

cis-4-Oxy-hydrindan.

Hydrierung von 4-Oxy-hydrinden, Schmp. 47–51°⁵⁾, nach Skita: 39.5 g, 1 g Platin als Kolloid in 170 ccm Wasser, 3.3 g Pt als H_2PtCl_6 in 30 ccm Wasser. 25°, 2–3 Atm., Aufnahme 22.8 l (Theorie 20 l) in 1½ Stdn. 8 g Hydrindan, Sdp.₁₇ 80–82°, 25 g Hydrindanol, Sdp.₁₅ 107–109°. Phenyl-urethan, Schmp. 76°, ist auch durch vieles Umkrystallisieren nicht vollständig einheitlich zu bekommen; das reine Phenyl-urethan, das auf anderem Wege⁶⁾ gewonnen werden kann, schmilzt bei 81°.

2.972 mg Subst.: 0.162 ccm N (23°, 747 mm). — Ber. N 5.41. Gef. N 6.18.

cis-Hydrindanon-(4).

Durch Oxydation des 4-Oxy-hydrindans mit Chromsäure. Reinigung über das Semicarbazon, das mit Oxalsäure zerlegt wird. Krystallisiert in Äther-Kohlensäure nur unvollständig, ist also sterisch nicht ganz einheitlich. Die hohe Dichte spricht für ein starkes Überwiegen der *cis*-Form.

Sdp.₁₇ 100°, $d_4^{25.0} = 1.0008$, $n_D^{25.0} = 1.48406$, $M_D = 39.48$ (ber. 39.37), $EM_D = +0.11$.

Semicarbazon, Schmp. 193° (aus Alkohol).

3.305 mg Subst.: 0.650 ccm N (20°, 728 mm).

$C_{10}H_{17}ON_3$. Ber. N 21.53. Gef. N 21.51.

Oxim ölig, gibt mit Benzoylchlorid in Pyridin zwei Benzoylverbindungen, in überwiegender Menge Würfel vom Schmp. 114°, daneben Nadeln vom Schmp. 92° (aus Äther und Petroläther). Aus reinem *cis*-4-Oxyhydrindan, das über das Phthalat gereinigt worden war, durch vorsichtige Oxydation gewonnenes *cis*-Hydrindanon-(4) gibt nur die bei 114° schmelzende Benzoylverbindung des Oxims; die niedriger schmelzende Benzoylverbindung gehört daher aller Wahrscheinlichkeit nach in die *trans*-Reihe.

Die Oxydation des Ketons mit Salpetersäure lieferte nur Bernsteinsäure.

424. Walter Hückel und Rudolf Schlüter: α -Hydrindenon-(4) aus δ -Keto-sebacinsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

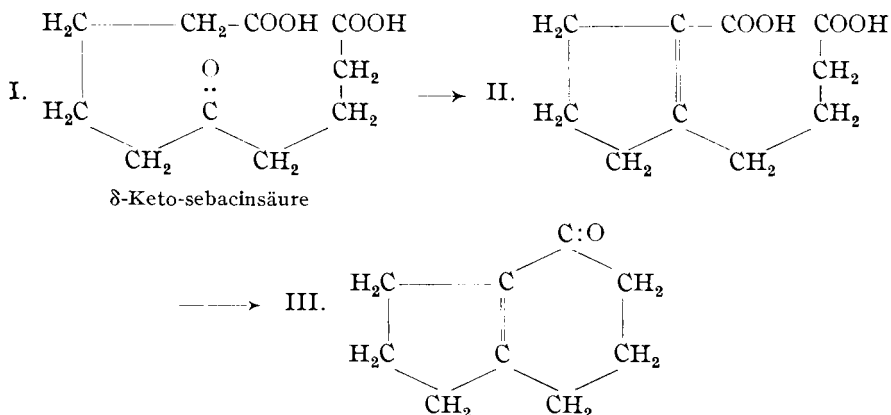
(Eingegangen am 19. November 1934.)

Bei einem Versuch, die δ -Keto-sebacinsäure (I) mit Essigsäureanhydrid zu destillieren, war die Bildung eines ungesättigten Ketons beobachtet worden, dem nach der Analyse seines Semicarbazons die Formel $C_9H_{12}O$ zukam. Es liegt nahe, für die Bildung dieses Ketons einen Reaktionsverlauf anzunehmen, der durch einige Erfahrungen in der Gallensäure-Chemie nahe gelegt wird: Innermolekulare Aldol-Kondensation unter Bildung eines Fünfrings mit nachfolgender Wasser-Abspaltung, dann Blancsche Reaktion der nun in 1.7-(Pimelinsäure-)Stellung befindlichen Carboxyle zum Sechsring.

⁵⁾ E. Goth, B. **61**, 1459 [1928].

⁶⁾ Aus *cis*-4-Amino-hydrindan mit salpetriger Säure: A. Groß, Dissertat., Freiburg i. Br., 1930.

Das gebildete Keton würde danach die Struktur eines α -Hydrindenons-(4) besitzen:



Tatsächlich kommt dem Keton $C_9H_{12}O$ die angenommene Struktur III zu: Es wird durch katalytische Hydrierung in *cis*- α -Hydrindanon-(4) übergeführt, mit dem es durch Überführung in das benzoyleierte Oxim identifiziert wurde. Die Lage der Doppelbindung bleibt dabei noch offen.

Beschreibung der Versuche.

