

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XIX ¹⁾. Über 16-gliedrige m- und p-Benzo-polymethylenringe

von L. Ruzicka, J. B. Buijs und M. Stoll.

(29. VIII. 32.)

Es ist bekannt, dass man an den Benzolring in o-Stellung einen hydrierten Kohlenstoffring angliedern kann. In weitaus den meisten Fällen handelt es sich um einen 6- oder 5-gliedrigen Ring. *Kipping* und *Hunter*²⁾ sowie *Titley*³⁾ ist es gelungen auch 7-gliedrige Kohlenstoffringe zu schliessen, ausgehend von monosubstituierten bzw. o-disubstituierten Benzolderivaten. Analoga mit m- oder p-ständigem Polymethylenring sind bis vor kurzem unbekannt gewesen. *Fourneau* und *Baranger*⁴⁾ haben kürzlich durch Kondensation von Phenylessigsäure mit Undecylensäure-ester in Gegenwart von Aluminiumchlorid die p-Phenylen-essigsäure-undecylsäure (I) hergestellt, deren Cyclisation durch Erhitzen des Ceriumsalzes von uns ausgeführt wurde. Dabei erhielten wir in etwa 2-proz. Ausbeute das bei 200° schmelzende⁵⁾ Semicarbazon des zu erwartenden cyclischen Ketons II, das also unter Voraussetzung der Richtigkeit der Formel I der Ausgangssäure einen 16-gliedrigen Kohlenstoffring in der p-Stellung an den Benzolring angegliedert enthalten würde. Wir haben zur genauen Kontrolle der p-Stellung die nach den etwas modifizierten Angaben von *Fourneau* und *Baranger* hergestellte Säure I mit Permanganat oxydiert, wobei wohl als Hauptprodukt Terephtalsäure nachgewiesen wurde, daneben aber doch die Anwesenheit von geringen Mengen Phtalsäure durch die Fluoreszeinreaktion angedeutet werden konnte. Da ausserdem die Säure I nicht zur Krystallisation neigt, ist deren Einheitlichkeit ohnehin zweifelhaft. Es ist z. B. nicht ausgeschlossen, dass sich die Undecylen-(1)-säure-(11) vielleicht auch mit dem Kohlenstoffatom 2 an den

¹⁾ XVIII. Mitt. Helv. 15, 8 (1932).

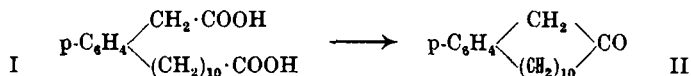
²⁾ Soc. 1901, 607.

³⁾ Soc. 1928, 2571.

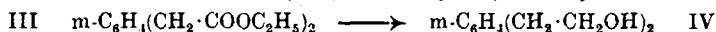
⁴⁾ Bl. [4] 49, 1161 (1931), sowie das Franz. Patent 679041 von *Baranger*. Wir danken auch an dieser Stelle Herrn Prof. *Fourneau* für die freundliche Überlassung der Substanz. Die experimentellen Angaben über die Cyclisation wurden von *Fourneau* und *Baranger*, l. c. 1169, schon veröffentlicht.

⁵⁾ *Fourneau* und *Baranger*, die auch selbst ihre Säure über das Thoriumsalz cyclisiert hatten, beschreiben in Mengen von einigen Milligramm zwei Semicarbazone vom Smp. 226° (oder 206°, was aus dem Text nicht klar hervorgeht) und 205° erhalten zu haben, wovon nur Stickstoffbestimmungen ausgeführt wurden. Obwohl der N-Wert des ersteren für das zu erwartende Keton II stimmt und der des zweiten für das Semicarbazon eines um zwei CH₂-Gruppen ärmeren Ketons, entbehrt speziell im letzteren Falle wegen der unvollständigen Analyse die Schlussfolgerung der Autoren der nötigen Begründung.

