

schließlich im Vakuumexsiccator über konz. Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd vollkommen aus. Die 5-Methyl-glucose stellt einen farblosen Sirup dar, sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther. Ausbeute fast quantitativ. Die Substanz rötet fuchsin-schweflige Säure so schnell wie ein echter Aldehyd, entfärbt Kaliumpermanganat-Lösung in der Kälte momentan und reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte viel schneller als Glucose. Das Reduktionsvermögen wurde nach Bertrand bestimmt. 20 ccm Lösung, enthaltend 41.6 mg Substanz, verbraucht. 8.9 ccm n_{10} -KMnO₄ = 66.6 mg Cu, entspr. 34 mg Glucose. Das Reduktionsvermögen beträgt also etwa 82% desjenigen der Glucose und hat den gleichen Wert wie das der 6-Methyl-glucose.

Die 5-Methyl-glucose zeigt in wäßr. Lösung keine wahrnehmbare Drehung, in absol. Alkohol $[\alpha]_D^{20} = -10.6^\circ$ ($c = 1.97$). Eine Mutarotation konnte nicht beobachtet werden.

4.245 mg Sbst.: 6.755 mg CO₂, 2.770 mg H₂O. — 8.215 mg Sbst.: 7.44 ccm n_{30} -Na₂S₂O₃.

C₇H₁₄O₆ (194.1). Ber. C 43.27, H 7.11, OCH₃ 15.96.

Gef. „ 43.40, „ 7.30, „ 15.60.

Phenylosazon.

1 g 5-Methyl-glucose wird in 10 ccm Wasser mit 2.4 g Phenylhydrazin und der erforderlichen Menge Essigsäure 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Das Osazon fällt ölig aus, wird aber beim Abkühlen und Reiben bald fest. Es wird aus 40-proz. Alkohol unter Verwendung von Tierkohle 5-mal umgelöst und im Vakuumexsiccator getrocknet. Es besteht, unter dem Mikroskop betrachtet, aus winzigen zu Kügelchen zusammenwachsenen citronengelben Nadelchen. Schmp. unscharf bei 128°. Die Analyse stimmt nicht für die berechnete Formel, das Osazon enthält wahrscheinlich Krystallwasser oder Krystallalkohol, von dem man es ohne Zersetzung nicht befreien kann. Das Osazon zeigt Mutarotation. Anfangsdrehung (30 Min. nach Zugabe des Lösungsmittels): $[\alpha]_D^{20} = -72.2^\circ$, Enddrehung nach 5 Stdn.: $[\alpha]_D^{20} = -64.4^\circ$ (absol. Alkohol, $c = 0.388$).

386. Shin-ichiro Fujise, Yosizo Horiuti und Toshio Takahashi: Über die Synthese von 2.3-Dimethyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-fluoren.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Sendai, Japan.]

(Eingegangen am 17. August 1936.)

Hexahydro-fluoren wurde zuerst nach F. Vock dargestellt¹⁾. Durch Hydrierung des Diphensäure-dimethylesters unter hohem Wasserstoffdruck mit Nickel als Katalysator und nachherige Verseifung des Hydrierungsprodukts erhielt F. Vock zwei Hexahydro- und zwei Perhydro-diphensäuren. Die Hexahydro-diphensäure wandelt sich oberhalb von 300° allmählich in gelbes Hexahydro-fluoren um; das Keton liefert ein gut krystallisiertes Semicarbazon. Anfangs dieses Jahres berichteten J. W. Cook und C. L. Hewett²⁾ über eine zweite Synthese des Hexahydro-fluorens, und zwar stellten sie das Keton durch Ringschluß des 2-Phenyl-hexahydro-benzoesäurechlorids mit Hilfe der Friedel-Craftsschen Reaktion dar.

¹⁾ A. 508, 8 [1934].