δ -Keto-sebacinsäure (I): Je 10 g α -Dekalon werden mit einer Lösung von 5,6 g Permanganat in 800 ccm Wasser auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis alles Oxydationsmittel verbraucht ist. Unverändertes Keton (etwa 1 g) wird mit Wasserdampf übergetrieben. Die wäßrige Lösung des Rückstandes wird vom Mangandioxyd abfiltriert, eingengt, mit Schwefelsäure angesäuert und im Extraktionsapparat erschöpfend mit Äther extrahiert. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein Krystallbrei, der scharf abgesaugt und mit wenig Aceton nachgewaschen wird. Schmp. 110° . Ausbeute 15 g aus 50 g Dekalon. Durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Aceton wird die Säure vom Schmp. 116° rein erhalten.

Aus den öligen Mutterlaugen läßt sich noch weitere Säure gewinnen, indem man mit methylalkohol. Salzsäure verestert, das Ester-Gemisch destilliert und den Kolben-Rückstand, der nach dem Abdestillieren bei 190° bei 14 mm hinterbleibt, verseift und wie oben mit Aceton behandelt.

Destillation mit Essigsäure-anhydrid: 5 g δ -Keto-sebacinsäure werden mit 25 ccm Essigsäure-anhydrid langsam im Luftbade erhitzt. Bei 200° setzt unter Braunfärbung Kohlendioxyd-Entwicklung ein; bei 250° (Temperatur des Luftbades) geht die Hauptmenge des gebildeten Ketons über. Aus dem Destillat wird nach dem Behandeln mit Sodalösung das Keton gründlich ausgeäthert und nach dem Verdampfen des Äthers in das Semi-carbazon übergeführt. Schmp. 255° (aus Methanol). Ausbeute 0,5 g.

2,858 mg Subst.: 6,56 mg CO_2 , 1,94 mg H_2O . — 1,370 mg Subst.: 0,263 ccm N (18° , 739 mm).

$C_{10}H_{15}ON_3$. Ber. C 62,20, H 7,83, N 21,75.
Gef. „ 62,60, „ 7,59, „ 21,90.

Aus dem mit Oxalsäure regenerierten Keton mit Hydroxylamin-Hydrochlorid und Natriumacetat: Oxim, Schmp. 136° (aus Petroläther).

Hydrierung des α -Hydrindenons: Aus 3.5 g Semicarbazon regeneriertes Keton nahm, in Alkohol gelöst und mit 0.5 g Palladium-Tierkohle-Katalysator (entspr. etwa 0.15 g Pd) geschüttelt, in 1 Stde. 410 ccm Wasserstoff auf (theoret. Menge für 2.5 g Keton). Das hydrierte Keton wurde in das ölige Oxim übergeführt und dieses nach der früher gegebenen Vorschrift¹⁾ benzoyliert. Schmp. der rohen Benzoylverbindung 107–109°, 2-mal aus Äther umkrystallisiert 112°. Keine Depression mit der Benzoylverbindung (Schmp. 114°) des Oxims aus reinem *cis*- α -Hydrindanon, das durch Oxydation von krystallisiertem 4-Oxy-hydrindan gewonnen worden war.

425. Erik Larsson: Zur Kenntnis der Sulfid-diisobuttersäuren.

(Eingegangen am 19. November 1934.)

In einer früheren Arbeit haben E. Larsson und K. Jönsson¹⁾ gezeigt, daß bei dem Umsatz zwischen α -Brom-isobuttersäure-äthylester und Natriumsulfid in alkohol. Lösung drei isomere Säuren $C_8H_{14}O_4S$ entstehen können. Diese Säuren wurden A-, B- und C-Säure genannt. Auf Grund der Bildungsweise und des Verhaltens der entsprechenden Thionylsäuren wurde geschlossen, daß die A-Säure Sulfid- α, β -diisobuttersäure und die B-Säure Sulfid- α -diisobuttersäure sei. Für die C-Säure blieb nur die Formel einer Sulfid- β -diisobuttersäure übrig.

Um die Richtigkeit der aufgestellten Formeln für die A- und C-Säuren näher zu prüfen, habe ich zwei Synthesen mit β -Brom-isobuttersäure-äthylester ausgeführt, über die ich im folgenden berichten will. Die A-Säure konnte aus dem Reaktionsgemisch von dem Dinatriumsalz der α -Mercapto-isobuttersäure und β -Brom-isobuttersäure-äthylester erhalten werden. Weiter wurde die C-Säure aus diesem Ester und Natriumsulfid dargestellt. Die Resultate dieser beiden Synthesen stehen in völliger Übereinstimmung mit den angenommenen Strukturformeln der beiden Säuren. Die Formel der C-Säure erfordert, daß diese Säure in je einer Racem- und Meso-Form auftreten muß, ich habe jedoch bisher nur eine einzige C-Säure isolieren können.

α -Brom-isobuttersäure-äthylester reagiert als β -Brom-ester, wenn er in alkohol. Lösung mit Natrium-methyl-malonsäure-äthylester zusammengebracht wird²⁾. Verwendet man aber Xylol als Lösungsmittel, so reagiert er hauptsächlich normal³⁾. Ich habe daher versucht, den Ester mit Natriumsulphydrat, hauptsächlich in benzolischer Lösung, reagieren zu lassen. Es zeigte sich hierbei, daß nur B-Säure gebildet wurde. Der Ester hatte somit normal reagiert.

Ich habe somit alle drei Säuren nach neuen Methoden dargestellt. Die Säuren wurden analysiert und ihre Schmelzpunkte ermittelt. Um ihre Identität mit den früher hergestellten Säuren zu beweisen, habe ich teils die

¹⁾ W. Hückel u. M. Sachs, A. **498**, 177 [1932].

²⁾ E. Larsson u. K. Jönsson, B. **67**, 1263 [1934].

³⁾ C. A. Bischoff u. N. Mintz, B. **23**, 647 [1890].

³⁾ C. A. Bischoff, B. **24**, 1046 [1891].