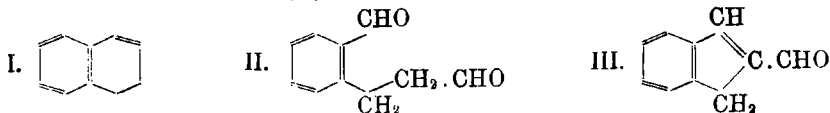


361. Julius v. Braun und Friedrich Zobel: Über Benzo-poly-methylen-Verbindungen, X.: Ozon-Oxydation des Δ^1 -Dialins.

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

(Eingegangen am 14. August 1923.)

Das Δ^1 -Dialin (I), dessen bequeme Darstellung aus Tetralin vor zwei Jahren beschrieben wurde¹⁾, läßt sich sehr glatt mit Hilfe von Ozon oxydieren: Man gewinnt mit Leichtigkeit den Dialdehyd der Hydrozimt-*o*-carbonsäure (II), der sich analog dem Adipinsäure-dialdehyd



mit gleicher Entfernung der Aldehyd-Komplexe im Molekül²⁾ als eine in reinem Zustande recht beständige und gut haltbare Verbindung erwies.

Durch Oxydation mit Permanganat wird der Dialdehyd in die Hydrozimt-*o*-carbonsäure, durch Reduktion in das zugehörige Glykol $C_6H_4(CH_2.OH).CH_2.CH_2.CH_2.OH$ verwandelt, welches ebenso wie der Dialdehyd selber einen wichtigen Ausgangspunkt für zahlreiche Synthesen fett-aromatischer und bicyclischer Verbindungen bildet. Von diesen Umformungen, die in demnächst folgenden Mitteilungen geschildert werden sollen, möchten wir heute nur die unter dem Einfluß verd. Schwefelsäure sich vollziehende Änderung hervorheben, die ganz entsprechend dem Übergang des Adipindialdehyds in Cyclopenten-aldehyd und des Pimelinaldehyds in Cyclohexen-aldehyd³⁾ zum Inden-2-aldehyd (II) führt. Auch dieser Vorgang verläuft recht glatt und liefert so den ersten Repräsentanten der Inden-Reihe, mit einem weiter umwandlungsfähigen Substituenten, der sich nicht im Benzol-, sondern im Fünfring befindet.

Der Inden-aldehyd, der einen angenehmen, mehr an Hydrozimaldehyd als an Zimaldehyd erinnernden Geruch zeigt, ist, zweifellos wegen der gleichzeitigen Anwesenheit der reaktionsfähigen Methylengruppe des Inden-Ringes und des Aldehyd-Komplexes, veränderlicher als der Hydrozimt-carbonsäurealdehyd und wird namentlich durch alkalische Agenzien ungemein leicht angegriffen. Gegen Säuren ist er weit beständiger und wird daher bequem zu einer ganzen Anzahl von solchen Umsetzungen benutzt werden können, die in nichtalkalischen Medien verlaufen.

Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung des Hydrozimt-*o*-carbonsäurealdehyds löst man Δ^1 -Dialin (zweckmäßig nicht mehr als 30 g, am besten 20 g) in der 4-fachen Menge Eisessig und leitet unter Eiskühlung etwa 7–10-proz. Ozon, welches, wie wir uns überzeugten, durch Natronlauge nicht vom Antozon befreit zu werden braucht, mit mäßiger Geschwindigkeit durch, bis eine Probe Brom-Eisessig nicht mehr entfärbt; bei 10 g Dialin sind dazu etwa 5 Stdn. nötig. Zur Zerstörung des Diozonids wird die sirupdicke Flüssigkeit mit der 3–5-fachen Menge Äther verdünnt, unter Kühlung eine dem Dialin gleiche Gewichtsmenge Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen (wobei darauf geachtet werden muß, daß die Reaktion nicht

¹⁾ B. 54, 597 [1921].

²⁾ Wohl und Schweitzer, B. 39, 890 [1906].