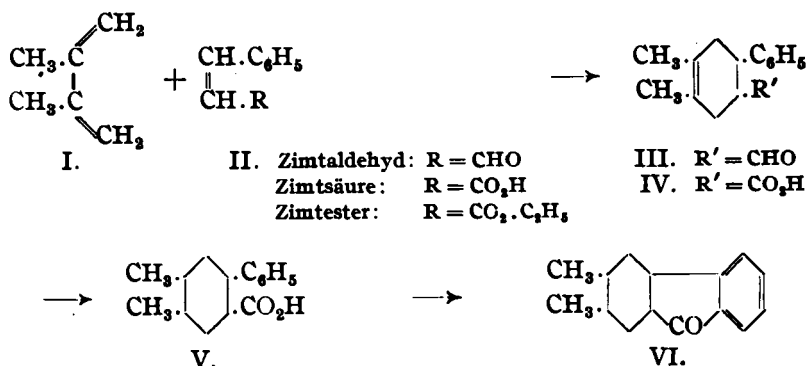
²⁾ Journ. chem. Soc. London 1936, 8.

Im Rahmen einer anderen Arbeit hatte sich die Notwendigkeit ergeben, Hexahydro-fluorenon und seine Homologen darzustellen; aus diesem Grund haben wir zuerst die Darstellung des 2.3-Dimethyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-fluorenons (VI) durchgeführt³⁾.

Diels und Alder⁴⁾ haben 1-Phenyl-2.4-dimethyl- Δ^3 -tetrahydro-benzaldehyd aus 1.3-Dimethyl-butadien und Zimtaldehyd gewonnen; E. Lehmann⁵⁾ und seine Mitarbeiter haben über die Synthese von 2-Phenyl-tetrahydro-benzaldehyd-Derivaten berichtet.

Von den Butadienen, die zur Synthese des 2-Phenyl-tetrahydro-benzaldehyds oder seiner Homologen notwendig sind, besitzt 2.3-Dimethyl-butadien (I)⁶⁾ den Vorzug der leichten Darstellung und bequemen Handhabung; daher benutzten wir es in dieser Arbeit aus Ausgangsmaterial zur Dien-Synthese.

Wir hatten die Absicht, zuerst durch Kondensation von 2.3-Dimethyl-butadien mit Zimtaldehyd (II) den 2-Phenyl-4.5-dimethyl- Δ^4 -tetrahydro-benzaldehyd (III) darzustellen; dann wollten wir aus dem Kondensationsprodukt durch Reduktion der Doppelbindung und Oxydation der Aldehydgruppe 2-Phenyl-4.5-dimethyl-hexahydro-benzoesäure (V) gewinnen, worauf der Ringschluß der Carbonsäure leicht zum gewünschten hydrierten Fluorenon führen mußte. 2-Phenyl-4.5-dimethyl- Δ^4 -tetrahydro-benzaldehyd (III) erhielten wir wohl, aber die Reduktion der Doppelbindung oder die Oxydation der Aldehydgruppe war schwer ausführbar, denn die 2-Phenyl-4.5-dimethyl- Δ^4 -tetrahydro-benzoesäure (IV) vom Schmp. 159—160° (abgekürzt: Tetrahydrosäure) entstand nur in schlechter Ausbeute. Diese Methode war demnach zur Gewinnung der Tetrahydrosäure in größerer Menge ungeeignet, wir versuchten daher die Kondensation von Dimethyl-butadien mit Zimtsäure bzw. deren Estern.



2.3-Dimethyl-butadien und Zimtsäure-äthylester kondensierten sich bei 10-stdg. Erhitzen auf 180° zum 2-Phenyl-dimethyl-tetrahydro-

³⁾ Diese Arbeit wurde natürlich bereits vor der Veröffentlichung der englischen Forscher durchgeführt. ⁴⁾ A. 470, 89 [1929].

⁵⁾ E. Lehmann u. W. Paasche, B. 68, 1146 [1935]; E. Lehmann, B. 69, 631 [1936].

