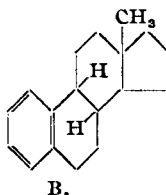
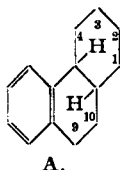


66. Georg Blumenfeld: Synthetische Studien in der Phenanthrenreihe.

(Aus Berlin eingegangen am 20. Februar 1941.)

Durch Arbeiten von Cook¹⁾ und Mitarbeitern sind die beiden stereoisomeren unsymmetrischen Oktahydrophenanthrone bekanntgeworden. Die Cooksche Synthese geht vom 2-Phenyl-cyclohexanon aus, das, nach Reformatzky, mit Bromessigester und Zink 2-Phenyl-cyclohexanol-(1)-essigsäure-(1) liefert. Durch Wasserabspaltung und Hydrierung entsteht ganz überwiegend die *cis*-Form der 2-Phenyl-cyclohexylessigsäure; die *trans*-Form der gleichen Säure wurde nebenbei in ganz geringer Menge erhalten. Beim Auflösen in konz. Schwefelsäure entstand aus der *cis*-Säure das ölige *cis*-Oktahydrophenanthron, während aus der *trans*-Säure das krystalline *trans*-Oktahydrophenanthron, Schmp. 96°, entstand. Die Konfigurations-Bestimmung erfolgte durch Anwendung einer durch von Auwers aufgestellten Gesetzmäßigkeit, nach der die *cis*-Formen größere Dichten, größere Brechungsindices, aber kleinere Molekular-Refraktionen als die *trans*-Formen besitzen. Die Messungen wurden an den aus den Ketonen erhaltenen Oktahydrophenanthrenen ausgeführt. Es wurde auch ein Ansatz zum chemischen Konfigurationsbeweis gemacht, der sich aber nur auf die *cis*-Form erstreckte, da die *trans*-Form nur in ganz geringer Menge zur Verfügung stand.

Im Rahmen von Untersuchungen über Derivate des partiell hydrierten Phenanthrens konnte eine Synthese ausgearbeitet werden, die ausschließlich zur *trans*-Form des 9-Oxo-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydro-phenanthrens (A) führte. Dieses Ergebnis ist insofern von Interesse, als nach Arbeiten von Inhoffen²⁾ gerade das *trans*-Oktahydrophenanthren im Gerüst des Oestrans (B) enthalten ist.



Zunächst wurde versucht, Zimtaldehyd an Butadien zu Aldehyd I anzulagern, um dann durch Hydrierung, Kettenverlängerung und Ringschluß zu einem Phenanthren-Derivat zu gelangen.

Die Diensynthese kam jedoch nicht zustande, obwohl Zimtaldehyd mit 1-3- sowie mit 2-3-Dimethyl-butadien reagiert, wenn auch erst bei 200°. Die Reaktionsträgheit von Zimtaldehyd wird darauf zurückzuführen sein, daß hier die *trans*-Form vorliegt. Es ist in Aussicht genommen worden, die schwer zugängliche und voraussichtlich reaktionsfähigere *cis*-Form³⁾ der Umsetzung zu unterwerfen.

Eine andere Möglichkeit bestand darin, anstatt Butadien ein Dimethyl-butadien zu verwenden. Um aber zu einem nicht methylierten Phenanthren-Derivat zu gelangen und damit einen Vergleich mit schon bekannten Produkten

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **1936**, 71; **1939**, 168.

²⁾ Angew. Chem. **53**, 474 [1940].

³⁾ C. **1930** I, 1468.

zu ermöglichen, wurde als Ausgangsmaterial 2-Phenyl- Δ^3 -tetrahydrobenzaldehyd (II) verwendet, der nach Lehmann und Paasche⁴⁾ durch Diensynthese aus Phenylbutadien und Acrolein entsteht.

