

39. Sankichi Takei, Minoru Nakajima und Ichiro Tomida: Über die Oxydation der Polychlorcyclohexene

[Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Universität Kyoto]

(Eingegangen am 20. September 1955)

Diese Abhandlung ist meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. K. Freudenberg, zu seinem 70. Geburtstage gewidmet. S. Takei.

Durch energische Oxydation von Tetra- und Pentachlorcyclohexenen werden außer 2.3.4.5-Tetrachlor-hexandisäure und α, α' -Dichlormuconsäure noch 1.2-Oxido-3.4.5.6-tetrachlor-cyclohexan sowie 2.3.4.5.6-Pentachlor-cyclohexanol-(1) gewonnen. Aus 1.2-Oxido-3.4.5.6-tetrachlor-cyclohexan entsteht durch Hydrolyse 3.4.5.6-Tetrachlor-cyclohexandiol-(1.2). Die drei letzteren Stoffe sind in der Literatur noch nicht bekannt. Die Konstellationen (engl. conformation) und die Konfigurationen dieser Substanzen werden diskutiert.

Wie bekannt, sind Polychlorcyclohexene aus Polychlorcyclohexanen durch Abspaltung von 1 Mol. Chlorwasserstoff^{1, 2, 3}), aus Benzol, Mono- sowie Dichlorbenzol durch partielle Chlorierung^{4, 5, 6}) oder aus Polyheterohalocyclohexanen durch partielle Halogenabspaltung^{7, 8}) gewonnen worden. In Tafel 1 ist eine Übersicht über diese Polychlorcyclohexene sowie ihre bekannten Konstellationen gegeben.

Aus diesen mehrfach chlorierten Cyclohexenen sollen bei der oxydativen Spaltung die 2.3.4.5-Tetrachlor-hexandisäuren (Tetrachloradipinsäuren) gewonnen werden; die Konfigurationen dieser tetrachlorierten Hexandisäuren müssen mit den Konstellationen der Ausgangsstoffe in einem bestimmten Zusammenhang stehen. So muß z.B. aus Gruppe 1 in Tafel 1 Disäure-I (I) in Tafel 2 entstehen. Tafel 2 bietet eine Übersicht über die Konfigurationen der möglichen 6 Tetrachlorhexandisäuren.

Neuerdings haben Kolka und Mitarbb.⁹) aus α -Tetrachlorcyclohexen (VII, Tafel 1, Gruppe 1) sowie aus γ -Pentachlorcyclohexen (VIII, Tafel 1, Gruppe 1) durch Permanganatoxydation dieselbe Disäure-I (Tafel 2, I) gewonnen und ihre Identität durch Vergleich der IR-Spektren sichergestellt; der Misch-Schmp. ist nicht eindeutig, weil sich die Disäure-I bei ihrem Schmelzpunkt (289°) zersetzt.

¹) M. Nakajima, T. Okubo u. Y. Katsumura, Botyu Kagaku 14, 10 [1949].

²) M. Nakajima, T. Okubo u. Y. Katsumura, Botyu Kagaku 15, 97 [1950].

³) M. Nakajima u. T. Oiwa, Botyu Kagaku 15, 114 [1950].

⁴) G. Calingaert, M. E. Griffing, E. R. Kerr, A. J. Kolka u. H. D. Orloff, J. Amer. chem. Soc. 73, 5224 [1951].

⁵) H. D. Orloff, A. J. Kolka, G. Calingaert, M. E. Griffing u. E. R. Kerr, J. Amer. chem. Soc. 75, 4243 [1953].

⁶) A. J. Kolka, H. D. Orloff u. M. E. Griffing, J. Amer. chem. Soc. 76, 1244 [1954].

⁷) R. Riemschneider, Mh. Chem. 83, 394 [1952].

⁸) R. Riemschneider, O. Mater u. P. Schmidt, Mh. Chem. 84, 1234 [1953].

