

Anhang.

Spaltung von *N*-Phenacyl-pyridiniumbromid mit Zink-Eisessig: 1 g *N*-Phenacyl-pyridiniumbromid und 1 g Zink wurden mit 10 ccm Eisessig $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden erhitzt, dann vom Zink abdekantiert, mit 1.1 g Phenyl-hydrazin in 7 ccm Eisessig kurz aufgekocht und mit Wasser verdünnt: 0.7 g Phenyl-hydrazon. Umkristallisieren aus 8 Tln. Ligroin. Schmp. und Misch-Schmp. mit Acetophenon-Phenyl-hydrazon (aus Ligroin): 105°, ab 98° sinternd. — Läßt man nach der Reduktion einige Zeit stehen, so kommen Krystalle, wohl der Zink-Pyridinsalz-Doppelverbindung.

Triäthyl-phenacyl-ammoniumbromid (F.), aus ω -Brom-acetophenon und Triäthylamin in Äther. 6-seitige Prismen aus Aceton, Schmp. 150—151°. Das Perchlorat bildet schiefe Prismen vom Schmp. 116—117°. Nach $2\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen des Bromids mit Benzaldehyd in Alkohol und NaOH (10-n.) auf dem Wasserbade wurden aus der gelben Lösung durch Aufarbeiten wie sonst 83% Ausgangsstoff als Perchlorat (Schmp. und Misch-Schmp.) isoliert.

N-Methyl-piperidin-Hydrobromid (F.), aus *N*-Methyl-pyridiniumbromid in 15 Tln. Wasser durch Hydrierung mit PtO₂-Katalysator in $1\frac{1}{2}$ Stdn. bei 20°. Eindampfen der filtrierten Lösung, zuletzt im Exsiccator. Lange, prismatische Nadeln aus Aceton. Schmp. 182—184°. Sehr hygroskopisch. Das Pikrat bildet aus Wasser Nadeln, die bei 145—150° zusammengelaufen, aber erst bei 180° klar geschmolzen sind. — Bei dem Kondensationsversuch mit Benzaldehyd wurde nach 5 Tagen nur Ausgangsstoff als Pikrat (Misch-Schmp.) isoliert.

Äthylen-bis-pyridiniumbromid⁹⁾: Diese Verbindung wird am besten aus 10 Tln. Eisessig umgelöst: 6-seitige Blätter vom Schmp. 295° (unt. Zers.). Das Perchlorat ist in Wasser schwer löslich: große, 6-seitige Blätter. Mit Benzaldehyd reagierte das Bromid auch bei $2\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade nicht.

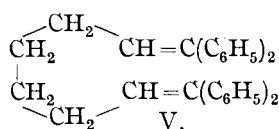
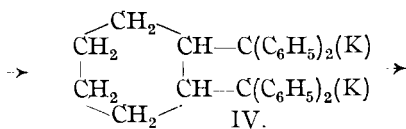
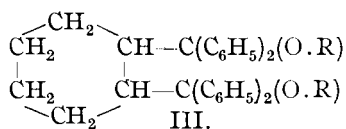
126. G. Wittig und G. Waltnitzki: Über eine neuartige Ring-Sprengung gewisser Cyclohexan-Derivate.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule, Braunschweig.]

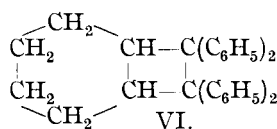
(Eingegangen am 17. März 1934.)

Nach Schlenk¹⁾ addiert sich Natrium an α, α -Diphenyl-äthylen (I) unter Bildung des Tetraphenyl-butan-Derivates II:

I. $2 (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CH}_2 \xrightarrow{2\text{Na}}$ II. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{Na}).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{Na})$,
das sich — wie Schlenk mit Bergmann²⁾ und der eine von uns³⁾ unabhängig voneinander fanden — bei der Eliminierung des Metalls in das Diphenyl-äthylen zurückverwandelt. Uns interessierte in Fortsetzung der damaligen Arbeit³⁾, ob diese Sprengung der Kohlenstoffkette im Sinne von II \rightarrow I auch dann erfolgen würde, wenn ihre C-Atome gleichzeitig Glieder eines stabilen Ringsystems (entspr. IV \rightarrow V) sind:

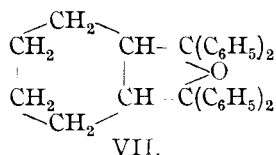


bzw.



¹⁾ B. **47**, 473 [1914]. ²⁾ A. **463**, 7 [1928]. ³⁾ Wittig u. von Lupin, B. **61**, 1627 [1928].

