

# Cyclische Monoäther von sphärischem Raumbau zur Kryoskopie\*

Von  
**J. Pirsch**

Aus dem Forschungslaboratorium der Heilmittelwerke G. m. b. H., Wien,  
und dem Pharmazeutisch-chemischen Universitätsinstitut in Wien

(Eingegangen am 6. April 1957)

Die Bildung von Phthalanen mit eingebauter Äthylen- bzw. Methylenbrücke aus den entsprechenden 1,4-Diolen erfolgt überaus leicht. Bereits durch wäßrige Oxalsäurelösung kann beim Erhitzen die Ätherbildung erzwungen werden. Die auffallend leichte Cyclisierung ist bedingt durch die in nächster Nachbarschaft fixierte Stellung der beiden Methylolgruppen.

Die Brückenverbindungen der Phthalane sind ihrem kugeligen Raumbau entsprechend durch sehr hohe molare Schmelzpunktserniedrigungen ausgezeichnet und stellen infolge ihrer chemischen Indifferenz und durch ihre entassoziiierende Wirkung als Lösungsmittel für die Kryoskopie eine wertvolle Bereicherung dar.

Durch ihre chemische Indifferenz stehen die Äther im Vergleich zu organischen Verbindungen mit anderen funktionellen Gruppen den gesättigten Kohlenwasserstoffen recht nahe. Als Lösungsmittel nimmt im besonderen der Diäthyläther eine souveräne Stellung ein und wird als vorzügliches Extraktionsmittel von allgemeiner Anwendbarkeit stets und ohne Bedenken herangezogen. Das große Lösungsvermögen, das Äther in der Regel zeigen, ist im besonderen noch durch den starken, entassoziiierenden Effekt<sup>1</sup> bedingt, der die Aufspaltung von sonst assoziierten Molekülverbänden ermöglicht. Gerade dieser Umstand sowie das ausgesprochen reaktionsträge Verhalten entsprechen jenen Idealbedingungen, die die Äther als Lösungsmittel für die Kryoskopie besonders

\* Herrn Univ.-Prof. Dr. *Fritz Wessely* zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> *K. L. Wolf* und *H. Harms*, Z. physik. Chem., Abt. B **44**, 365 (1939). — *F. A. Landee* und *I. B. Johns*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 2895 (1941).

geeignet erscheinen lassen. Mit Hilfe von Äthern als Solventien für kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen kann durch den ausgeprägten Entassozierungeffekt dieser Lösungsmittel in stärkster Annäherung jene Molekülgröße ermittelt werden, die der formelmäßigen Wiedergabe einer Verbindung entspricht<sup>2</sup>. Um nun Äther von erwünscht hohen kryoskopischen Konstanten zur Verfügung zu haben, müssen diese im Molekülbau der Kugelform nahe kommen, denn nur sphärisch gebaute Verbindungen zeigen — wie eingehende Untersuchungen ergaben<sup>3</sup> — geringe molare Schmelzwärmen und mithin nach der *van't Hoff'schen* Beziehung

$$E_g = -\frac{R T^2 M}{1000 \Delta_E H}$$

hohe molare Schmelzpunktsdepressionen.

Ein einfacher und bequemer Weg zu Ätherverbindungen von kugeligem Raumbau ist durch die Darstellung der Brücken-äthylen- wie -methyleneverbindungen der verschiedenstufig hydrierten Phthalane aus den entsprechenden Phthalsäureanhydriden gegeben (siehe die Formelbilder auf S. 580).