Für das Phenylbutadien konnte eine neue Darstellung aus Phenylmagnesiumbromid und Crotonaldehyd ausgearbeitet werden:

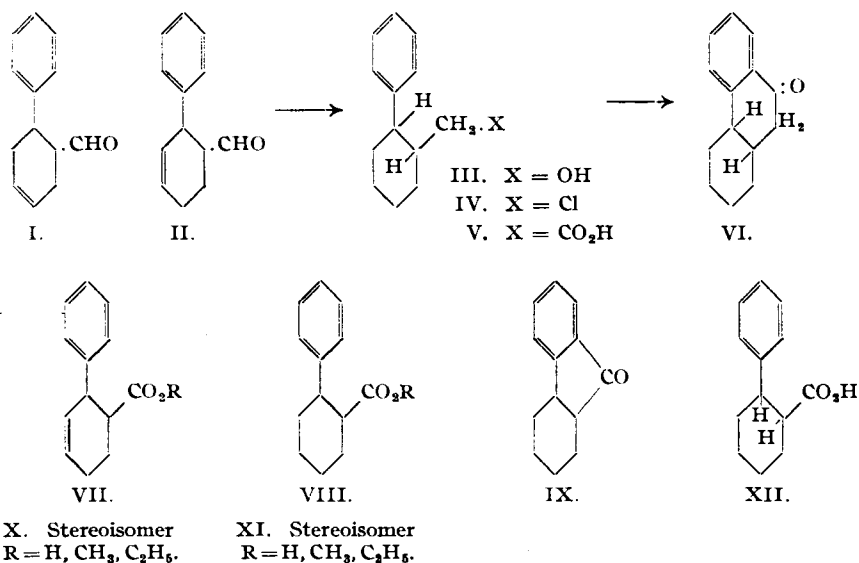
Wird nämlich das Magnesiumbromid des Phenylcrotylalkohols in 30-proz. Schwefelsäure eingetragen, so entsteht unter Wasserabspaltung und Verschiebung der Doppelbindung Phenylbutadien.

Die Diensynthese mit Acrolein wurde nicht, wie Lehmann und Paasche angeben, im Einschlußrohr bei 100° ausgeführt, sondern am Rückflußkühler in Benzol-Lösung, was eine Verbesserung der Ausbeute von 40 auf 69% zur Folge hatte.

Aldehyd II wurde mit Malonsäure in Pyridin kondensiert, wobei 2-Phenyl- Δ^3 -tetrahydrozimtsäure, Schmp. 107°, entstand. Zum Ester der gleichen Säure (Sdp.₁₃ des Esters 192°) führte die Umsetzung von Aldehyd II mit Essigester und Natrium. Daneben entstand ein Ester Sdp.₁₃ 182°, der mit dem erstgenannten stereoisomer war, dessen Verseifung aber zur gleichen Säure, Schmp. 107°, führte. Demnach hatte alkoholische Kalilauge umlagernd gewirkt.

Die Reduktion von Aldehyd II mit Aluminiumisopropylat führte, wie erwartet, zum 2-Phenyl- Δ^3 -tetrahydrobenzylalkohol.

Die katalytische Hydrierung von Aldehyd II mit Raney-Nickel ergab 2-Phenyl-hexahydrobenzylalkohol (III).



Mittels Phosphorpentachlorids wurde aus dem Alkohol III 2-Phenyl-hexahydrobenzylchlorid (IV) dargestellt, das, mit Magnesium und mit Kohlendioxyd umgesetzt, zu 2-Phenyl-cyclohexylessigsäure (V), Schmp. 112°, führte. Durch Cyclisierung mit konzentrierter Schwefelsäure entstand daraus das

⁴⁾ B. 68, 1146 [1935].

trans-Oktahydrophenanthron (VI), Schmp. 96°, das, nach Analyse und Schmelzpunkt mit dem von Cook als Nebenprodukt erhaltenen Keton identisch ist. Jedoch gelangte Cook zum gleichen Keton über eine bei 84° schmelzende Säure.

In Anbetracht dessen, daß die Cooksche Säure, Schmp. 84°, in geringer Menge neben viel *cis*-Säure, Schmp. 169°, entsteht, erscheint es durchaus möglich, daß Säure, Schmp. 84°, nicht einheitlich ist, sondern ein eutektisches Gemisch zwischen *cis*-Säure, Schmp. 169°, und *trans*-Säure, Schmp. 112°, darstellt.

Abgesehen davon, daß die neue Synthese die interessante *trans*-Form des Oktahydrophenanthrens relativ leicht zugänglich macht, bietet sie auch die Möglichkeit einer Konfigurations-Bestimmung auf chemischem Wege, was eine wertvolle Bestätigung der auf physikalischem Wege erhaltenen Ergebnisse wäre.