Zur Darstellung des Cyclohexan-Derivates IV ging man von dem *cis*- bzw. *trans*-Hexahydro-phthalsäure-ester aus, die sich beide unter der Einwirkung von Phenyl-lithium in die zugehörigen Glykole III ($R = H$) umwandeln lassen. Versuche, das *cis*- und *trans*-Glykol in einer Lösung von Chloroform-Methanol in Gegenwart einer Spur Salzsäure zu methylieren, mißlingen, da statt des gewünschten Dimethyläthers III ($R = CH_3$) das *cis*- bzw. *trans*-Glykol-anhydrid VII entstanden.



Bemerkenswert ist dabei, daß die intramolekulare Wasser-Abspaltung auch beim *trans*-Glykol unter den mildesten Bedingungen (nach mehrstündigem Stehen der Lösung in der Kälte) erfolgt. Momentan bilden sich die diastereomeren Anhydride, wenn man den siedenden Lösungen der Glykole in Eisessig einen Tropfen konz. Salzsäure hinzufügt.

Unter Ausschluß von Mineralsäure liefern die Eisessig-Lösungen nach längerem Sieden die Anhydride; überraschenderweise entsteht die *trans*-Verbindung (Schmp. $221-221.5^0$) schon nach 1-stdg. Kochen in einer Ausbeute von etwa 95 % d. Th., während das *cis*-Isomere (Schmp. 199^0) annähernd 5-stdg. Kochen erfordert und nur zu etwa 60 % d. Th., neben undefinierbaren Bestandteilen, zu gewinnen ist.

Da sich diese Feststellung den bekannten Anschauungen über die Bildung von *cis-trans*-isomeren Bicyclen nicht einordnet, verschaffte man sich zunächst die Gewißheit, daß den beiden Glykolen vom Schmp. $204-206^0$ (*cis*-) und $185-185.5^0$ (*trans*-) die Konfigurationen zukommen, die wir jenen auf Grund ihrer Entstehung aus den diastereomeren Hexahydro-phthalsäure-estern zuerteilen. Es war die allerdings unwahrscheinliche Möglichkeit auszuschalten, daß unter der Einwirkung des Phenyl-lithiums die beiden Ester oder enolisierbare Zwischenprodukte der „Grignard-Reaktion“ eine stereoisomere Umlagerung erleiden könnten, die im Prinzip dem Übergang des *cis*-Hexahydro-phthalsäure-esters in das *trans*-Isomere in Gegenwart von Natriumäthylat nach W. Hückel⁴⁾ entsprechen würde. Es ließ sich aber nachweisen, daß die rechtsdrehende Form des *trans*-Hexahydro-phthalsäure-dimethylesters ($[\alpha]_D = +28.7^0$) bei der Umsetzung mit Phenyl-lithium das ebenfalls optisch aktive Glykol mit dem enormen Rotationswert $[\alpha]_D = -188^0$ liefert, und daß dieses linksdrehende Glykol in siedendem, salzsäure-haltigem Eisessig in das rechtsdrehende Glykol-anhydrid ($[\alpha]_D = +279^0$) übergeht. Bei beiden Reaktionen bleibt die optische Aktivität erhalten, womit die Möglichkeit einer Diastereomeren-Umlagerung ausgeschlossen ist. Diese Festlegung der Konfigurationen war auch im Hinblick auf die unten zu besprechenden Ergebnisse notwendig⁵⁾.

Da die leichte Anhydrierbarkeit der beiden stereoisomeren Glykole eine Methylierung auf dem angegebenen Wege ausschloß, versuchte man nun, deren Dimethyläther (III, $R = CH_3$) durch Behandlung der Dialkalium-glykolate mit Methyljodid zu gewinnen. Die Glykolat-Bildung (III, $R = K$) gelang nach bewährtem Verfahren⁶⁾ durch Umsetzung der

⁴⁾ B. 58, 447 [1925].

⁵⁾ Es ist beabsichtigt, das noch dürftige Beobachtungs-Material, soweit es die Anhydrierung diastereomerer Glykole betrifft, nach verschiedenen Richtungen hin zu erweitern.

⁶⁾ Wittig u. Petri, A. 505, 19 [1933].

beiden Glykole mit Phenyl-isopropyl-kalium unter Stickstoff, während bei der Einwirkung von metallischem Kalium auf eine siedende Lösung der freien Glykole in Dioxan nur ein Wasserstoffatom der Hydroxylgruppen substituiert wird. Die Weiterbehandlung der Dikalium-glykolate mit Methyljodid führte dann zu den gewünschten Glykol-dimethyläthern vom Schmp. 170—172° (*cis*-) und 173—175° (*trans*-).

