gef. C 87.61, H 12.35.

334. K. Kunz und O. Günther:

Über komplexe Metallverbindungen des Indigos (II. Mitteilung).

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule zu Darmstadt.]

(Eingegangen am 26. Juli 1923.)

Vor kurzer Zeit sind komplexe Metallverbindungen des Indigoblaues¹⁾ beschrieben worden, die entstehen bei längerem Kochen des Farbstoffes mit fein verteilten Metallen wie Kupfer oder Zink in hochsiedenden Lösungsmitteln ($220\text{--}250^\circ$), und in denen 1 Metallatom mit 2 Mol. Indigo verbunden ist. Die betreffenden Verbindungen zeigen eine bedeutende, jedoch dem Grad nach verschiedene Empfindlichkeit gegen Säuren und eine große Beständigkeit gegen Alkali, bei der Zink-indigo-Verbindung kommt hierzu noch eine rasche Zersetzlichkeit durch Feuchtigkeit, die zur Rückbildung des Farbstoffes führt.

¹⁾ B. 55, 3688 [1922].