Die Ausgangsstoffe, die  $\alpha$ -cis-Endoäthylen- wie  $\alpha$ -cis-Endomethyleneverbindungen der Phthalsäureanhydride (II und IV) sind nach der Diensynthese und nach der Darstellungsvorschrift von *O. Diels* und *K. Alder*<sup>4</sup> als Addukte von 1,3-Cyclohexadien bzw. von Cyclopentadien mit Maleinsäureanhydrid bereits bei Raumtemperatur im quantitativen Ausmaß zu erhalten. Ebenso sind die Hexahydrophthalsäureanhydride der Brückenäthylen- bzw. Brückenmethylenverbindungen (I und III) nach den gleichen Autoren<sup>5</sup> durch die katalytische Hydrierung der Tetrahydroverbindungen leicht zugänglich. Alle diese Phthalsäureanhydride sind, wie inzwischen festzustellen war<sup>6</sup>, durch überaus hohe molare Schmelzpunktsdepressionen gekennzeichnet, ihre daraus berechneten molaren Schmelzwärmen liegen auf derselben Schmelzwärme-Schmelzpunktsgrenzen entsprechend der „Koordinierungsregel der mola-

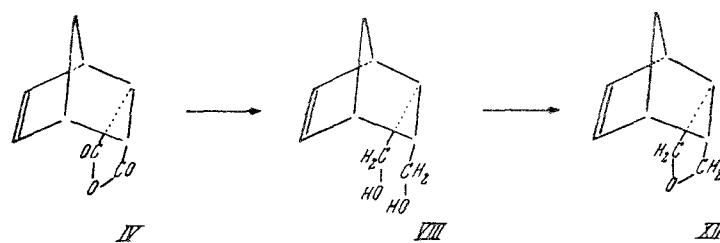
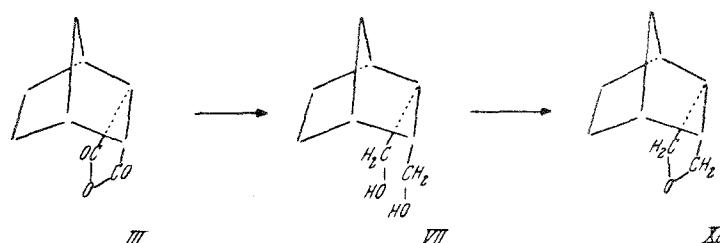
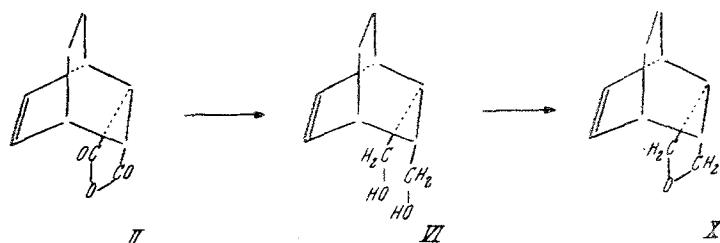
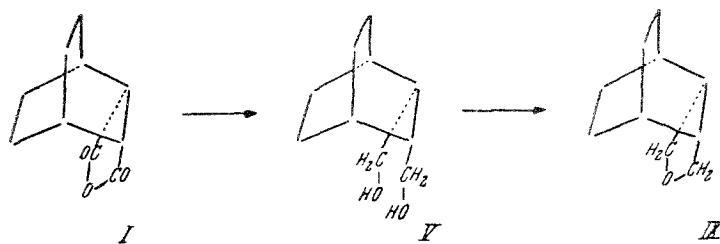
<sup>2</sup> Hingegen haben auf das Vorliegen starker Assoziation bei hydroxylhaltigen Verbindungen besonders in Benzollösung *E. Beckmann* bereits 1888, Z. physik. Chem. **2**, 728, *W. Biltz*, ibid. **27**, 529 (1898), und *W. Timofejew*, Chem. Zbl. **1905 II**, 429, hingewiesen. Die mittlere Zähligkeit  $\bar{f}$  der Übermoleküle von Alkanolen kann mit steigendem Molenbruch Werte von 5 und darüber hinaus erreichen: siehe *E. Steurer* und *K. L. Wolf*, Z. physik. Chem., Abt. B **39**, 101 (1938). — *K. L. Wolf* und *H. Harms*, ibid. **44**, 359 (1939).

<sup>3</sup> *J. Pirsch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 12 (1937); Angew. Chem. **51**, 73 (1938); Mikrochim. Acta **1956**, 992.