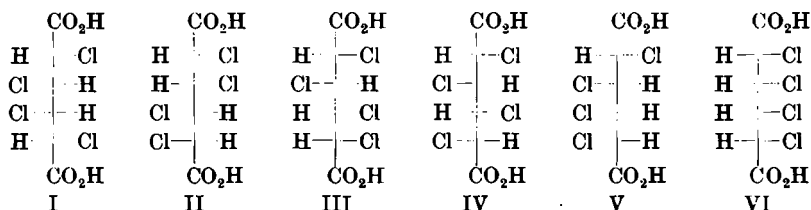
Tafel 1. Die Polychlorcyclohexene und ihre Konstellationen*)

Polychlorcyclohexene	Iso- mere	Schmp. od. Sdp. ^{5,6)}	Konstellationen	Gruppe	Lit.
3.4.5.6-Tetrachlor-cyclo- hexen-(1)	α	33.2–33.5°	$\overline{\text{H}}\text{H} \text{ a a e e}$	1	4)
	β	79.2–79.7°	$\overline{\text{H}}\text{H} \text{ a e e e a}$	2	5)
	γ	88.2–88.8°	$\overline{\text{H}}\text{H} \text{ e e e e a}$	3	5)
	δ	51.7–52.0°	$\overline{\text{H}}\text{H} \text{ e e e e e}$	4	5)
	ε	98.7–99.3°	$\overline{\text{H}}\text{H} \text{ e e e a e}$	5	5)
1.3.4.5.6-Pentachlor-cyclo- hexen-(1)	α	58.2–58.5°	—	—	6)
	β	70.5–71.3°	—	—	6)
	γ	Sdp. ₄ 115–116°	$\overline{\text{Cl}}\text{H} \text{ a a e e}$	1	1)
	δ	68.2–68.6°	$\overline{\text{Cl}}\text{H} \text{ e e e e e}$	4	1)
1.2.3.4.5.6-Hexachlor- cyclohexen-(1)	α	146.8–147.5°	$\overline{\text{Cl}}\overline{\text{Cl}} \text{ e e e e e}$	4	1)
	β	124.5–125.0°	$\overline{\text{Cl}}\overline{\text{Cl}} \text{ e a a e e}$	2	2)
	γ	101.0–101.6°	$\overline{\text{Cl}}\overline{\text{Cl}} \text{ e e e a a}$	1	2)
	δ	139.8–140.4°	—	—	6)

*) 1. Über die Darstellungsweise von Konstellationen der Polychlorcyclohexene gibt es schon einige Vorschläge. Orloff und Mitarbb.⁵⁾ setzen für α -Tetrachlorcyclohexen einfach a a e e , für γ -Pentachlorcyclohexen e e e e a und für α -Hexachlorcyclohexen e e e e e e usw. R. Riemschneider⁶⁾ benützt für α -Tetrachlorcyclohexen $3\text{a}4\text{a}5\text{e}6\text{e}$, für γ -Pentachlorcyclohexen $1(\text{e})3\text{a}4\text{a}5\text{e}6\text{e}$ und für α -Hexachlorcyclohexen $1(\text{e})2(\text{e})3\text{e}4\text{e}5\text{e}6\text{e}$ usw. Mittels dieser beiden Schreibweisen ist es jedoch nicht möglich, den Unterschied zwischen dem chlorierten Cyclohexan und -hexen, besonders beim tetrachlorierten, klar zu erkennen. In unseren hier veröffentlichten Tafeln bezeichnen wir an eine Doppelbindung gebundenen Wasserstoff (H und H) mit $\overline{\text{H}}\text{H}$, Cl und H mit $\overline{\text{Cl}}\text{H}$ usw., weil unserer Auffassung nach das Zeichen e für die Konstellationsbezeichnung der an einer C=C-Doppelbindung sitzenden Atome nicht geeignet ist.

2. Hier sind nur Polychlorcyclohexene aufgenommen, die durch Oxydation Tetrachlorhexandisäure zu ergeben vermögen.

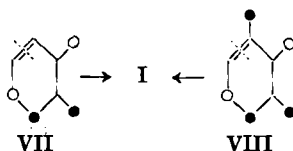
Tafel 2. Die Konfigurationen der möglichen 2.3.4.5-Tetrachlor-hexan-disäuren



Auch wir haben, wie die amerikanischen Forscher⁶⁾, durch Permanganat-oxydation von α -Tetrachlorcyclohexen (VII) und γ -Pentachlorcyclohexen (VIII) die Disäure-I vom Schmp. 269° (Zers.) erhalten. Von

⁶⁾ Österr. Chemiker-Ztg. 55, 102, 161 [1954]; Botyu Kagaku (Sci. Insect Control) 20, 31 [1955].

beiden Säuren konnten wir mit Diazomethan einen bei 187–187.5° scharf schmelzenden Dimethylester gewinnen und durch Misch-Schmp. die Identität der beiden Disäure-I-ester beweisen.