Da Keton VI genetisch mit Aldehyd II zusammenhängt und im Verlauf der Synthese keine Substitution an den Kohlenstoffatomen 1 und 2, d. h. an den Isomeriezentren durchgeführt wurde und somit Waldensche Umkehrung ausgeschlossen war, ist es zulässig, von der Konfiguration des Aldehyds II auf die Konfiguration des Ketons V zu schließen. Die Konfigurations-Bestimmung von Aldehyd II ist nur insofern mit einiger Unsicherheit verbunden, als es sich hier um eine umlagerungsfähige Form handelt (Carbonyl und Wasserstoffatom am Isomeriezentrum). Es ist denkbar, daß eine Umlagerung schon während der Vakuumdestillation des Aldehyds II eintritt. Durch Oxydation von II entsteht nach Lehmann und Paasche eine Säure vom Schmp. 105°. Die gleiche Säure konnte durch Diensynthese von Phenylbutadien mit Acrylsäureester und anschließender Verseifung erhalten werden.

Wie schon Lehmann und Paasche feststellten, entsteht aus Phenylbutadien und Acrylsäure eine von X verschiedene Säure VII. Daraus schlossen Lehmann und Paasche auf Stellungsisomerie und hielten Säure VII für 3-Phenyl- Δ^4 -tetrahydrobenzoesäure. Cook⁵⁾ wies demgegenüber darauf hin, daß die Verschiedenheit zwischen X und VII ebenso gut auf Stereoisomerie beruhen kann.

Durch Hydrierung von VII konnte die entsprechende gesättigte Säure VIII erhalten werden, die sowohl mit Schwefelsäure als auch durch Friedel-Craftssche Reaktion des Chlorids ein Hexahydrofluorenon IX lieferte. Dieses Ergebnis beweist mit Sicherheit, daß in VIII eine *ortho*-Phenyl-hexahydrobenzoesäure vorlag und nicht, wie Lehmann und Paasche annehmen, eine *meta*-Phenyl-hexahydrobenzoesäure.

Demnach verlaufen die Diensynthesen zwischen Phenylbutadien und Acrylsäure-Derivaten stets unter Bildung von 2-Phenyl- Δ^3 -tetrahydrobenzoesäure-Derivaten.

Um zu entscheiden, welcher von beiden Säuren X und VII die *cis*- und welcher die *trans*-Form zukommt, wird beabsichtigt, beide Säuren in hydrierter Form (XI u. VIII) mit der gleichfalls hydrierten Säure aus *cis*-Zimtsäure und Butadien zu vergleichen (XII). Diese Säure, die bis jetzt noch nicht bekannt ist, dürfte die *cis*-Form XII darstellen. Nach den bisherigen Erfahrungen überträgt sich die Konfiguration der Äthylenkomponente bei Diensynthesen auf das entstehende Cyclohexen-Derivat.

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 1936, 70.

Zusammenfassung.

1. Es wurde ein neuer Weg zu 9-Oxo-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydrophenanthren gefunden, der im Gegensatz zur Cookschen Synthese zur *trans*-Form des Ketons führt.
2. Das dafür erforderliche Phenylbutadien wurde nach einem neuen Verfahren aus Phenylmagnesiumbromid und Crotonaldehyd synthetisiert.
3. Es wurde der Beweis erbracht, daß sich Acrylsäure an Phenylbutadien zu einer *ortho*-Tetrahydro-diphenylcarbonsäure anlagert.
4. Die gleiche Säure (Schmp. 103°), die durch Oxydation von Aldehyd II in schlechter Ausbeute entsteht, konnte durch Verseifung des Adduktes aus Acrylsäureester und Phenylbutadien erhalten werden. Somit sind die beiden stereoisomeren 2-Phenyl- Δ^3 -tetrahydrobenzoesäuren leicht zugänglich geworden.

An dieser Stelle möchte ich dem Kommissarischen Leiter des Technisch-chemischen Instituts der Technischen Hochschule Berlin, Hrn. Dr. Ing. habil. Helberger, meinen Dank dafür aussprechen, daß er mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht hat.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Phenylbutadien aus Phenylmagnesiumbromid und Crotonaldehyd.