³⁾ J. v. Braun und E. Danziger, B. 46, 103 [1913].

zu heftig wird) und die Umsetzung schließlich durch portionsweisen Zusatz von Wasser und wenn nötig, von noch etwas Zinkstaub, bis in der Lösung mit Jodkalium-Stärke-Papier kein Ozonid mehr nachweisbar ist, zu Ende geführt. Man nutschts vom Zinksalz ab, schüttelt mit viel Wasser durch, wäscht mit Sodalösung, welche kleine Mengen der mitgebildeten Hydrozimt-*o*-carbonsäure aufnimmt, trocknet über Natriumsulfat und fraktioniert im Vakuum. Man erhält bis 135° einen kleinen kohlenwasserstoff-ähnlich riechenden Vorlauf, der, wie es scheint, nicht Dialin ist und dessen Natur wir noch nicht aufgeklärt haben, dann bei 140–160° (13 mm) die Hauptfraktion und einen undestillierbaren, verharzten Rückstand. Beim nochmaligen Fraktionieren geht von der Hauptfraktion das allermeiste unter 13 mm bei 153° als wasserhelle Flüssigkeit über und erweist sich als analysenreiner Hydrozimt-carbonsäurealdehyd. Die Ausbeute beträgt 35 bis 40% der Theorie.

0.1442 g Sbst.: 0.3926 g CO₂, 0.0853 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₂. Ber. C 74.05, H 6.22. Gef. C 74.3, H 6.62.

Der neue Dialdehyd besitzt bittermandelöl-ähnlichen Geruch, wirkt leicht auf Fehlingsche Lösung und Fuchsin-Schweflige-Säure ein, färbt sich zwar beim Stehen gelblich, unterliegt aber auch nach längerer Zeit keiner tiefergreifenden Veränderung, wie aus folgenden Daten hervorgeht:

	d_4^{18}	n_D^{15}
frisch destilliert	1.142	1.563.
nach 24 Stdn.	1.146	1.567.
nach 8 Tagen	1.146	1.566

Die üblichen Aldehyd-Reagenzien führen zu wenig krystallisationsfreudigen Derivaten. Semicarbazid liefert ein zähes Öl, das langsam zu einem amorphen Pulver erstarrt, Hydroxylamin ein dickköliges Kondensationsprodukt. Phenylhydrazin, *p*-Bromphenylhydrazin, ja selbst das sonst für die Charakterisierung von Aldehyden so wertvolle Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin ergaben teils dickkölige, teils amorphe Umsetzungsprodukte. Nur in aromatischen primären Aminen fanden wir ein zur Charakteristik sehr geeignetes Mittel; mit Anilin z. B. findet sehr schnell Bildung des festen Dianils statt, das im Alkohol schwer löslich ist und daraus in hellgelben Krystallen vom Schmp. 154° herauskommt.

0.1134 g Sbst.: 9 ccm N (20°, 755 mm).

C₂₂H₂₀N₂. Ber. N 8.97. Gef. N 9.0.

Behandelt man den Dialdehyd in soda-alkalischer Suspension mit einer auf 2 At. Sauerstoff berechneten Menge Permanganat, filtriert nach momentan eintretender Entfärbung vom Braunstein, macht salzsauer, dampft ein und extrahiert den Rückstand mit Äther, so erhält man die Hydrozimt-*o*-carbonsäure, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser oder aus Chloroform den richtigen Schmp. 166° zeigt.

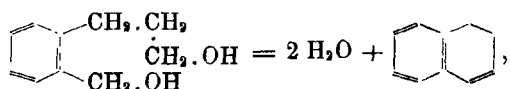
0.1002 g Sbst.: 0.2269 g CO₂, 0.0460 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₄. Ber. C 61.84, H 5.19. Gef. C 61.78, H 5.10.