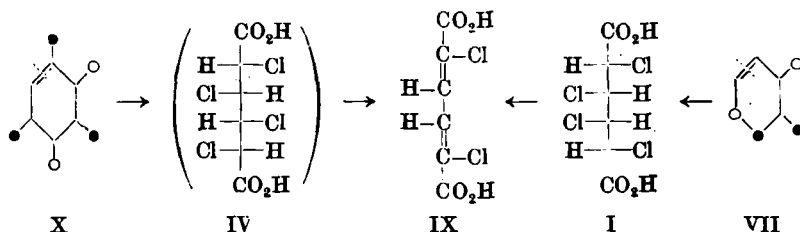


Vor kurzem haben W. Treibs und H. Walther¹⁰⁾ aus Adipinsäure durch Chlorierung eine Tetrachloradipinsäure (Dimethylester vom Schmp. 186°) erhalten, aber die Konfiguration dieser neuen Disäure ist noch nicht geklärt. Unserer Anschauung nach muß diese neue Tetrachloradipinsäure dieselbe Konfiguration wie unsere Disäure-I(I) besitzen.

Weiterhin haben wir δ -Pentachlorcyclohexen (X, Tafel 1, Gruppe 4) mit Permanganat oxydiert. Wir erwarteten, zur Disäure-IV (Tafel 2, IV) zu gelangen. Das δ -Pentachlorcyclohexen (X) erwies sich jedoch als sehr beständig gegenüber Permanganat; erst durch Chromsäureoxydation wurde statt der Disäure-IV (IV) die zweifach ungesättigte α,α' -Dichlormuconsäure (IX) vom Schmp. 282–285° (Zers.) (Dimethylester vom Schmp. 154–155°) gewonnen. Dieselbe Säure IX konnten wir auch leicht aus der Disäure-I mit alkohol. Kalilauge erhalten, wobei die Chlorwasserstoff-Abspaltung unter Waldenscher Umkehrung erfolgt und die gewonnene α,α' -Dichlormuconsäure *trans*, *trans*-Konfiguration besitzen mußte.

E. H. Farmer¹¹⁾ vermutet ebenfalls, daß sein aus Schleimsäure mit Phosphorpentachlorid dargestellter α,α' -Dichlormuconsäure-dimethylester (Schmp. 154–155°) auf Grund seiner Stabilität gegenüber Erhitzen und Amidbildung *trans,trans*-Konfiguration habe.

Interessanterweise erfolgt also bei der Chromsäureoxydation der Disäure-I(I) eine Chlorwasserstoff-Abspaltung in *trans*, wogegen keine Enthydrochlorierung durch einfaches Erhitzen möglich ist.

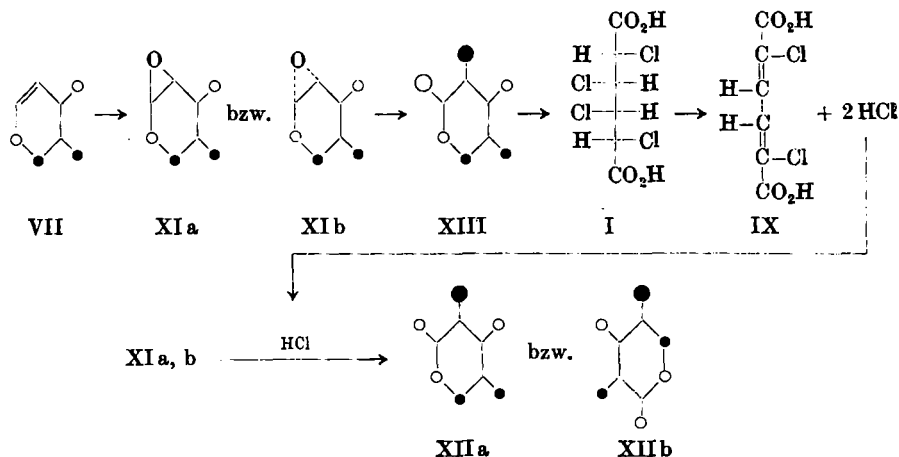


Hierauf haben wir α -Tetrachlorcyclohexen (VII, Tafel 1, Gruppe 1) mit Chromsäure analog der Oxydation des δ -Pentachlorcyclohexens (X, Tafel 1, Gruppe 4) behandelt. Hierbei wurden neben Disäure-I (I) und α,α' -Dichlor-

¹⁰⁾ Chem. Ber. 88, 396 [1955].