⁶⁾ Darstellung vergl. L. F. Fieser u. A. M. Seligman, Journ. Amer. chem. Soc. 56, 2694 [1934].

benzoesäure-äthylester (Sdp._{1.5} 130—133°; Ausbeute 55% d. Th.). Die freie Säure, die nach Verseifung des Esters mit Natriumäthylat entstand, zeigte keine Schmelzpunktsdepression mit der Tetrahydrosäure (IV).

Eine noch bessere und bequemere Methode zur Darstellung der Tetrahydrosäure ist die direkte Kondensation von Dimethyl-butadien und Zimtsäure unter Zusatz von etwas Xylol⁷⁾ als Lösungs- und Schutzmittel gegen die Polymerisation. Bei 14-stdg. Erhitzen auf 170° wandelten sich beide Komponenten in die Tetrahydrosäure mit einer Ausbeute von 74% d. Th. um.

Die katalytische Reduktion der 2-Phenyl-4.5-dimethyl- Δ^4 -tetrahydro-benzoesäure in alkoholischer Lösung führte sehr glatt zur Hexahydro-Verbindung (V), die einen sehr unscharfen Schmelzpunkt zeigte, aber nach vorsichtigem Umlösen aus Essigsäure Krystalle ergab, die bei 128—129° schmolzen; die Ausbeute betrug etwa 30% der rohen Hexahydrosäure. Das Säure-anilid zeigte beim Schmelzen dasselbe Verhalten. Diese Eigenschaften weisen darauf hin, daß bei Absättigung der Doppelbindung der Tetrahydrosäure *cis-trans*-Isomerie auftritt. Zur Synthese von 2.3-Dimethyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-fluoren (VI) gingen wir vom Hexahydrosäure-chlorid und Aluminiumchlorid aus. Das Keton destillierte bei 157—159°/6 mm als hellgelbes Öl, ein Teil des Öls krystallisierte nach längerem Aufbewahren. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

1) 2-Phenyl-4.5-dimethyl- Δ^4 -tetrahydro-benzaldehyd (III).

2.3-Dimethyl-butadien wurde mit frisch destilliertem Zimtaldehyd zu gleichen Teilen 5 Stdn. im Einschlußrohr auf etwa 200° erhitzt. Bei der Destillation des Reaktionsprodukts im Vakuum erhielten wir den Aldehyd als farbloses Öl; Sdp._{3.5} 171—173°. Ausbeute 55% d. Th.

$D_4^{15} = 1.0400$; $n_D^{15} = 1.54843$. $C_{15}H_{18}O$ (\bar{M} 4): MR Ber. 65.21. Gef. 65.29.

2.6, 2.9 mg Sbst.: in 29.9, 33.0 mg Campher: $\Delta = 15^\circ, 17^\circ$, Mol.-Gew. ber. 214, gef. 232, 207.

Phenylhydrazon: Das aus Alkohol umkrystallisierte Phenylhydrazon schmolz bei 131—132°.

0.1016 g Sbst.: 0.3103 g CO_2 , 0.0748 g H_2O .

$C_{21}H_{24}N_2$ (304). Ber. C 82.9, H 7.9. Gef. C 83.3, H 8.24.

2) 2-Phenyl-4.5-dimethyl- Δ^4 -tetrahydro-benzoesäure (IV).

2 g Tetrahydro-aldehyd in 250 ccm Alkohol wurden mit 3.5 g Silbernitrat auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit einer gesättigten wäßr. Lösung von 6 g Bariumhydroxyd versetzt und weiter erwärmt. Die saure Fraktion des Reaktionsprodukts wurde aus 60-proz. Essigsäure umkrystallisiert; sie schmolz bei 159—160°. Aus 11 g Aldehyd gewannen wir nur 2 g Säure. Die Oxydation des Aldehyds mit Silberoxyd gab auch schlechte Ausbeuten.