<sup>4</sup> *O. Diels* und *K. Alder*, Ann. Chem. **460**, 111 (1928).

<sup>5</sup> *O. Diels* und *K. Alder*, Ann. Chem. **460**, 111 (1928); **478**, 152 (1930).

<sup>6</sup> *J. Pirsch*, Mh. Chem. **86**, 216 (1955).



ren Schmelzwärme zum Schmelzpunkt“, die für sphärisch gebaute Moleküle mit 4 Ringen charakteristisch ist.

Durch Reduktion mittels Lithiumaluminiumhydrid in ätherischer Lösung gelingt es nunmehr in glatter Reaktion, die vorhin erwähnten Phthalsäureanhydride in die entsprechenden Bis-Methybole (V, VI, VII

und VIII) überzuführen. Drei von diesen Diolen (VII<sup>7</sup>, VII<sup>7</sup> und VIII<sup>8</sup>) haben vor kurzem *K. Alder* und seine Mitarbeiter durch Reduktion der entsprechenden Dicarbonsäuredimethylester mit Lithiumaluminiumhydrid dargestellt. Auch bei den Phthalsäureanhydriden geht die Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid spontan unter Wärmeentwicklung vor sich, die Ausbeute der gebildeten Diole übersteigt 90%. Bemerkenswert ist dabei, daß auch im stark ringgespannten (2,1,2)-Bicycloheptan die Doppelbindung durch Lithiumaluminiumhydrid nicht angegriffen wird.

Die Bis-Methyole sind im Vakuum bei 11 Torr zwischen 120 bis 130° Badtemp. ohne Veränderung sublimierbar, werden aber, selbst völlig geruchlos, bereits mit stark verdünnten Mineralsäuren beim Erhitzen unter Wasserabspaltung in die durchdringend nach Campher riechenden Phthalane übergeführt. Die auffallend leichte Ätherbildung ist bedingt durch die in nächster Nachbarschaft fixierte Stellung der beiden Methylolgruppen, so daß bereits mittels *verdünnter Oxalsäurelösung* beim Kochen die Ätherbildung zu erzwingen ist. Die Ätherbildung erfolgt aus den Diolen V, VI und VII beinahe quantitativ, doch sind die gebildeten Phthalane bereits mit dem Dampf von Diäthyläther beachtlich flüchtig, so daß besonders bei kleinen Darstellungsansätzen zur Erzielung hoher Ausbeuten eine vorsichtige Aufarbeitung erforderlich ist.

Schwierig und mit geringer Ausbeute ist hingegen die Darstellung des ungesättigten  $\alpha$ -cis-3,6-Endomethylen- $\Delta^4$ -tetrahydrophthalans bei der Einwirkung von verdünnten Säuren. Wohl bildet sich sofort durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure der erwünschte Äther, erkennbar durch den äußerst intensiven, betäubend wirkenden Camphergeruch, doch tritt sehr rasch Geruchsänderung ein; beim Aufarbeiten hinterbleiben Öle oder tiefschmelzende Kristallisate, die überaus flüchtig sind und bei der Elementaranalyse C,H-Werte ergeben, die auf das Vorliegen einer Verbindung mit zwei Sauerstoffen (wahrscheinlich ätherartig gebunden) hindeuten. Erst durch Einwirkung von wäßriger Oxalsäurelösung erhält man im ersten Überlauf bei der Wasserdampfdestillation den gesuchten Monoäther analysenrein mit dem Schmp. 92°. Mit besserer Ausbeute und reiner ist jedoch dasselbe Phthalan bei der Tosylierung des 2,3-Bis-(hydroxymethyl)-1,4-endomethylen-cyclohexen-(5)-(endo-cis) nach der Vorschrift von *K. Alder* und *W. Roth*<sup>7</sup> zu gewinnen, obgleich dieses hier als Nebenprodukt anfällt.