Grignard-Reagens aus 60 g Magnesium, 314 ccm Brombenzol und 1 l Äther wurde auf 0° abgekühlt und mit einer Lösung von 204 g Crotonaldehyd in 625 ccm Äther im Laufe von etwa 2 Stdn. unter heftigem Rühren versetzt. Es wurde noch 4 Stdn. gerührt. Dann wurde das Gemisch unter häufigem Schütteln ohne Kühlung zu 5 kg 30-proz. Schwefelsäure gegeben und das Ganze nach Zusatz von etwas Hydrochinon über Nacht stehengelassen. Am nächsten Tag wurde die Schwefelsäure abgelassen und die äther. Lösung einige Male mit Wasser gut durchgeschüttelt. Der Äther wurde auf dem Wasserbad abgedampft. Der Rückstand wurde noch 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad stehengelassen, wobei sich noch reichlich Wasser abschied. Das Wasser wurde im Scheidetrichter abgetrennt, das Öl durch ein benzolflechtes Filter gegossen, mit etwas Hydrochinon versetzt und im Vak. destilliert, wobei noch etwas Wasser abgespalten wurde. Das Destillat wurde abermals durch ein benzolflechtes Filter gegossen und nochmals destilliert, wobei das Phenylbutadien zwischen 90 und 100° (13 mm) überging. Bei jeder Destillation wurde zum Phenylbutadien etwas Hydrochinon zugegeben, was die Polymerisation bedeutend herabsetzte. Ausb. 39% der Theorie.

2-Phenyl- Δ^3 -tetrahydrobenzaldehyd⁶⁾ aus Phenylbutadien und Acrolein.

120 g Phenylbutadien (kleiner Überschuß) wurden mit 50 g stabilisiertem Acrolein und 150 ccm Benzol mit etwas Hydrochinon so lange auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt, bis die Dampftemperatur des Reaktionsgemisches den Siedepunkt des Benzols nahezu erreicht hatte, was nach etwa 6 Stdn. der Fall war. Das Reaktionsprodukt ging bei 150°/12 mm über. Ausb. 114 g = 69% d. Th., bezogen auf Acrolein.

2-Phenyl- Δ^3 -tetrahydrozimtsäure aus Phenyltetrahydrobenzaldehyd und Malonsäure.

18.6 g Aldehyd (0.1 Mol) wurden mit 10.4 g Malonsäure (0.1 Mol) in 100 ccm Pyridin mit 10 ccm Piperidin so lange am Rückflußkühler gekocht,

⁶⁾ Lehmann u. Paasche, B. 68, 1146 [1935].

bis kein CO_2 mehr entwich (etwa 2 Stdn.), in Wasser gegossen, mit Salzsäure kongosauer gemacht, ausgeäthert, der Äther mit Wasser- und Soda-Lösung durchgeschüttelt, die Soda-Lösung angesäuert, ausgeäthert, gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurden 9.1 g (40% d. Th.) Säure erhalten, welche aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisierte, Schmp. 107° .

5.266 mg Sbst.: 15.140 mg CO_2 , 3.31 mg H_2O . 0.004 mg Rückstand.
 $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 79.0, H 7.02. Gef. C 78.5, H 7.04.

2-Phenyl- Δ^3 -tetrahydrozimtsäureester aus Aldehyd II, Essigester und Natrium.

18.6 g Tetrahydrodiphenylaldehyd II wurden in 100 ccm Essigester (etwa 1 Mol) gelöst und mit 50 ccm trockenem Äther versetzt.

Nun wurden nach und nach ohne Kühlung 2.3 g Natrium (0.1 Mol) in plattgedrückten Stücken eingetragen. Das Natrium ging langsam in Lösung unter Wasserstoffentwicklung und Abscheidung eines gallertartigen Niederschlags.

Als das Natrium in Lösung gegangen war, wozu unter häufigem Schütteln etwa 3 Stdn. erforderlich waren, wurde das Gemisch mit der doppelten ber. Menge Eisessig allmählich versetzt, wobei nach Zugabe der ersten Kubikzentimeter das ganze Reaktionsgemisch gallertartig erstarrte. Nach weiterer Zugabe löst sich die Gallerte auf, und es fiel ein pulveriger Niederschlag von Natriumacetat aus.