¹¹⁾ J. chem. Soc. [London] 128, 2531 [1923].

muconsäure (IX) noch zwei nicht bekannte Stoffe, nämlich 1.2-Oxido-3.4.5.6-tetrachlor-cyclohexan (XI, Schmp. 89.5–90.0°) und 2.3.4.5.6-Pentachlor-cyclohexanol-(1) (XII, Schmp. 122–123°), gewonnen. Bei dieser Reaktion mit chlorfreien Reagenzien entsteht also aus einem tetrachlorierten Cyclohexen ein pentachloriertes Cyclohexanol, was sich ohne weiteres verstehen läßt, da das 1.2-Oxido-3.4.5.6-tetrachlor-cyclohexan (XI) durch Salzsäurebehandlung leicht in das entsprechende Chlorhydrin, 2.3.4.5.6-Pentachlor-cyclohexanol-(1) (XII), überzuführen ist. Bei der Chromsäureoxydation stellt sich in diesem Falle der bei der Muconsäurebildung als Nebenprodukt entstandene Chlorwasserstoff zur Verfügung. Das Epoxyd (XI) liefert bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure 3.4.5.6-Tetrachlor-cyclohexandiol-(1.2) (XIII, Schmp. 137.5–138.0°) und durch Permanganatoxydation außer diesem Diol (XIII) noch Disäure-I (I).



Der Kohlenstoff der Sessel-Konfiguration wird als Sechseck dargestellt. Die Substituenten werden durch Kreise bezeichnet, und zwar: OH-Gruppe großer Kreis, Cl kleiner Kreis; H-Atome werden weggelassen. Die auf den Ecken des Sechsecks befindlichen Kreise bedeuten a-gebundene, die seitlich liegenden e-gebundene Substituenten (letztere durch Striche mit Sechseck verbunden). Substituenten, die sich oberhalb ihres zugehörigen C-Atoms befinden, werden durch schwarze Kreise, solche, die sich unterhalb desselben befinden, durch weiße Kreise wiedergegeben.

R. Scholl und W. Nörr¹²⁾ haben durch Einwirkung von Chlormonoxyd auf Benzol ein „Tetrachlorparahexamethylenoxyd“ $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCl}_4$ (Schmp. 70–75°) dargestellt. Dem Reaktionsverlauf nach sollte dieser Stoff mit unserem Epoxyd (XI) identisch sein, trotzdem die Schmelzpunkte beider Stoffe ziemlich weit voneinander entfernt sind.