Die in nachstehender Tabelle angeführten Phthalane weisen als Lösungsmittel zur Kryoskopie infolge ihres kugeligen Raumbaues sehr große molare Schmelzpunktsdepressionen auf, beachtlich hoch ist die

<sup>7</sup> *K. Alder* und *W. Roth*, Ber. dtsch. chem. Ges. 87, 161 (1954).

<sup>8</sup> *K. Alder* und *H. H. Mills*, Ber. dtsch. chem. Ges. 89, 1960 (1956).

molare Erniedrigung bei  $\alpha$ -cis-3,6-Endoäthylen- $\Delta^4$ -tetrahydropthalan mit  $E_g = 80,0$ .

|   | $M$    | $\vartheta_e$ (°C) | $T_e$ (°K) | $E_g$ | $\Delta_E H$ | $S_e = \frac{\Delta_E H}{T_e}$ |
|---|--------|--------------------|------------|-------|--------------|--------------------------------|
| cis-3,6-Endoäthylen-hexa-hydro-phthalan (IX) . . . . .                | 152,23 | 112                | 385        | 47,0  | 0,955        | 2,48                           |
| $\alpha$ -cis-3,6-Endoäthylen- $\Delta^4$ -tetrahydro-phthalan (X) .  | 150,21 | 56                 | 329        | 80,0  | 0,403        | 1,23                           |
| $\alpha$ -cis-3,6-Endomethylen-hexahydro-phthalan (XI) .              | 138,20 | 113                | 386        | 40,7  | 1,005        | 2,68                           |
| $\alpha$ -cis-3,6-Endomethylen- $\Delta^4$ -tetrahydro-phthalan (XII) | 136,19 | 94                 | 367        | 48,3  | 0,754        | 2,05                           |

Dementsprechend klein sind die aus  $E_g$  berechneten molaren Schmelzwärmen  $\Delta_E H$  dieser Phthalane, sie liegen jedoch wertmäßig etwas höher (11 bis 25%) im Vergleich zu jener Schmelzwärme-Schmelzpunktsgeraden, die nach der „Koordinierungsregel“ der molaren Schmelzwärme zum Schmelzpunkt<sup>9</sup> für sphärisch gebaute Moleköl mit vier Ringen von starker betontem polarem Charakter (Dipolmoment über 1,5 Debye) charakteristisch ist. Die Phthalane nehmen in dieser Hinsicht eine Mittelstellung ein zwischen den Kohlenwasserstoffen und den Verbindungen mit verstärkter Polarität; aus diesem Grunde dürften die Dipolmomente der vorliegenden Phthalane zwischen 1,0 bis 1,5 Debye liegen. Im Vergleich zu den Kohlenwasserstoffen<sup>9</sup> wird wahrscheinlich bei den Phthalanen nur ein Teil der raumerichteten Kohäsionskräfte beim Schmelzvorgang aufgehoben, dadurch die geringfügige Erhöhung der molaren Schmelzwärmen um 11 bis 25% bedingt sein, so daß knapp oberhalb des Schmelzpunktes die Moleküle dieser kugelig gebauten Äther, also auch in der Schmelze in Schwärmen ausgerichtet bleiben. Schon geringe Unterkühlung der Schmelze (einige Zehntelgrade unter dem Schmelzpunkt) bewirkt bereits die Ausbildung eines feinen Kristallnetzes, ein Kriterium<sup>10</sup>, daß bei den vorliegenden Phthalanen fast dieselbe Lageordnung der Moleküle im Schmelzpunktsbereich herum sowohl im Kristallgitter wie in der flüssigen Phase gegeben ist. Kennzeichnend sind auch die besonders geringen Schmelzentropiewerte  $S_e$ , die wesentlich kleiner sind als die atomaren Schmelzentropiewerte der Edelgase mit rund 3,3.