Das Reaktionsgemisch wurde auf Wasser gegossen, mehrmals nachgespült, mit Natriumsulfat getrocknet, Äther und Essigester abgedampft und im Vak. destilliert. Die Substanz ging nach einem kleinen Vorlauf von $180\text{--}190^\circ/12\text{ mm}$ über. Rohausb. 16.6 g. Durch mehrmalige Wiederholung der Destillation gelang es, 2 Fraktionen zu fassen. Ein Teil ging bei $182^\circ/13\text{ mm}$, der andere bei $192^\circ/13\text{ mm}$ über.

Aus dem höhersiedenden Ester wurde das Hydrazid dargestellt durch Kochen mit überschüssigem Hydrazinhydrat in Alkohol auf dem Dampfbad. Farblose Nadeln aus Alkohol, Schmp. 180° .

5.180 mg Sbst.: 14.010 mg CO_2 , 3.31 mg H_2O . — 2.77 mg Sbst.: 0.284 ccm N_2 .
 $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ON}_2$. Ber. C 74.4, H 7.44, N 12.0. Gef. C 73.81, H 7.5, N 11.7.

Durch Verseifung des bei $192^\circ/13\text{ mm}$ siedenden Esters wurde eine Säure erhalten, welche mit dem Produkt aus Malonsäure und Tetrahydrodiphenylaldehyd identisch war.

Aus dem bei $182^\circ/13\text{ mm}$ siedenden Ester konnte kein krystallisiertes Hydrazid erhalten werden. Durch Verseifen mit alkohol. Kalilauge wurde die gleiche Säure wie aus dem hochsiedenden Ester erhalten. Anscheinend hatte die alkohol. Kalilauge umlagernd gewirkt.

2-Phenyl-hexahydrobenzylalkohol (III) durch Hydrierung von Aldehyd II.

Eingewogen wurden 1.9 g in 40 ccm Alkohol. Dauer der Hydrierung etwa 10 Stunden.

		Katalysator: Raney-Nickel.					
Zeit	9.5	9.30	10.0	11.0	12.0	15.0	18.0
Vol.	0	132	206	290	342	416	457

Dinitrobenzoat: Farblose Krystalle aus Alkohol. Schmp. 101°.

2.883 mg Sbst.: 0.185 ccm N₂ (22°, 765 mm).

Ber. N 7.35. Gef. N 7.48.

Hydrierung von Aldehyd II unter Druck.

93 g Aldehyd (0.5 Mol) wurden mit 100 ccm Alkohol vermischt und mit Raney-Nickel im Autoklaven bei 150 bis 160° hydriert. Anfangsdruck des Wasserstoffes: 100 atü. In 3 Stdn. war die berechnete Wasserstoffmenge verbraucht.

Die Lösung wurde vom Katalysator abfiltriert und nachdem der Alkohol verdampft war, im Vak. destilliert. Der 2-Phenyl- Δ^3 -tetrahydrobenzylalkohol (III) ging als viscose Flüssigkeit bei 162–166°/13 mm über. Ausb. 85 g (90% der Th.). n_D^{20} 1.5440.

2-Phenyl- Δ^3 -tetrahydrobenzylalkohol aus Aldehyd II durch Reduktion mit Aluminiumisopropylat.

18.6 g Aldehyd (0.1 Mol) wurden in 200 ccm Benzol mit 33 ccm einer 2-molaren Aluminiumisopropylat-Benzol-Lösung (100% Überschuß) auf dem Wasserbad erhitzt. Die Reaktion wurde in einem Rundkolben mit aufgesetzter Widmer-Spirale durchgeführt, wobei mit dem Aceton auch Benzol überdestillierte, welches ab und zu erneuert wurde.

Die Reaktion wurde abgebrochen, nachdem die Dampftemperatur den Siedepunkt des Benzols erreicht hatte. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde mit 30-proz. Natronlauge geschüttelt bis das zuerst ausfallende Aluminiumhydroxyd sich gelöst hatte. Dann wurde nochmals mit Wasser nachgewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Siedepunkt der Verbindung: 163°/12 mm. Gelbe, etwas zähflüssige Substanz von charakteristischem Geruch. Ausb. 15 g = 80% d. Theorie. n_D^{20} 1.5561.

5.345 mg Sbst.: 16.205 mg CO₂, 4.030 mg H₂O.

C₁₃H₁₆O. Ber. C 83.0, H 8.5. Gef. C 82.73, H 8.44.