Zur Herstellung der metallorganischen Verbindung IV schüttelte man die Lösungen der beiden diastereomeren Glykol-dimethyläther in Dioxan unter Stickstoff mit einer Kalium-Natrium-Legierung (Schorigin-Ziegler'sche Äther-Spaltung), wobei die *cis*-Dikalium-Verbindung als schmutzig roter und das *trans*-Isomere als ziegelroter Niederschlag ausfiel. Daß die Äther-Spaltungen glatt und nach der beabsichtigten Richtung hin erfolgten, bewies die Alkoholyse der farbigen Reaktionsprodukte; hierbei wurden in guter Ausbeute die beiden stereoisomeren Formen des 1.2-Dibenzhydryl-cyclohexans gewonnen, von denen der *cis*-Kohlenwasserstoff bei 174—175° und das *trans*-Isomere bei 210—212° schmilzt.

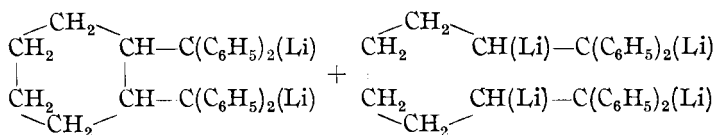
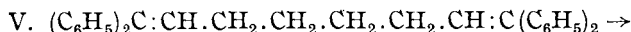
Läßt man statt des Alkohols Tetramethyl-äthylendibromid auf die Dikalium-Verbindung IV einwirken, um die beiden Metallatome herauszunehmen, so bildet sich aus den Diastereomeren ein und derselbe Kohlenwasserstoff vom Schmp. 91—92°, der sich als identisch mit dem von E. Bergmann⁷⁾ auf anderem Wege dargestellten 1.1.8.8-Tetraphenyl-octadien-(1.7) (V) erwies. Die Abspaltung der beiden Kaliumatome führt also nicht zur Bildung des Cyclobutan-Derivates VI, obwohl die Angliederung eines Vierrings an den Sechsring — jedenfalls in *cis*-Stellung — keine große Spannung bedingt; vielmehr wird der Cyclohexan-Ring in einer Ausweichreaktion aufgesprengt, die im Prinzip der oben genannten Aufspaltung einer Kohlenstoffkette im Sinne von II → I entspricht⁸⁾.

Es erhebt sich die naheliegende Frage, ob in Umkehrung der Ring-Sprengung IV → V der Cyclohexan-Ring bei der Addition von Alkalimetall an das Tetraphenyl-octadien unter Rückbildung von IV wieder geschlossen wird. E. Bergmann⁷⁾ hat bereits den genannten Kohlenwasserstoff mit Lithium (in Äther 4 Wochen) geschüttelt und nach der Hydrolyse eine Verbindung erhalten, die mit dem Schmp. 212—213° mit dem von uns dargestellten *trans*-1.2-Dibenzhydryl-cyclohexan identisch sein dürfte. Zur Prüfung haben wir das Tetraphenyl-octadien ebenfalls mit Lithium, aber in einer Lösung von Dioxan, umgesetzt, um die Reaktions-Dauer herabzusetzen. Nach etwa 3-tägigem Schütteln war die Metall-Addition beendet, und die Alkoholyse des leuchtend braunroten Niederschlages führte zu einem Kohlenwasserstoff-Gemisch, das sich durch fraktionierte Krystallisation in zwei Komponenten zerlegen ließ, von denen die eine (etwa 60 %) bei 208—210° und die andere (etwa 30 %) bei 120—121.5° schmolz. Der höherschmelzende Kohlenwasserstoff erwies sich als identisch mit dem *trans*-Dibenzhydryl-cyclohexan, und die niedrigerschmelzende Verbindung wurde als 1.1.8.8-Tetraphenyl-octan erkannt, da sie in ihren Eigenschaften mit dem aus 1.1.8.8-Tetraphenyl-octadien durch katalytische Hydrierung (Pt) gewonnenen gesättigten Kohlenwasserstoff übereinstimmte.

⁷⁾ B. 63, 2596 [1930].

⁸⁾ vergl. dazu das Verhalten des *o*-Di-[kalium-diphenyl-methyl]-benzols unter gleichen Bedingungen, Wittig u. Leo, B. 64, 2395 [1931].