### Experimenteller Teil

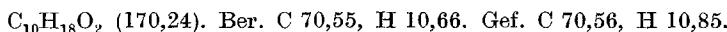
#### *cis*-3,6-Endoäthylen-cyclohexan-1,2-bis-methylol (V)

Zu einer Suspension von 5 g Lithiumaluminiumhydrid in 120 ccm absol. Äther werden 10 g *cis*-Endoäthylen-3,6-hexahydro-phthalsäureanhydrid (I)

<sup>9</sup> J. Pirsch, Mikrochim. Acta 1956, 999.

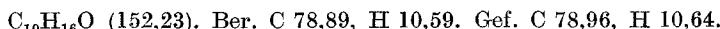
<sup>10</sup> J. Pirsch, Mh. Chem. 86, 221 (1955).

in äther. Lösung tropfenweise unter Kühlung zugefügt. Die Zugabe des Anhydrids kann auch in fester Form portionenweise erfolgen. Nach dem Abklingen der Selbsterwärmung wird das Reaktionsgemisch noch 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Im Eisbad abgekühlt, erfolgt nunmehr vorsichtig die Zersetzung durch tropfenweise Zugabe von insgesamt 8 ccm Wasser. Nach mehrstünd. Wartezeit wird die Ätherlösung vom anorganischen Teil durch eine Glassinternutsche abgesaugt, hierauf der Lithium-Aluminium-Rückstand im Extraktor mittels Äther ausgelaugt. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit Natriumsulfat getrocknet und davon abfiltriert. Nach Verdampfen des Äthers mit anschließender Vakuumbehandlung hinterbleibt das Diol kristallin in einer Ausbeute von 93% d. Th. Zweimal aus sied. Cyclohexan umkristallisiert, zeigt dieses den Schmp. von 90° und ist im Sublimationsapparat von *Diepolter* bei 11 Torr und 120 bis 130° Badtemp. unzersetzt sublimierbar.



*cis-Endoäthylen-3,6-hexahydro-phthalan-(1,2) (IX)*

5 g *cis*-3,6-Endoäthylen-cyclohexan-1,2-dimethylool werden in eine Mischung von 25 g konz. Schwefelsäure und 40 g Wasser eingetragen und dieses Reaktionsgemisch wird sogleich der Wasserdampfdestillation unterworfen. Der gebildete Äther setzt sich als Sublimat im Kühlrohr ab, das mit wenig Diäthyläther in Lösung gebracht wird. Die äther. Lösung, mit Calciumchlorid getrocknet, davon filtriert, wird im Vak. eingedampft, der kristalline Rückstand im *Diepolter*-Sublimationsapparat bei 11 Torr und einer Badtemp. zwischen 40 bis 45° sublimiert. Ausbeute 4,02 g, entspricht 90% d. Th. Schmp. 112°. In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln spielend löslich, bereits mit Ätherdampf etwas flüchtig.



In nachstehender Tabelle sind die Werte der molaren Schmelzpunktserniedrigung  $E_g$  für das genannte Phthalan als Lösungsmittel wiedergegeben, wie diese nach der Formel  $E_g = \frac{M \cdot L \cdot A^\circ}{1000 \cdot S}$  zu ermitteln sind:

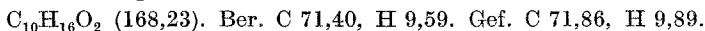
|  | In mg Lösungsmittel | $A^\circ$ | $E_g$ |
|--|---------------------|-----------|-------|
| 0,764 mg Azobenzol .....                     | 8,539               | 22,9      | 46,6  |
| 0,975 „ Phenanthren .....                    | 11,455              | 22,5      | 47,1  |
| 1,067 „ p-Bromnitrobenzol .....              | 13,702              | 18,5      | 48,0  |
| 0,609 „ Methyl- $\beta$ -naphthyläther ..... | 8,752               | 20,5      | 46,6  |
| 0,709 „ Amidopyrin .....                     | 9,142               | 15,5      | 46,2  |
| 0,912 „ Diphenylamin .....                   | 12,866              | 20,4      | 48,7  |
| 0,798 „ Stearinsäure .....                   | 11,422              | 11,9      | 48,5  |
| 0,993 „ Piperonal .....                      | 12,435              | 24,0      | 45,1  |
| 0,803 „ p-Aminobenzoësäure-äthylester .....  | 13,789              | 16,3      | 46,2  |
| Mittelwert                                   |                     |           | 47,0  |