2-Phenyl-hexahydrobenzylchlorid (IV) aus Alkohol III und Phosphorpentachlorid.

52 g PCl₅ wurden mit 100 ccm Chloroform überschichtet und unter ständigem Umschütteln mit einer Lösung von 40 g 2-Phenyl-hexahydrobenzylalkohol nach und nach versetzt. Die Reaktion setzte sofort ein, was an der Erwärmung des Gemisches und an der heftigen Chlorwasserstoff-Entwicklung zu erkennen war. Nachdem die Substanz zugegeben war, wurde noch 2 Stdn. auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Danach war alles Phosphorpentachlorid verschwunden, und die Chlorwasserstoff-Entwicklung hatte aufgehört.

Nachdem das Chloroform und das Phosphoroxychlorid abdestilliert waren, ging die Substanz zwischen 140° und 150° über. Durch Ausschütteln der äther. Lösung mit Natriumcarbonat-Lösung, Trocknen und mehrmalige Vakuumdestillation konnte die Verbindung vollkommen rein erhalten werden. Sdp.₁₃ 148°. Ausb. 31 g = 70% d. Theorie. n_D^{20} 1.5410.

2-Phenyl-hexahydrophenylessigsäure (V) aus Chlorid IV und CO₂ über die Grignard-Verbindung.

16.2 g von IV in 50 ccm Äther wurden mit 2.2 g Magnesium umgesetzt. Die Späne waren mit Jod angeätzt. Nachdem zum Gemisch einige Tropfen

Brombenzol hinzugefügt worden waren, setzte die Reaktion in der Kälte ein und wurde durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Nachdem nur noch wenig Magnesium-Späne übriggeblieben waren, wurde bei Siedehitze ein lebhafter CO_2 -Strom eingeleitet, wobei ein öliges Körper ausfiel.

Nach 2-stdg. Einleiten wurde auf Eis gegossen, mit Salzsäure versetzt, der Äther mit Soda-Lösung ausgeschüttelt, die Soda-Lösung mit Äther nachgespült. Nachdem der Ätherrest auf dem Dampfbad verjagt war, wurde die Soda-Lösung mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Es fiel ein öliges Niederschlag, der sofort krystallinisch erstarrte, aus. Die Substanz wurde abgesaugt, gewaschen, abgepreßt und im Vakuumexsiccator über CaCl_2 getrocknet. Farblose Nadeln aus wäßrigem Alkohol, Schmp. 112° .

4.997 mg Sbst.: 14.090 mg CO_2 , 3.690 mg H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 77.0, H 8.26. Gef. C 77.1, H 8.28.

9-Oxo-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydro-phenanthren (VI) aus Säure V.

2 g der Säure V wurden mit 10 ccm reiner konz. Schwefelsäure 5 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Es trat Lösung unter Dunkelfärbung ein. Nun wurde abgekühlt und auf Eis gegossen, wobei ein fester Körper ausfiel. Es wurde ausgeäthert, der Äther mit Wasser nachgewaschen und mit Soda-Lösung durchgeschüttelt.

Beim Ansäuern der Soda-Lösung entstand nur eine ganz schwache Trübung. Die äther. Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. Der Rückstand erstarrte sofort. Eine Probe wurde aus Methanol umkrystallisiert und über Nacht im Vakuumexsiccator über CaCl_2 getrocknet. Schmp. 96° .

5.323 mg Sbst.: 16.385 mg CO_2 , 3.830 mg H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 84.0, H 8.0. Gef. C 84.0, H 8.05.

2-Phenyl- Δ^3 -tetrahydrobenzoesäure (VII) aus Phenylbutadien und Acrylsäure.

42 g Phenylbutadien, 30 g Acrylsäure und 150 ccm Toluol wurden mit etwas Hydrochinon 12 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Acrylsäure war kupferhaltig. Die Säure wurde wie üblich mit Alkali ausgeschüttelt, die alkalische Lösung angesäuert und ausgeäthert. Die feuchte äther. Lösung wurde mit überschüssiger Diazomethan-Lösung allmählich versetzt. Nachdem die Stickstoff-Entwicklung aufgehört hatte, wurde das überschüssige Diazomethan durch einige Tropfen Eisessig umgesetzt, worauf in üblicher Weise aufgearbeitet wurde. Der Methylester destillierte bei $162^\circ/14$ mm als farblose Flüssigkeit. Ausb. 40 g = 57% d. Theorie.