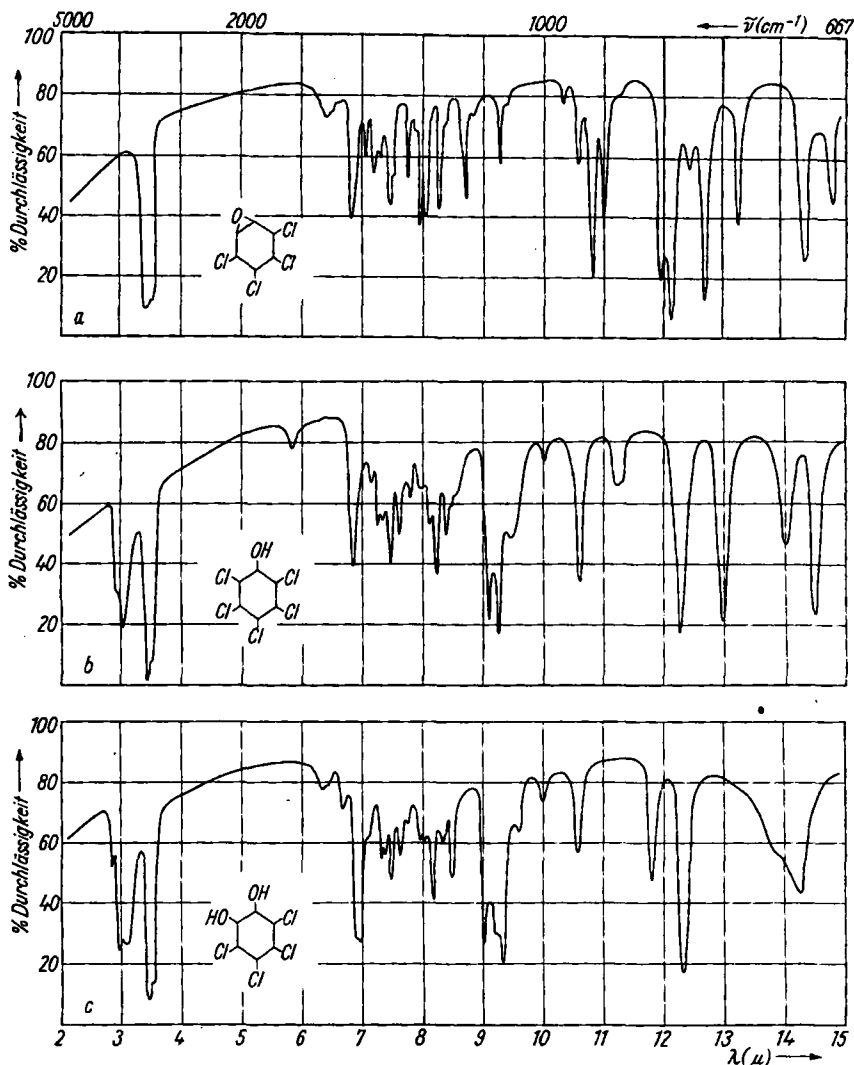
Da, wie bekannt, die Chloratome des α -Tetrachlorcyclohexens (VII, Tafel 1, Gruppe 1) die Konstellation a a e e haben und das Cyclohexanoxyd ein *cis*-Oxyd¹³⁾ ist, muß unser 1.2-Oxido-3.4.5.6-tetrachlor-cyclohexan (XI) in bezug auf die Chloratome die Konstellation a a e e besitzen. Der Oxydring gehört zur *cis*-Form, in diesen Fall dürften aber zwei isomere Formen möglich sein.

Weil die Aufspaltung des Epoxyds gewöhnlich von Waldenscher Umkehrung¹⁴⁾ begleitet ist, wird die Konstellation des aus dem Epoxyd durch

¹²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **83**, 724 [1900]. ¹³⁾ B. Ottar, Acta chem. scand. **1**, 283 [1947].

¹⁴⁾ D. Swern, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1235 [1948].

Hydrolyse entstandenen 3.4.5.6-Tetrachlor-cyclohexandiols-(1.2) (XIII) mit *eeaaee* und die des Chlorhydrins (XII) mit *eeaaee* (XIIa) oder *eeeeaa* (XIIb) angegeben (hier drückt *e* eine OH-Gruppe aus).



Abbild. 1. Infrarotspektren (Paraffin-Einbettung). a) 1.2-Oxido-3.4.5.6-tetrachlor-cyclohexan (XI); b) 2.3.4.5.6-Pentachlor-cyclohexanol-(1) (XII); c) 3.4.5.6-Tetrachlor-cyclohexandiol-(1.2) (XIII)

Im Spektrum der Abbild. 1a fehlen die OH-Banden, die Epoxyd-Banden sind aber bei 7.96μ und 8.00μ stark ausgeprägt. Im Spektrum der Abbild. 1b liegen die OH-Banden bei 2.90μ und 3.02μ , in Abbild. 1c bei 2.83μ , 2.94μ und 3.03μ . Von diesen OH-Banden ist die bei 2.83μ eine freie OH-Bande, die anderen sind assoziiert. In Abbild. 1b und c erkennt man auch die sekundären OH-Banden bei 7.60μ und 9.07μ , sowie die

Cyclohexan-Bande bei 10.56μ . In Abbild. 1a werden in diesem Spektralbereich Absorptionen bei 10.60μ , 10.82μ und 11.00μ beobachtet, worin sich vermutlich der Einfluß des Epoxydrings auf den Cyclohexanring äußert. Diese Untersuchung der IR-Spektren führt zu den gleichen Schlußfolgerungen wie die obigen chemischen Versuche. (Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Spektrophotometer aufgenommen.)

Weitere Arbeiten über diese neuen Stoffe sind im Gange.