Demnach erfolgt die Anlagerung des Lithiums an das Tetraphenyl-octadien im Sinne des folgenden Schemas:



Läßt man an Stelle des Lithiums eine Kalium-Natrium-Legierung auf das Tetraphenyl-octadien in Dioxan einwirken, so bildet sich in noch kürzerer Zeit (etwa 24 Stdn.) ebenfalls ein Gemisch der beiden metallorganischen Verbindungen, das bei der Alkoholyse die zugehörigen Kohlenwasserstoffe in anderem Verteilungs-Verhältnis als oben, das *trans*-Dibenzhydryl-cyclohexan zu rund 20 % und das Tetraphenyl-octan zu rund 80 %, liefert. Bemerkenswert ist dabei, daß nur die *trans*-Form in nachweisbaren Mengen bei der Bildung des Cyclohexan-Derivates auftritt. Sinngemäß ist auch das Kalium- bzw. Lithium-Addukt als *trans*-Verbindung zu formulieren, da die nachfolgende Alkoholyse zum *trans*-Dibenzhydryl-cyclohexan die Asymmetrie-Zentren unberührt läßt, also die Möglichkeit einer Waldenschen Umkehrung ausschließt.

Der Justus-Liebig-Gesellschaft sind wir für die Unterstützung des einen von uns zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

A). Reihe der *cis*-Cyclohexan-Derivate.

cis-1,2-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-cyclohexan.

Zu einer aus 200 ccm absol. Äther, 27 ccm Brom-benzol und 4 g Lithium bereiteten Phenyl-lithium-Lösung⁹⁾ fügt man eine Lösung von 4 g *cis*-Hexahydro-phthalsäure-diäthylester in wenig absol. Äther unter Stickstoff (Kühlung mit Eiswasser!). Nach 12-stdg. Stehen wird das Reaktionsgut in Wasser gegossen, die ätherische Schicht abgehoben und mit Wasser wiederholt durchgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels trocknet man den öligen Rückstand im evakuierten Exsiccator, digeriert ihn mit Petroläther und nimmt ihn in warmem Methanol auf, worauf sich das *cis*-Glykol in farblosen Krystallen vom Schmp. 195–202° abscheidet. Ausbeute maximal 1.8 g¹⁰⁾. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol + Petroläther schmilzt die Verbindung bei 204–206°.

4.660 mg Sbst.: 14.600 mg CO₂, 3.030 mg H₂O.

C₃₂H₃₂O₂. Ber. C 85.7, H 7.2. Gef. C 85.5, H 7.3.

Anhydrid des *cis*-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-cyclohexans.

I. Eine Probe des obenstehenden Glykols wurde in kaltem absol. Methylalkohol gelöst und etwa 0.2 ccm einer Lösung von HCl in absol. Methanol

⁹⁾ Nähere Angaben s. Wittig u. Leo, B. **64**, 2399 [1931].

¹⁰⁾ In einigen Ansätzen zeigte das Rohprodukt einen geringeren Reinheitsgrad. Es wird dann zweckmäßig noch einmal in eine Lösung von Phenyl-lithium eingetragen und wie oben aufgearbeitet.

hinzugefügt. Nach 1-tägigem Stehen schieden sich die noch unreinen Krystalle des Glykol-anhydrids vom Schmp. 188–192° ab. — II. Zu einer siedenden Lösung des Glykols in Eisessig gab man 1 Tropfen Salzsäure und saugte nach dem Erkalten die farblosen Krystalle des Glykol-anhydrids vom Schmp. 195–197° ab. — III. Eine Lösung von 0.1 g des Glykols in 10 ccm Eisessig hielt man einige Zeit im Sieden und saugte nach dem Erkalten die scharf bei 199° schmelzenden Krystalle des Glykol-anhydrids ab, das unter diesen Bedingungen rein ist. Die maximale Ausbeute von 0.06 g erhält man, wenn die Kochdauer 5 Stdn. beträgt. Das Filtrat liefert beim Zuspritzen von Wasser einen ganz unscharf schmelzenden Niederschlag unbekannter Zusammensetzung. Die nach Verfahren I, II und III dargestellten Verbindungen ergaben im Misch-Schmp. untereinander keine Depression.

4.801 mg Sbst.: 15.710 mg CO₂, 3.050 mg H₂O.

C₃₂H₃₀O. Ber. C 89.3, H 7.0. Gef. C 89.2, H 7.1.

Monomethyläther des *cis*-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-cyclohexans.