Die durch Verseifung entstandene Säure war identisch mit der aus Phenylbutadien und Acrylsäure durch Erhitzen im Wasserbade gewonnenen. Schmp. 122° .

Versuch, Säure VII als Natriumsalz in wäßriger Lösung zu hydrieren.

Diese Hydrierung verlief außerordentlich langsam und wurde deshalb vorzeitig abgebrochen. Statt dessen wurde der entsprechende Methylester hydriert.

Hydrierung von Methylester VII in Methanol mit Raney-Nickel zu Ester VIII.

Angesetzt wurden 4.32 g (0.02 Mol) in Methanol (30 ccm).

Zeit	10.10	10.30	11.00	12.00	13.00	14.00	18.00
Vol.	16	100	220	346	430	470	507

Der Katalysator wurde abfiltriert, Methanol abdestilliert und der hydrierte Ester gleich verseift (mit 30-proz. wäßrig-alkohol. Kalilauge).

Ringschluß von Säure VIII zum Hexahydrofluorenon (IX). a) Mit Schwefelsäure, b) Mit Aluminiumchlorid.

a) 1 g der so erhaltenen Säure VIII wurde mit 10 ccm konz. Schwefelsäure einige Sekunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei Dunkelfärbung eintrat. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch auf Eis gegossen, die ölige Fällung ausgeäthert, mit Soda-Lösung durchgeschüttelt und die Soda-Lösung angesäuert. Es entstand kein Niederschlag. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterblieben 0.5 g eines Stoffes, der ein Semicarbazon lieferte. Schmp. 204°.

5.006 mg Stbst. (Semicarbazon): 12.645 mg CO₂, 3.140 mg H₂O. — 2.973 mg Stbst.: 0.445 ccm N₂ (23.5°, 763 mm).

C₁₄H₁₇ON₃. Ber. C 69.20, H 7.00, N 7.28. Gef. C 69.18, H 7.05, N 7.28.

b) Aus 1 g der Säure wurde durch 1-stdg. Kochen auf dem Wasserbad mit 10 ccm Thionylchlorid das Säurechlorid dargestellt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde im Vak. abdestilliert. Das zurückgebliebene Säurechlorid krystallisierte sofort. 1 g des Chlorids wurde in 25 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und tropfenweise zu 0.7 g feingepulvertem, mit 25 ccm CS₂ überschichtetem Aluminiumchlorid gegeben. Die Reaktion setzte sofort ein und äußertesich in Dunkelfärbung des Reaktionsgemisches und Entwicklung von Chlorwasserstoff. Nach 1 Stde. wurde noch kurz bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung auf dem Wasserbad erhitzt.

Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 1 g eines Ketons, das bald krystallisiert erstarrte. Semicarbazon: Schmp. 204°, identisch mit vorigem.

2-Phenyl-Δ³-tetrahydrobenzoesäure-äthylester (X) aus Phenylbutadien und Acrylsäureester. Verseifung zur Säure.

26 g Phenylbutadien wurden mit 20 g Acrylsäureäthylester (20% Überschuß) 12 Stdn. auf 100° erwärmt. Es entstand ein Ester, der bei 155—160°/15 mm überdestillierte. n_D²⁰ 1.5273. Ausb. 35 g (83% der Th.). Durch Verseifung des Esters wurde eine Säure erhalten, welche aus Ligroin in farblosen Drusen, Schmp. 100—101°, krystallisierte und mit der nach Lehmann u. Paasche durch Oxydation des Aldehyds II erhaltenen Säure keine Erniedrigung gab.

2-Phenyl-hexahydrobenzoesäureester XI durch Hydrierung von Ester X.

2.2 g (0.01 Mol) in 30 ccm Alkohol.

Zeit	9.00	9.15	9.30	10.00	11.00	12.00	14.00	16.45
Vol.	7	65	94	120	159	192	239	275

1 g des erhaltenen hydrierten Esters wurde mit wäßr. alkohol. Kalilauge verseift. Es entstand eine Säure, welche, aus Petroläther umkrystallisiert, bei 110° schmolz. Diese Säure ist wahrscheinlich identisch mit der von Cook⁷⁾ beschrieben.

⁷⁾ C. 1936 I, 3832.