0.1031 g Sbst.: 0.2948 g CO_2 , 0.0725 g H_2O .

$C_{15}H_{18}O_2$. Ber. C 78.3, H 7.8. Gef. C 78.0, H 7.87.

⁷⁾ H. Stobbe, B. **52**, 670 [1919]; L. F. Fieser u. M. Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 1679 [1935].

3) 2-Phenyl-4.5-dimethyl- Δ^4 -tetrahydro-benzoesäure-äthylester.

4 g 2.3-Dimethyl-butadien und 6 g Zimtsäure-äthylester wurden im Einschlußrohr 10 Stdn. auf 180° erhitzt. Bei der Destillation des Reaktionsgemisches im Vakuum erhielten wir den neuen Säure-ester als farbloses Öl vom Sdp._{1.5} 133—143°. Die Ausbeute (4.75 g) betrug etwa 55% d. Th. Bei 5-stdg. Erhitzen der beiden Komponenten auf 200° betrug die Ausbeute an Ester 20—30%; bei 8-stdg. auf 220° entstand nur noch polymerisiertes Produkt. Nach Verseifung des Esters (3 g) mit alkohol. Natriumäthylat-Lösung und mehrmaligem Umlösen aus 50-proz. Essigsäure schmolz die Carbonsäure IV bei 159—160° (1.7 g).

4) 2-Phenyl-4.5-dimethyl- Δ^4 -tetrahydro-benzoesäure (IV).

8 g 2.3-Dimethyl-butadien, 10 g Zimtsäure und 15 ccm Xylol wurden im Einschlußrohr 10 Stdn. auf 180° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Äther aufgenommen, die sauren Anteile mit 5-proz. Kalilauge ausgeschüttelt und die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, wobei die Carbonsäure ausfiel, die sich nach längerem Stehenlassen in Krystalle umwandelte. Die Ausbeute betrug etwa 15 g vom Schmp. 148—153°. Nach 5-maliger Krystallisation aus 50-proz. Essigsäure blieben 10.25 g vom Schmp. 159—160°. Die Ausbeute betrug 56% d. Th. Ausbeuten unter anderen Bedingungen: 14 Stdn. auf 170° erhitzt: 74% (max. Ausbeute), 10 Stdn. auf 140°: 48%, 5 Stdn. auf 240°: 24% d. Th.

5) 2-Phenyl-4.5-dimethyl-hexahydro-benzoesäure (V).

2 g Tetrahydrosäure wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und in Gegenwart von 0.3 g Platinoxid katalytisch hydriert. Nach 1½ Stdn. waren 2 Atome Wasserstoff aufgenommen. Der von Katalysator und Alkohol befreite ölige Rückstand verwandelte sich im Vakuumexsiccator in Krystalle. Die rohen Krystalle wurden in möglichst wenig Eisessig warm gelöst, die Lösung tropfenweise mit Wasser versetzt und stehen gelassen. Durch 6-malige Wiederholung derselben Operation erhielten wir einheitliche Krystalle vom Schmp. 128—129°. Ausbeute 0.5 g.

3.815 mg Sbst.: 10.87 mg CO₂, 3.118 mg H₂O.

C₁₆H₂₀O₂. Ber. C 77.58, H 8.68. Gef. C 77.71, H 9.14.

6) 2-Phenyl-4.5-dimethyl-hexahydro-benzoesäure-chlorid.

Das Säurechlorid wurde aus roher Hexahydrosäure und Thionylchlorid dargestellt. Sdp.₈ 163—164°. Ausbeute 82% d. Th.

Säure-anilid: Die rohen Krystalle schmolzen sehr unscharf bei 141—147°. Sie wurden zuerst aus Petroläther, dann aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 146—149°.

5.53, 6.64 mg Sbst.: 0.224 (13.5°, 760 mm), 0.246 (12°, 760 mm) ccm N₂.