Zu einer Lösung von 1 g des *cis*-Glykols in absol. Dioxan gibt man ein Stück Kalium (etwa 0.3 g) und erhitzt unter Stickstoff 2 Stdn. zum Sieden. Nach dem Erkalten entfernt man das überschüssige Metall, fügt etwa 2 ccm Methyljodid hinzu und erhitzt im verschlossenen Rohr 5 Stdn. auf 100°. Hierauf filtriert man vom abgeschiedenen Kaliumjodid ab, läßt das Lösungsmittel im Vakuum verdunsten und nimmt den sirupösen Rückstand in Methanol auf, aus dem sich, evtl. unter Zusatz von wenig Wasser, der Monomethyläther fest abscheidet. Nach dem Auskochen des Niederschlages mit etwas Methanol krystallisiert man ihn aus Benzol + Methanol um, wobei man mikroskopisch kleine Nadeln vom Schmp. 165–167° gewinnt. Ausbeute 0.7 g.

0.02472 g Sbst. (nach Zeisel, Vieböck u. Schwappach): 3.34 ccm *n*₁₀-Na₂S₂O₃.

C₃₃H₃₄O₂. Ber. OCH₃ 6.7. Gef. OCH₃ 7.0.

Dimethyläther des *cis*-1.2-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-cyclohexans.

Zu einer Lösung von 0.8 g des obenstehenden Glykol-monomethyläthers in absol. Äther läßt man unter Stickstoff langsam eine ätherische Lösung von Phenyl-isopropyl-kalium¹¹⁾ zufließen, bis die rote Farbe der metallorganischen Verbindung nicht mehr verschwindet. Nach Zugabe von etwa 2 ccm Methyljodid erhitzt man das verschlossene Rohr 5 Stdn. auf 100°, gießt nach dem Erkalten das Reaktionsgut in Wasser und hebt die ätherische Lösung ab. Nach dem Verjagen des Äthers verbleibt ein zäher Sirup, der in heißem Methanol aufgenommen wird und auf Zusatz von wenig Wasser einen flockigen Niederschlag liefert. Zur Reinigung wurde dieser mit Methanol ausgekocht und aus Benzol + Methanol umkrystallisiert. Kleine Nadelchen vom Schmp. 170–172°. Ausbeute 0.4 g.

0.03358 g Sbst. (nach Zeisel usw.): 8.41 ccm *n*₁₀-Na₂S₂O₃-Lösung.

C₃₃H₃₆O₂. Ber. OCH₃ 13.0. Gef. OCH₃ 13.0.

¹¹⁾ Nach Ziegler, A. 473, 18 [1929].

cis-1.2-Dibenzhydryl-cyclohexan.

Eine Lösung von 0.2 g des obenstehenden Glykol-dimethyläthers in absol. Dioxan schüttelt man 1 Tag unter Stickstoff mit 0.1 g einer Kalium-Natrium-Legierung (4:1). Der Niederschlag, der eine schmutzig dunkelrote Farbe mit einem Stich ins Blaue zeigt, wird durch Zusatz von Methanol unter Stickstoff entfärbt und hierauf noch so viel Alkohol hinzugegeben, bis das überschüssige Metall in Lösung gegangen ist. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser scheidet sich der farblose Kohlenwasserstoff ab, der nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 174–175° schmilzt. Ausbeute 0.1 g.

0.0342 g Subst.: 0.1156 g CO₂, 0.0240 g H₂O.

C₃₂H₃₂. Ber. C 92.3, H 7.8. Gef. C 92.2, H 7.9.

B) Reihe der *racem. trans*-Cyclohexan-Derivate.*trans*-1.2-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-cyclohexan.

Die Darstellung des *trans*-Glykols aus dem *trans*-Hexahydro-phthalsäure-diäthylester entspricht in allen Punkten der des *cis*-1.2-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-cyclohexans. Schmp. 185–185.5°.

4.694 mg Subst.: 14.635 mg CO₂, 2.990 mg H₂O.

C₃₂H₃₂O₂. Ber. C 85.7, H 7.2. Gef. C 85.1, H 7.1.

Anhydrid des *trans*-1.2-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-cyclohexans.

I. Analog der Bildung des *cis*-Glykol-anhydrides entsteht das *trans*-Isomere aus dem *trans*-Glykol nach 1-tägigem Stehen in einer Lösung von HCl-haltigem Methanol oder nach kurzem Aufkochen in einer Lösung von salzsäure-haltigem Eisessig. — II. Eine Lösung von 0.1 g des *trans*-Glykols in 10 ccm Eisessig kochte man eine gute Stunde und saugte nach dem Erkalten das reine *trans*-Oxyd vom Schmp. 221–221.5° ab. Ausbeute 0.08 g. Beim Verdünnen des Filtrates mit Wasser fiel ein weniger reines Produkt aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig weitere 0.01 g des *trans*-Oxydes lieferte.