Beschreibung der Versuche

Permanganatoxydation von α -Tetrachlorcyclohexen (VII): 0.44 g VII vom Schmp. $32-33^\circ$ in 8 ccm 50-proz. Schwefelsäure wurden bei 35° innerhalb 1 Stde. unter kräftigem Rühren mit 1 g fein pulverisiertem Kaliumpermanganat versetzt. Nach weiterem 40 Min. langem Rühren wurde das Reaktionsgemisch noch 30 Min. auf 80° erwärmt. Nach Stehenlassen über Nacht wurde das überschüssige Permanganat mit Natriumhydrogensulfid zerstört, wobei 0.34 g Rohprodukt anfielen. Zur Reinigung wurde aus Natriumhydrogencarbonatlösung mit Schwefelsäure umgefällt. Aus Wasser wurden 0.14 g farblose Prismen vom Schmp. 269° (Zers.) gewonnen, Tetrachlorhexandisäure-I (I).

$C_6H_6O_4Cl_4$ (283.9) Ber. C 25.38 H 2.13 Gef. C 25.58 H 2.24

0.2 g Disäure-I wurden in Äther mit Diazomethan methyliert. Nach Umkristallisieren aus Äthanol schmolzen die farblosen Nadeln des Dimethylesters bei $187-187.5^\circ$. Ausb. 0.17 g.

$C_8H_{10}O_4Cl_4$ (312.0) Ber. C 30.80 H 3.23 Gef. C 31.02 H 3.18

Permanganatoxydation von γ -Pentachlorcyclohexen (VIII): 0.73 g VIII vom Sdp.₂₀ $141-143^\circ$ wurden mit Permanganat wie vorstehend oxydiert. Aus Wasser wurden 0.13 g farblose Prismen erhalten, Disäure-I, die bei 269° (Zers.) schmolzen.

$C_6H_6O_4Cl_4$ (283.9) Ber. C 25.38 H 2.13 Gef. C 25.34 H 2.27

Der Dimethylester der Disäure schmolz bei 186° ; er zeigte mit dem Dimethylester der aus α -Tetrachlorcyclohexen (VII) dargestellten Disäure-I keine Schmelzpunktsniedrigung.

Chromsäureoxydation von δ -Pentachlorcyclohexen (X)

a) Bei höherer Temperatur: 0.52 g X vom Schmp. $68.5-69^\circ$ in 25 ccm Eisessig wurden mit 1 g Chromsäure 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht und nach Erkalten mit Wasser versetzt. Die Reaktionslösung wurde mehrmals ausgeäthert und die äther. Lösung mit Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden aus Wasser 0.04 g farblose Nadeln der α,α' -Dichlormuconsäure (IX) erhalten, die bei $282-285^\circ$ (Zers.) schmolzen.

UV-Spektrum (Äthanol): $\lambda_{\max} = 295 m\mu$ ($\epsilon = 18200$).

$C_6H_8O_4Cl_2$ (211.0) Ber. C 34.15 H 1.91 Gef. C 34.01 H 2.00

Dimethylester: Farblose Blättchen vom Schmp. $154-155^\circ$; die Mischprobe mit dem nach Farmer¹¹⁾ dargestellten α,α' -Dichlormuconsäure-dimethylester vom Schmp. 154° ergab keine Schmelzpunktsniedrigung.

$C_8H_8O_4Cl_2$ (239.1) Ber. C 40.19 H 3.37 Gef. C 40.26 H 3.60

b) Bei niedriger Temperatur: 0.95 g X in 15 ccm Eisessig wurden mit 1.5 g Chromsäure bei 70° 4 Stdn. erwärmt. Nach Stehenlassen über Nacht wurde die überschüss. Chromsäure mit Methanol zerstört und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde mit verd. Schwefelsäure versetzt und mit Wasserdampf durchblasen. Aus dem Destillat wurden 0.113 g des unveränderten X aufgenommen. Der Wasserdampfrückstand wurde mit Äther extrahiert und die äther. Lösung mit Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Beim Ansäuern wurden aus der alkalischen Lösung 0.014 g der α,α' -Dichlormuconsäure (IX) gewonnen.