Zur Reduktion des Dialdehyds verwendet man am besten Al-Amalgam. Man löst den Stoff in der 10-fachen Menge Äther, gibt das Doppelte der berechneten Menge amalgamierter Al-Späne zu und sorgt durch zeitweiliges Zutropfen von Wasser für eine ruhige Wasserstoff-Entwicklung. Sollte nach 24 Stdn. eine Probe noch Aldehyd-Reaktionen zeigen, und das ist fast immer der Fall, so gibt man noch einmal dieselbe Menge Al zu und läßt noch einmal 24 Stdn. einwirken; dann ist der Aldehyd restlos reduziert. In der ätherischen Flüssigkeit ist das Glykol nur zu einem Teil enthalten;

ein beträchtlicher Teil sitzt im Aluminiumhydroxyd-Schlamm, ohne Zweifel in chemischer Bindung, und kann durch Auflösen des Schlammes in verd. Salzsäure und Ausäthern der sauren, durch ein Öl getriebenen Lösung gewonnen werden.

Beim Destillieren des Äther-Inhaltes gehen 60 % d. Th. bei 150—190° (Hauptmenge um 185°) (13 mm) über, etwa 15 % bleiben als undestillierbarer, harziger Rückstand zurück. Es ist bemerkenswert, daß man beim erneuten Destillieren des höher siedenden Teiles der Hauptfraktion wieder einen ganz kleinen, niedriger siedenden Vorlauf bekommt und daß dieser sich als Δ^1 -Dialin erweist; er verschluckt momentan Brom und liefert damit das charakteristische, in Alkohol schwer lösliche *ac.*- α,β -Dibrom-tetralin vom Schmp. 70° (Mischprobe). Das Glykol spaltet also beim Destillieren interessanterweise in geringem Maße intramolekular Wasser ab:



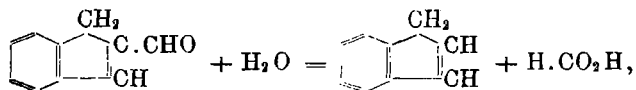
ein Zeichen für die außerordentlich große Ringbildungstendenz partiell hydrierter Naphthaline.

Der um 185° siedende *o*- γ -Oxypropyl-benzylalkohol stellt eine sehr zähe, schwach gelb gefärbte, in Wasser unlösliche, mit organischen Lösungsmitteln mischbare Flüssigkeit dar, die wir nicht zum Krystallisieren bringen konnten.

0.1252 g Sbst.: 0.3315 g CO_2 , 0.0936 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 72.25, H 8.49. Gef. C 72.2, H 8.37.

Während der Hydrozimt-carbonsäurealdehyd, wie ja auch aus seiner Darstellung hervorgeht, gegen Essigsäure beständig ist, wird er von Schwefelsäure mit größter Leichtigkeit verändert; wenn man ihn z. B. mit 10-proz. H_2SO_4 (gleiche Gewichtsmenge) auf schwach siedendem Wasserbad erwärmt, so ist er nach nicht ganz $\frac{1}{2}$ Stde. restlos verschwunden. Wasserdampf führt, während $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ in verharzter Form zurückbleibt, ein leichtflüchtiges Öl mit sich, das beim Destillieren unter 12 mm bei 80—125° einen flüssig bleibenden Vorlauf und bei 125—130° eine beim Reiben und Abkühlen schnell erstarrende Hauptfraktion (fast 50 % der Theorie) liefert. Nach gutem Abpressen auf Ton schmilzt diese bei 50—51° und erweist sich als Inden-2-aldehyd. Im Vorlauf ist einerseits noch etwas von dem Aldehyd enthalten, daneben ein Stoff von Kohlenwasserstoff-Geruch, den wir für Inden halten und der möglicherweise durch hydrolytische Spaltung des Aldehyds:



ganz ähnlich z. B. der Hydrolyse von *C*-Acetyl-pyrrolen⁴⁾, zustande kommt. Wir werden diese Frage bei der weiteren Untersuchung des Inden-aldehyds zu klären versuchen.