4.812 mg Subst.: 15.745 mg CO₂, 3.060 mg H₂O. — Mol.-Gew.-Best. nach Rast.
0.0220 g Subst. in 0.1412 g Campher: Δ = 14.0.

C₃₂H₃₀O. Ber. C 89.3, H 7.0, Mol.-Gew. 430.

Gef. „ 89.2, „ 7.1, „ 445.

Dimethyläther des *trans*-1.2-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-cyclohexans.

Zu einer Lösung von 0.5 g des *trans*-Glykols in absol. Äther läßt man unter Stickstoff eine ätherische Lösung von Phenyl-isopropyl-kalium zufließen, bis die Flüssigkeit schwach rot gefärbt ist. Nach der Zugabe von etwa 2 ccm Methyljodid erhitzt man im Rohr 5 Stdn. auf 100°. Den Röhren-Inhalt gießt man dann in Wasser, hebt die ätherische Schicht ab und läßt das Lösungsmittel verdunsten. Das zurückbleibende Öl nimmt man in Methanol auf, das nach einiger Zeit den Glykol-dimethyläther in Form eines weißen Krystallpulvers abgibt. Nach dem Umkrystallisieren aus Dioxan oder Cyclohexan schmilzt er bei 173–175°. Ausbeute 0.4 g.

0.02250 g Subst. (nach Zeisel, Vieböck u. Schwappach): 6.46 ccm n/10-Na₂S₂O₃.

C₃₃H₃₆O₂. Ber. OCH₃ 13.0. Gef. OCH₃ 13.1.

trans-1.2-Dibenzhydryl-cyclohexan.

Eine Lösung von 0.2 g des obenstehenden *trans*-Glykol-dimethyläthers in absol. Dioxan schüttelt man 1 Tag unter Stickstoff mit etwa 0.1 g einer Kalium-Natrium-Legierung (4:1). Den leuchtend ziegelroten Niederschlag entfärbt man mit Methanol unter Stickstoff und fügt anschließend noch so viel Alkohol hinzu, bis das überschüssige Metall in Lösung gegangen ist. Beim Verdünnen mit Wasser fallen farblose Krystalle aus, die nach dem Umlösen aus Butanol bei 210–212° schmelzen.

4.962 mg Sbst.: 16.710 mg CO₂, 3.480 mg H₂O.

C₃₂H₃₂. Ber. C 92.3, H 7.8. Gef. C 91.9, H 7.9.

C) Reihe der optisch aktiven *trans*-Cyclohexan-Derivate¹²⁾.**(–)-*trans*-1.2-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-cyclohexan.**

Zu 90 ccm einer etwa 1.2-mol. Lösung von Phenyl-lithium in absol. Äther läßt man langsam 2.7 g optisch aktiven *trans*-Hexahydro-phthalsäure-dimethylester ($[\alpha]_D = +28.7^\circ$ in Aceton)¹³⁾ zutropfen. Nach dem Stehen (unter Stickstoff) über Nacht gießt man die Lösung in Wasser, hebt die ätherische Schicht ab, trocknet sie über Pottasche, engt ein und mischt mit Petroläther, wobei farblose Krystalle ausfallen, die nach dem Umlösen aus Benzol + Petroläther bei 184–186° schmelzen. Ausbeute 1.4 g. $[\alpha]_D = -188^\circ$ (c in Benzol = 2.4).

0.0968 g Sbst. (nach Zerewitinow): 11.2 ccm CH₄ (16°, 736 mm).

C₃₂H₃₂O₂. Ber. aktiv. H 2.0. Gef. aktiv. H 2.1.

(+)-Anhydrid des *trans*-1.2-Bis-[diphenyl-oxy-methyl]-cyclohexans.

I. Läßt man in eine siedende Lösung des linksdrehenden Glykols in Eisessig 1 Tropfen konz. Salzsäure hineinfallen, so scheidet sich beim Erkalten das rechtsdrehende Glykol-anhydrid in farblosen Nadelchen vom Schmp. 259–260° ab; die Verbindung ist in diesem Zustande rein. $[\alpha]_D = +279^\circ$ (c in Benzol = 1.9). — II. Eine Lösung von 0.1 g des optisch aktiven Glykols in 10 ccm Eisessig, die man eine gute Stunde im Sieden hielt, schied nach dem Erkalten 0.08 g des aktiven Glykol-oxydes vom Schmp. 259–260° ab. Nach Zugabe einiger Tropfen Wasser fielen weitere Mengen (0.016 g) des weniger reinen Anhydrids vom Schmp. 252–259° aus.