Chromsäureoxydation von α -Tetrachlorcyclohexen (VII)

a) Bei höherer Temperatur: 10 g VII in 150 ccm Eisessig wurden mit 15 g Chromsäure 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, wobei die Hauptmenge der Chromsäure verbraucht wurde, dann mit Wasserdampf durchblasen. Das Destillat lieferte 4 g des unveränderten VII zurück. Der Wasserdampfdruckstand wurde mit Äther extrahiert und die äther. Lösung mit Natriumhydrogencarbonatlösung extrahiert. Beim Ansäuern fielen 0.99 g IX an. Aus der äther. Lösung wurde nach Abdestillieren des Äthers 0.91 g rohes Produkt erhalten. Nach Umkrist. aus Benzol/Hexan schmolzen die farblosen Tafeln des 2.3.4.5.6-Pentachlor-cyclohexanols-(1) (XII) bei 122.5–123.5°. Rosenthalers Farbenreaktion: tiefrot; leicht löslich in Methanol, Äthanol, Essigester, Chloroform, Benzol und Toluol; schwer löslich in Xylol und Tetrachlorkohlenstoff; unlöslich in Wasser und Hexan.

$C_6H_7OCl_5$ (272.4) Ber. C 26.46 H 2.59 Cl 65.09 Gef. C 26.41 H 2.43 Cl 65.01

b) Bei niedriger Temperatur: 10 g VII in 150 ccm Eisessig wurden mit 15 g Chromsäure bei 70° 12 Stdn. gerührt und anhaltend mit Wasserdampf durchblasen. Zunächst wurde das unveränderte VII zusammen mit der Essigsäure, darauffolgend eine ölige Substanz einige Stunden lang abdestilliert, die unter Kühlung allmählich kristallisierte. Nach Umkristallisieren aus Hexan schmolzen die Prismen des 1.2-Oxido-3.4.5.6-tetrachlor-cyclohexans (XI) bei 89.5–90.0°. Ausb. 0.68 g. Rosenthalers Farbenreaktion: gelb; leicht löslich in Äthanol, Essigester, Chloroform, Benzol und Toluol; schwer löslich in Methanol, Xylol, Hexan und Tetrachlorkohlenstoff; unlöslich in Wasser.

$C_6H_6OCl_4$ (235.9) Ber. C 30.54 H 2.56 Cl 60.11 Gef. C 30.61 H 2.77 Cl 59.96

Der Wasserdampfdruckstand wurde mit Äther extrahiert und die äther. Lösung mit Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt. Beim Ansäuern fielen aus der alkal. Lösung 0.67 g rohes Produkt aus; nach Umkristallisieren aus Wasser schmolz die Disäure-I bei 255–260° (Zers.). Dimethylester: Schmp. 185–186°.

1.2-Oxido-3.4.5.6-tetrachlor-cyclohexan (XI)

1. Spaltung des Oxydrings von XI mit Salzsäure: 0.1 g XI in 2 ccm Eisessig wurde mit 1.2 ccm konz. Salzsäure 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und mit Wasser versetzt. Nach Aufbewahren über Nacht im Eisschrank schied sich 0.07 g rohes Produkt ab, das nach Umkrist. aus Benzol/Hexan bei 122.5–123.5° schmolz. Die Mischprobe mit XII ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

2. Hydrolyse von XI mit 50-proz. Schwefelsäure: 0.1 g XI wurde in 5 ccm 50-proz. Schwefelsäure bei 85° 3 Stdn. gerührt. Der Ätherextrakt hinterließ das rohe Produkt vom Schmp. 118–130°. Ausb. 0.1 g (96% d.Th.). Nach Umkristallisieren aus Xylol schmolzen die dicken Tafeln des 3.4.5.6-Tetrachlor-cyclohexandiols-(1.2) (XIII) bei 137.5–138°. Rosenthalers Farbenreaktion: tiefrot; leicht löslich in Äthanol, Aceton und Essigester; schwer löslich in Toluol, Xylol und Tetrachlorkohlenstoff; unlöslich in Hexan, Benzol und kaltem Wasser.

$C_6H_8O_2Cl_4$ (254.0) Ber. C 28.38 H 3.18 Cl 55.85 Gef. C 28.66 H 3.16 Cl 55.80

3. Permanganatoxydation von XI: 0.236 g XI in 5 ccm 50-proz. Schwefelsäure wurden in kleinen Portionen mit 0.15 g fein pulverisiertem Kaliumpermanganat unter kräftigem Rühren bei 70° versetzt und dann noch 3 Stdn. bei 90° gerührt. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt und lieferte nach Umkristallisieren aus Hexan 0.015 g des unveränderten XI. Das saure Filtrat wurde ausgeäthert und die äther. Lösung mit Natriumhydrogencarbonatlösung geschüttelt. Beim Ansäuern fielen 6 mg Disäure-I (I) vom Schmp. 269° (Zers.). Aus der äther. Lösung wurden 0.1 g rohes Diol XIII erhalten; nach Umkristallisieren aus Xylol Tafeln vom Schmp. 137.5–138°.