In Anbetracht der günstigen Schmelzpunktslage von 112°, infolge der chemischen Indifferenz sowie durch die beachtlich hohe Molardepression  $E_g = 47,0$  erweist sich das vorliegende Phthalan als vorzügliches Lösungsmittel für die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung. Die Ausbildung

eines überaus feinen Kristallnetzes, eine wesentliche Voraussetzung zur genauen Festlegung des Schmelzpunktes, erfolgt bereits bei geringfügiger (einige Zehntelgrade) Unterkühlung der Schmelze, wie dies auch alle übrigen im folgenden aufgezählte Phthalane zeigen. Als Badflüssigkeit bei Schmelzpunktsbestimmungen über 100° dient vorteilhaft Silikonöl, unter 100° ausgekochtes destilliertes Wasser. Auf besonders günstige Beobachtungsbedingungen sei auf die Ergänzung<sup>11</sup> zur Ausführungsmethode<sup>12</sup> verwiesen.

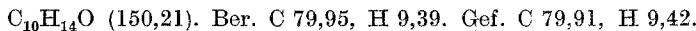
*α-cis-3,6-Endoäthylen-Δ<sup>4</sup>-cyclohexen-1,2-bis-methylol (VI)*

Reduktion von II und Isolierung erfolgt in gleicher Weise wie die Darstellung des Diols V. Ausbeute an Rohprodukt 90%. Zweimal aus Cyclohexan umkristallisiert, hat es den Schmp. von 94°. Das Diol kann bei 11 Torr und 130° Badtemp. untersetzt sublimiert werden.



*α-cis-3,6-Endoäthylen-Δ<sup>4</sup>-tetrahydro-phthalan-(1,2) (X)*

In Anlehnung an die Darstellungsvorschrift von IX löst man 5 g Bis-methylol (VI) in einer Mischung von 20 g konz. Schwefelsäure und 50 g Wasser auf und treibt durch Wasserdampfdestillation das dabei gebildete Phthalan über. Den Überlauf schüttelt man mehrere Male mit möglichst wenig Äther aus und trocknet die vereinigten Ätherauszüge mit Calciumchlorid. Die äther. Lösung wird im Vak. eingedampft, der feste Rückstand bei 10 Torr und 45° Badtemp. sublimiert. Ausbeute 81% d. Th., Schmp. 56°. Es ist in allen Lösungsmitteln überaus leicht löslich.



Die Molardepression vom vorliegenden Phthalan ist überaus hoch, nämlich E<sub>g</sub> = 80,0, wie nachstehende Tabelle zeigt:

|   | In mg Lösungsmittel | Δ°   | E <sub>g</sub> |
|---|---------------------|------|----------------|
| 0,598 mg Azobenzol . . . . .                            | 8,594               | 30,1 | 78,8           |
| 0,575 „ Phenanthren . . . . .                           | 11,640              | 22,9 | 82,6           |
| 0,675 „ Stearinsäure . . . . .                          | 11,045              | 16,8 | 78,2           |
| 0,663 „ Methyl-β-naphthyläther . . . . .                | 14,404              | 22,9 | 78,7           |
| 0,689 „ Amidopyrin . . . . .                            | 12,317              | 19,1 | 79,0           |
| 1,146 „ Äthantetracarbonsäure-tetraäthylester . . . . . | 15,226              | 18,6 | 78,2           |
| 0,899 „ Triphenylcarbinol . . . . .                     | 14,151              | 20,2 | 82,8           |
| 0,817 „ Diphenylamin . . . . .                          | 14,904              | 26,4 | 81,5           |
| 0,853 „ Äthantetracarbonsäure-tetraäthylester . . . . . | 12,459              | 17,7 | 82,3           |
| 0,919 „ Benzoesäure-β-naphthol . . . . .                | 17,030              | 16,9 | 77,7           |
| 0,709 „ p-Aminobenzoesäureäthylester . . . . .          | 12,323              | 27,8 | 79,8           |
| 0,577 „ Vanillin . . . . .                              | 13,173              | 23,0 | 79,9           |
| 0,770 „ p-Bromnitrobenzol . . . . .                     | 13,896              | 22,4 | 81,7           |
| 0,678 „ Phenylsalicylat . . . . .                       | 14,051              | 18,1 | 80,3           |
| 0,561 „ Cumarin . . . . .                               | 14,960              | 20,0 | 77,9           |
| Mittelwert  |                     |      | 80,0           |