Der Inden-2-aldehyd, der einen etwas an Zimtaldehyd erinnernden, aber angenehmeren und zugleich schwächeren Geruch besitzt und sich mehr dem Hydrozimaldehyd anschließt, ist wenig haltbar: Schon nach einigen Stun-

⁴⁾ H. Fischer und Bartholomäus, H. 80, 7 [1912].

den färben sich die schneeweißen Nadeln der frisch destillierten Verbindung gelblich, sind nach 1 Tag gelb und weich geworden und nach mehreren Tagen tief braun und halbflüssig. Wahrscheinlich aus diesem Grunde war es uns nicht möglich, völlig saubere Analysenwerte zu erhalten:

0.0939 g Sbst.: 0.2851 g CO_2 , 0.0507 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$. Ber. C 83.32, H 5.60. Gef. C 82.89, H 6.04.

Während der Aldehyd gegen Säuren relativ beständig ist (selbst bei 1-stdg. Erwärmen mit überschüssiger 2-n. H_2SO_4 auf dem Wasserbade konnten wir neben einem kleinen, nach Inden riechenden Vorlauf die Hauptmenge unverändert zurückgewinnen), wird er durch alkalische Mittel (Alkalihydroxyd, Ammoniak, Methylamin in wäßriger oder alkoholischer Lösung) ungemein leicht angegriffen; er wird dabei in dunkelgefärbte, hoch schmelzende Massen verwandelt, die den Analysen zufolge Polymere verschiedenen Grades darstellen.

Es war uns aus diesem Grunde nicht möglich, ihn z. B. mit Methylamin zu kondensieren. Bei Abwesenheit von Wasser findet normale Kondensation statt. So vereinigt er sich mit Anilin sehr leicht zu dem in Alkohol schwer löslichen und daraus in gelben, bei 99° schmelzenden Blättchen krystallisierenden Anil.

0.1069 g Sbst.: 5.9 ccm N (21°, 761 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}$. Ber. N 6.39. Gef. N 6.3.

Mit *p*-Toluidin verbindet er sich zu der analogen, bei 122° schmelzenden Verbindung.

0.1155 g Sbst.: 0.3714 g CO_2 , 0.0687 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}$. Ber. C 87.51, H 6.48. Gef. C 87.72, H 6.59.

Das mit Phenyl-hydrazin entstehende Kondensationsprodukt ist dickkölig, das mit Diphenylmethan-dimethyl-dihydrazin sich bildende fest, krystallisiert aber schlecht.

Schön krystallisiert in farblosen Nadeln vom Schmp. 125—127° erhält man das in Alkohol leicht lösliche Oxim und das sehr schwer in Alkohol lösliche Semicarbazon, das schwach gelb gefärbt ist und bei 237° schmilzt.

0.1580 g Sbst.: 29.6 ccm N (23°, 757 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_3$. Ber. N 20.9. Gef. N 21.1.

Hrn. F. Jostes möchten wir für die Mithilfe bei den ersten, ziemlich mühsamen Vorversuchen über die zwei neuen Aldehyde bestens danken.

362. Julius v. Braun und Friedrich Zobel: Synthesen in der fett-aromatischen Reihe, XIV.¹⁾: Über das Homo-*o*-xylylenbromid.

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

(Eingegangen am 17. August 1923.)

Die bisher von dem einen von uns im fett-aromatischem Gebiet durchgeführten Synthesen verfolgten hauptsächlich den Gedanken der Angliederung von offenen, verschieden langen und verschieden verzweigten und mit verschiedenen substituierenden Gruppen versehenen Ketten an den aromatischen Kern. Es gelang so in recht großer Mannigfaltigkeit fett-aromatische Halogenverbindungen, Alkohole, Aldehyde, Säuren, Amine, Phenolbasen usw. darzustellen und, was den Hauptzweck gebildet hatte,

1) Die letzte unter diesen allgemeinen Titel fallende Abhandlung, B. 49. 749 [1916], ist versehentlich als XII. statt als XIII. Abhandlung rubriziert worden.