Enthydrochlorierung von Tetrachlorhexandisäure (I)

1. Mit alkohol. Kalilauge: Zu 0.2 g I in 5 ccm Äthanol wurden 10 ccm alkohol. Kalilauge (15-proz.) hinzugegeben und die Lösung 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Es fiel sofort ein Niederschlag aus; er wurde in Wasser gelöst und die Lösung angesäuert.

Umkristallisieren aus Wasser ergab lange Nadeln (IX), die bei 282–285° (Zers.) schmolzen. Ausb. 0.14 g (94% d.Th.).

2. Mit Chromsäure: 0.2 g I in 5 ccm Eisessig wurden mit 0.15 g Chromsäure 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdampfen wurde mit verd. Schwefelsäure versetzt und ausgeäthert. Die äther. Lösung wurde mit Natriumhydrogencarbonatlösung geschüttelt. Beim Ansäuern fiel das rohe Produkt aus; aus Wasser umkristallisiert, Nadeln (IX) vom Schmp. 282–285°. Ausb. 0.052 g (35% d.Th.).

3. Durch einfaches Erhitzen in Essigsäure: 0.1 g I in 5 ccm Eisessig wurden 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurden 0.08 g unveränderter Ausgangsstoff (I) vom Schmp. 255–256° (Zers.) erhalten.

40. Hans Plieninger und Klaus Suhr: Die Synthese des [1-Acetyl-indolyl-(4)]-acetaldehyds, des 4-Cyanmethyl-indols und der Indolyl-(4)-essigsäure aus α -Naphthylamin

(Unter Mitarbeit von Gerhard Werst und Bernhard Kiefer)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 21. September 1955)

Herrn Professor Dr. Karl Freudenberg in Dankbarkeit gewidmet

Bei der Ozonisierung von 1-Acetamino-5.8-dihydro-naphthalin in Methanol wird ein Hydroperoxyd erhalten, das nach Hydrierung und Säurebehandlung in [1-Acetyl-indolyl-(4)]-acetaldehyd übergeht. Über das Oxim werden daraus 4-Cyanmethyl-indol und Indolyl-(4)-essigsäure gewonnen. Als Zwischenstufe wird ein Carbinolamin angenommen.

In 4-Stellung substituierte Indolderivate beanspruchen besonderes Interesse im Zusammenhang mit Synthesemöglichkeiten für die Lysergsäure. Bekanntlich nimmt diese unter den Indolalkaloiden insofern eine Sonderstellung ein, als in ihr das Indolsystem in (cd)-Stellung¹⁾ anelliert ist, was einer Substitution des Indols in 3.4-Stellung gleichkommt. In die 3-Stellung des Indols lassen sich relativ leicht Substituenten einführen, dagegen müssen solche im „Benzolring“ schon vor der Cyclisierung zum Indol vorhanden sein. Der Ringschluß von der 3- in die 4-Stellung ist bisher nur einmal, bei einem Abkömmling des 5-Hydroxy-indols²⁾, gelungen, bei dem die 4-Stellung durch die Nachbarschaft der OH-Gruppe aktiviert war. Im Indolinsystem dagegen war eine solche Cyclisierung Ausgangspunkt der eleganten Lysergsäure-Synthese von R. B. Woodward und Mitarbeiter³⁾.

Ausschließlich in der 4-Stellung substituierte Indolkörper sind nur in geringer Zahl bekannt, weil die bis vor kurzer Zeit meist in Frage kommende Indolsynthese nach E. Fischer zu Gemischen der 4- und 6-Isomeren führt. So sind beschrieben:

¹⁾ Zur Nomenklatur siehe Ring-Index.

²⁾ H. Plieninger u. T. Suehiro, Chem. Ber. 88, 550 [1955].

³⁾ R. B. Woodward, E. C. Kornfeld, E. J. Fornefeld, G. Bruce Kline, M. J. Mann u. R. G. Jones, J. Amer. chem. Soc. 76, 5256 [1954].