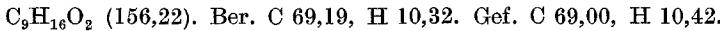
<sup>11</sup> J. Pirsch, Mh. Chem. 85, 166 (1954).

<sup>12</sup> J. Pirsch, Angew. Chem. 51, 75 (1938).

Trotz der verhältnismäßig tiefen Schmelzpunktslage von 56° ist das Lösungsvermögen bei diesem Phthalan beachtlich stark, doch ist die Geschwindigkeit des Lösungsvorganges etwas vermindert. Infolge seines niederen Schmelzpunktes eignet sich das vorliegende Phthalan auch als Lösungsmittel zur Molekulargewichtsbestimmung von flüssigen Stoffen mit hohem Dampfdruck. So konnte beim Äthylalkohol durch die ent-assoziierende Wirkung des Lösungsmittels das einfache Molekulargewicht festgestellt werden, während im Lösungsmittel Camphen ( $E_g = 31,1$  und Schmp. 49°) der Äthylalkohol mit ansteigendem Molenbruch die mittlere Zähligkeit  $f = 5$  infolge Übermolekülbildung überschreiten kann.

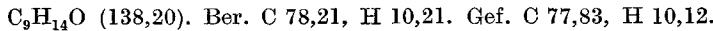
*α-cis-3,6-Endomethylen-cyclohexan-1,2-bis-methylol (VII)*

Ausgehend vom Anhydrid III erfolgt die Darstellung analog wie bei V beschrieben. Ausbeute an Rohprodukt 91%. Aus Cyclohexan umkristallisiert, zeigt das Diol, wie K. Alder und W. Roth<sup>7</sup> angeben, denselben Schmp. von 62°, nach langsamem Abkühlen und Erstarren der Schmelze steigt jedoch der Schmp. auf 65,5° an. Sublimiert bei 11 Torr und 130° Badtemp.



*α-cis-Endomethylen-3,6-hexahydro-phthalan-(1,2) (XI)*

Dargestellt aus dem Dimethylol VII, wird XI in der gleichen Art isoliert wie das Phthalan IX. Im Vak. von 11 Torr sublimiert es bereits bei 30 bis 35° Badtemp., Ausbeute 85%. Es schmilzt bei 113° und ist mit Ätherdampf noch stärker flüchtig als IX. Überaus leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.



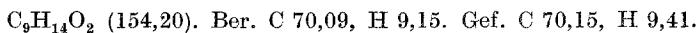
Die molare Schmelzpunktserniedrigung beträgt  $E_g = 40,7$  im Durchschnitt:

|                                      | In mg<br>Lösungsmittel | $\Delta^\circ$ | $E_g$ |
|--------------------------------------|------------------------|----------------|-------|
| 1,334 mg Azobenzol .....             | 14,759                 | 20,5           | 41,3  |
| 0,889 „ Methyl-β-naphthyläther ..... | 10,381                 | 21,9           | 40,5  |
| 0,858 „ Amidopyrin .....             | 11,928                 | 12,5           | 40,2  |
| 1,125 „ Diphenylamin .....           | 21,504                 | 12,7           | 41,1  |
| 0,861 „ Stearinäsäure .....          | 10,493                 | 11,9           | 41,3  |
| 0,736 „ Phenanthren .....            | 10,288                 | 16,3           | 40,6  |
| 0,938 „ Cumarin .....                | 13,171                 | 20,7           | 42,5  |
| 0,890 „ Pimpinellin .....            | 12,260                 | 11,8           | 40,0  |
| 1,507 „ p-Bromnitrobenzol .....      | 16,040                 | 18,7           | 40,2  |
| 0,970 „ Vanillin .....               | 11,878                 | 21,0           | 39,1  |
| Mittelwert                           |                        |                | 40,7  |

*α-cis-3,6-Endomethylen-Δ<sup>4</sup>-cyclohexen-1,2-bismethylol (VIII)*

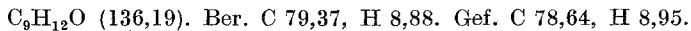
Durch Reduktion des Phthalsäureanhydrids (IV) ist nach Vorschrift für die Darstellung von V das Diol VIII in einer Ausbeute von 92% zu gewinnen. Aus Cyclohexan umkristallisiert, hat das Diol den bereits von

*K. Alder* und *W. Roth*<sup>7</sup> festgelegten Schmp. von 86°. Es sublimiert bei 130° Badtemp. im Vak. von 11 Torr.



*α-cis-3,6-Endomethylen-Δ<sup>4</sup>-tetrahydro-phthalan-(1,2) (XII)*

8 g Oxalsäure werden in 50 ccm Wasser gelöst und dazu 3 g Diol VIII eingetragen. Man leitet hierauf Wasserdampf durch und arbeitet den ersten Destillationsanteil von ungefähr 50 ccm auf. (Aus den folgenden Destillaten sind tieferschmelzende Verbindungen mit kleineren Kohlenstoffwerten zu erhalten.) Das Destillat wird mehrere Male mit sehr wenig Äther ausgeschüttelt, aus dem Ätherauszug hinterbleibt nach Trocknen mit Calciumchlorid und Verjagen des Äthers im Vak. ein weißes Kristallisat, das bereits bei 30° Badtemp. im Vak. von 11 Torr als Sublimat mit einem Schmp. von 92° zu erhalten ist. Ausbeute nur 10% d. Th.



Mit einem etwas höheren Schmp. (94°) und mit besserer Ausbeute fällt dasselbe Phthalan nach der Vorschrift von *K. Alder* und *W. Roth*<sup>7</sup> bei der Tosylierung des Diols VIII als Nebenprodukt an.

Für die molare Schmelzpunktserniedrigung konnte als Mittelwert  $E_g = 48,3$  gefunden werden:

|  | In mg Lösungsmittel | $\Delta^\circ$ | $E_g$       |
|--|---------------------|----------------|-------------|
| 0,630 mg Azobenzol . . . . .                           | 8,558               | 19,4           | 48,0        |
| 0,757 „ p-Bromnitrobenzol . . . . .                    | 9,056               | 19,4           | 46,9        |
| 0,644 „ Triphenylcarbinol . . . . .                    | 9,108               | 13,5           | 49,7        |
| 0,688 „ Methyl-β-naphthyläther . . . . .               | 8,478               | 24,9           | 48,5        |
| 0,813 „ Phenanthren . . . . .                          | 11,405              | 19,5           | 48,6        |
| 0,634 „ Amidopyrin . . . . .                           | 10,605              | 12,2           | 47,2        |
| 0,593 „ Phenylsalicylat . . . . .                      | 9,785               | 14,2           | 50,2        |
| 0,813 „ Äthantetracarbonsäuretetraäthylester . . . . . | 11,397              | 10,6           | 47,3        |
| Mittelwert   |                     |                | <b>48,3</b> |

Für die Laboratoriumspraxis sind die Phthalane IX, X und XI als Lösungsmittel zur Kryoskopie zu empfehlen.