C₂₁H₂₆ON. Ber. N 4.56. Gef. N 4.85, 4.59.

7) 2.3-Dimethyl-1.2.3.4.10.11-hexahydro-fluorenon (VI).

4.6 g Säurechlorid wurden in 45 ccm frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Ausschluß von Feuchtigkeit 3.6 g Aluminiumchlorid portionsweise zugefügt; anfangs wurde das Reaktionsgemisch mit Eiswasser gekühlt und am nächsten Tage 5 Stdn. auf dem Wasserbade (50°)

erwärmt. Schließlich wurde das Reaktionsprodukt mit Eiswasser zersetzt und das Gemisch von Schwefelkohlenstoff und wäbr. Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, wobei Schwefelkohlenstoff abdestillierte; aus dem wäbr. Rückstand schied sich ein Öl ab, das mit Äther extrahiert wurde. Die ätherische Lösung wurde mehrmals mit Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen, der Äther nach Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat verdampft und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Das Keton ging unter 6 mm bei 157—159° als hellgelbes Öl über. Ausbeute 60—65% d. Th. Aus dem Öl schieden sich nach längerem Aufbewahren Krystalle aus.

Oxim: Aus 3 g Keton erhielten wir nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol 0.45 g Oxim vom Schmp. 147—151°.

3.496 mg Sbst. (im Vakuum bei 100° über P_2O_5 getrocknet): 10.175 mg CO_2 , 2.627 mg H_2O . — 6.59, 6.33 mg Sbst.: 0.333 (12°, 760 mm), 0.314 (12.5°, 751 mm) ccm N_2 .

$C_{15}H_{19}ON$. Ber. C 78.6, H 8.3, N 6.1.

Gef. „ 78.33, H 8.41, „ 5.97, 5.87.

Semicarbazon: Nach zweimaliger Umkrystallisation aus Alkohol schmolz es bei 211—217°.

387. C. Mannich und H. Davidsen: Über einfache Enamine mit tertiär gebundenem Stickstoff.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 18. August 1936.)

Substanzen, welche das System $R.CH:CR.NR_2$ (R = Wasserstoff oder Alkyl) enthalten, sind wenig bekannt; sie werden nach einem Vorschlage von Wittig¹⁾ als Enamine bezeichnet. Die beschriebenen Verbindungen²⁾ dieser Art sind meistens kompliziert gebaut, ihre Enamin-Natur nicht immer zweifellos. Wir beschreiben hier einige einfache Vertreter dieser Klasse; der Stickstoff ist in ihnen tertiär gebunden, daher sind sie sicher Enamine und nicht Aldimine oder Ketimine.

Wenn man einen Aldehyd bei Gegenwart von festem Kaliumcarbonat mit einem sekundären Amin zusammenbringt, so erhält man leicht unter Wasseraustritt Diamine, in welchen beide Aminreste an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind. Aus Butyraldehyd und Piperidin entsteht 1.1-Bis-piperidino-butan (I). Diese Kondensationsprodukte sind, wenn der verwendete Aldehyd benachbart zur Aldehydgruppe mindestens ein Wasserstoffatom besitzt, im allgemeinen nicht unzersetzt destillierbar. Erhitzt man sie bei passend gewähltem verminderten Druck, so wird ein Mol. Amin abgespalten und es destilliert eine ungesättigte Base, ein Enamin. Das 1.1-Bis-piperidino-butan (I) zerfällt demgemäß in Piperidin¹ und 1-Piperidino-buten-(1) (II):



¹⁾ B. 60, 1088 Anm. [1927].

²⁾ vergl. z. B. Claisen, A. 281, 355 [1894]; Eckstein, B. 25, 2029 [1892]; Eibner, B. 27, 1299 [1894]; A. 318, 58 [1901]; v. Auwers, B. 63, 1072 [1930]; B. 64, 2748 [1931]; Wegler u. Ruzicka, B. 68, 1059 [1935].