0.0231 g Sbst.: 0.0758 g CO₂, 0.0148 g H₂O.

C₃₂H₃₀O. Ber. C 89.3, H 7.0. Gef. C 89.5, H 7.2.

D) Darstellung und Verhalten des 1.1.8.8-Tetraphenyl-octadiens-(1.7).**1.1.8.8-Tetraphenyl-octandiol-(1.8).**

Das von E. Bergmann¹⁴⁾ durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf Korksäure-dimethylester gewonnene Glykol erhält man in wesentlich besserer Ausbeute, wenn man statt des Grignard-Reagenses Phenyl-lithium verwendet. Zu einer Lösung von 10.2 g Phenyl-lithium in 120 ccm absol. Äther läßt man unter Stickstoff 5 g Korksäure-dimethylester in 50 ccm absol. Äther zutropfen. Nach etwa 1/2-stdg. Stehen wird

¹²⁾ Die Präparate dieser Reihe hat Hr. Dr. H. Petri dargestellt.

¹³⁾ A. Werner u. F. Conrad, B. **32**, 3046 [1891].

¹⁴⁾ B. **63**, 2596 [1930].

das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, die ätherische Schicht abgehoben und zum Verdunsten gebracht, wobei ein fester Rückstand verbleibt. Nach dem Auskochen mit Benzin ist das erhaltene Glykol mit dem Schmp. $113-115^{\circ}$ nahezu rein und zur Weiterverarbeitung direkt zu verwenden. Ausbeute 9.2 g.

1.1.8.8-Tetraphenyl-octadien-(1.7).

I. In Abänderung der von Bergmann¹⁴⁾ gegebenen Vorschrift, der das obenstehende Diol in Eisessig unter Zusatz von Schwefelsäure 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzte, ließ man in eine siedende Lösung von 9.2 g Tetraphenyl-octandiol in 100 ccm Eisessig einige Tropfen konz. Salzsäure hineinfallen, wobei unter vorübergehender Halochromie eine momentane Wasser-Abspaltung erfolgte. Nach dem Erkalten saugt man den ungesättigten Kohlenwasserstoff ab und wäscht ihn zunächst mit Eisessig, dann Methanol aus. Das Rohprodukt schmilzt bei $90-92^{\circ}$ (das reine Dien bei $92-93^{\circ}$). Ausbeute 8.1 g¹⁵⁾. — II. 0.2 g *cis*- bzw. *trans*-1.2-Bis-[diphenyl-methoxy-methyl]-cyclohexan in absol. Dioxan werden unter Stickstoff mit etwa 0.1 g einer Kalium-Natrium-Legierung (4:1) 1 Tag geschüttelt. Hierauf gibt man unter Umschütteln des Röhren-Inhaltes eine Lösung von Tetramethyl-äthylendibromid in wenig absol. Dioxan hinzu (unter Stickstoff!), bis die Farbe der metallorganischen Verbindung verschwunden ist. Das Reaktionsgut wird nun über einer Schicht Seesand abgesaugt, wobei die nicht ungesetzte Kalium-Natrium-Legierung zurückgehalten wird. Beim Verdünnen des Filtrates mit Wasser fällt ein flockiger Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Methanol digeriert und schließlich aus Propanol umkrystallisiert wird. Das so erhaltene Tetraphenyl-octadien schmilzt bei $91-92^{\circ}$ und gibt mit dem nach I. erhaltenen Kohlenwasserstoff keine Schmp.-Depression.

Hydrierung des 1.1.8.8-Tetraphenyl-octadiens-(1.7).

Eine Suspension von 1 g Tetraphenyl-octadien in 50 ccm Eisessig wird in einer Schüttel-Ente unter Zusatz von 0.2 g Platindioxyd hydriert, wobei 130 ccm Wasserstoff (20° , 756 mm) aufgenommen wurden. Darauf entleert man den Enten-Inhalt in einen Kolben, bringt den suspendierten Kohlenwasserstoff durch Erhitzen in Lösung und filtriert heiß vom Platin-Katalysator ab. Beim Abkühlen scheiden sich die farblosen Nadeln des 1.1.8.8-Tetraphenyl-octans aus, die bei $120-121.5^{\circ}$ schmelzen. Ausbeute 0.9 g.

0.0300 g Sbst.: 0.1013 g CO_2 , 0.0225 g H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}$. Ber. C 91.8, H 8.2. Gef. C 92.1, H 8.4.

Addition von Lithium an 1.1.8.8-Tetraphenyl-octadien-(1.7).

Eine Lösung von 1 g Tetraphenyl-octadien in absol. Dioxan schüttelt man unter Stickstoff 3 Tage mit 2 g fein zerschnittenem Lithium. Nach der Zugabe von Methanol bis zur Entfärbung der hellroten metallorganischen Verbindungen filtriert man die Lösung und verdünnt sie mit Wasser, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Ausbeute 0.9 g Kohlenwasserstoff-

¹⁵⁾ Bergmann gewann nach seinem Verfahren aus 5 g Korksäure-ester nur 3 g Dien.

Gemisch vom Schmp. 119—190°. Das Gemisch wurde durch fraktionierte Krystallisation aus Äthylalkohol in 3 Fraktionen zerlegt:

- 1) Farblose Nadeln Schmp. 120—121,5° (0,2 g),
- 2) Farblose Nadeln und Spieße .. Schmp. 117—190° (0,3 g),
- 3) Farblose Spieße Schmp. 202—206° (0,4 g).

Fraktion 1 erwies sich als identisch mit dem oben dargestellten 1.1.8.8-Tetraphenyl-octan. Fraktion 2 ist ein Gemisch von 1 und 3; Fraktion 3 schmilzt nach weiterem Reinigen aus Cyclohexan bei 208—210° und erweist sich als identisch mit dem oben gewonnenen *trans*-1.2-Dibenzhydryl-cyclohexan vom Schmp. 210—212°.

Addition von Kalium an 1.1.8.8-Tetraphenyl-octadien-(1.7).

Eine Lösung von 3 g Tetraphenyl-octadien in absol. Dioxan schüttelt man unter Stickstoff annähernd 24 Std. mit 1,5 g einer Kalium-Natrium-Legierung (4:1). Man fügt dann unter Stickstoff so viel Methanol hinzu, bis die braunrote Farbe der Kalium-Addukte verschwunden und das überschüssige Metall in Lösung gegangen ist. Nach dem Verdünnen mit Wasser schieden sich 2,7 g des Kohlenwasserstoff-Gemisches vom Schmp. 115—185° ab, das durch fraktionierte Krystallisation aus Äthylalkohol in 3 Anteile zerlegt wurde:

- 1) Farblose Nadeln Schmp. 120—121,5° (1,7 g),
- 2) Farblose Nadeln und Spieße .. Schmp. 117—190° (0,5 g),
- 3) Farblose Spieße Schmp. 202—206° (0,2 g).

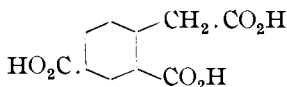
Fraktion 1 war wieder identisch mit dem 1.1.8.8-Tetraphenyl-octan. Fraktion 2 ist ein Gemisch von 1 und 3; Fraktion 3 erwies sich als identisch mit dem *trans*-1.2-Dibenzhydryl-cyclohexan, da es nach dem Umkrystallisieren aus Cyclohexan bei 208—210° schmolz und mit dem oben dargestellten Vergleichs-Präparat vom Schmp. 210—212° keine Schmp.-Depression lieferte.

127. W. Borsche, K. Diacont und H. Hanau: Über 5-Carboxy-homophthalsäure, 6-Nitro-phthalid und 6-Nitro-phthalimidin.

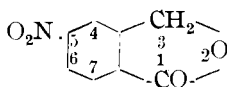
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 10. März 1934.)

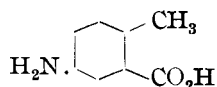
Beim Abbau des Podophyllotoxins waren Borsche und Niemann¹⁾ durch Oxydation der Podophyllomeronsäure, C₁₃H₁₀O₄, mit MnO₄K zu einer Tricarbonsäure C₁₀H₈O₆ gekommen, für die sie neben der Formulierung als Toluol-tricarbonsäure CH₃·C₆H₂(CO₂H)₃ auch die Formel der 5-Carboxy-homophthalsäure, C₆H₃(CH₂·CO₂H)(CO₂H)₂ (I.) in Betracht zogen.



I.



II.



III.

¹⁾ A. 494, 126 [1932], 499, 159 [1932].