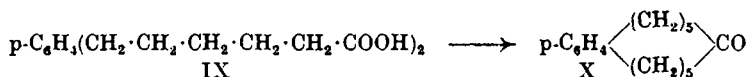
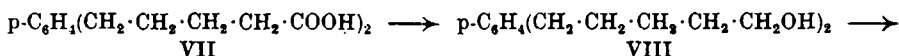
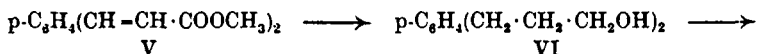
Benzolkern angliedert und somit im cyclischen Keton ganz oder teilweise ein methylierter 15-Ring vorliegen könnte.



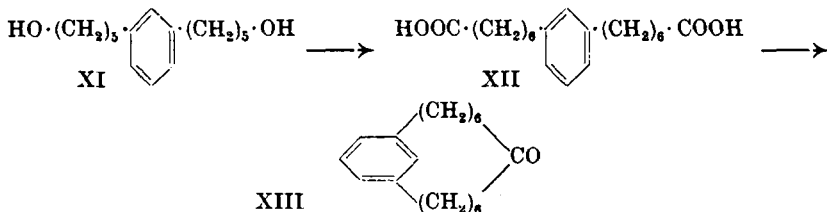
Wir haben daher getrachtet Benzo-polymethylenringe ausgehend von Dicarbonsäuren mit gesicherter Konstitution herzustellen. Zur Gewinnung solcher wählten wir den Weg über die *Bouveault'sche* Reduktion geeigneter Phenylen-difettsäure-ester. Aus dem m-Phenylen-diessigester (III) erhielten wir so nur eine ganz geringe Ausbeute an dem 2,2'-(m-Phenylen)-diäthylalkohol (IV):



Ein gut gangbarer Weg ergab sich dagegen ausgehend von den m- und p-Phenylen-diacrylsäure-estern. Es wurde so aus der p-Verbindung (V) glatt der p-Phenylen-dipropylalkohol (VI) erhalten, dessen Bromid durch Malonestersynthese die p-Phenylen-dipentylsäure (VII) ergab. Nochmalige *Bouveault'sche* Reduktion des Diesters der letzteren lieferte den Dialkohol VIII, der durch Umsetzung seines Bromids mit Kaliumcyanid und nachfolgende Verseifung in die p-Phenylen-dihexylsäure (IX) überging. Bei der trockenen Destillation des Ceriumsalzes der letzteren war das zu erwartende 5,5'-(p-Phenylen)-dipentylketon (X) nicht nachweisbar.



Auf ganz gleichem Wege stellten wir dann den 5,5'-(m-Phenylen)-dipentylalkohol her (XI), der nach der Malonestersynthese in die 7,7'-(m-Phenylen)-diheptylsäure (XII) übergeführt wurde. Die trockene Destillation von deren Ceriumsalz gab in etwa 2-proz. Ausbeute das 6,6'-(m-Phenylen)-dihexylketon (XIII).



Die Tatsache, dass sich ein 15-gliedriger Ring in der p-Stellung nicht schliessen liess (Keton X), ein m-ständiger 16-gliedriger dagegen

wohl (Keton XIII), macht die Prüfung der Frage nach der minimal nötigen Zahl der Ringglieder eines in den m- bzw. p-Stellungen an den Benzolring noch eben schliessbaren Ringes wünschenswert. Es wird dazu nötig sein, in der p-Reihe über den 15-Ring hinaus zu gehen und in der m-Reihe zu versuchen, kleinere als 16-gliedrige Ringe an den Benzolring anzugliedern. Auf die theoretische Seite dieser Fragen werden wir erst nach der Beendigung der noch nötigen experimentellen Arbeit eingehen.

Experimenteller Teil.

Terephthalaldehyd.

Die Literaturvorschriften¹⁾ wurden in folgender Weise modifiziert. In starkem Sonnenlicht fügte man zu 400 g p-Xylol, das am Rückfluss erhitzt wurde, so rasch es die Heftigkeit der Reaktion erlaubte, 2,4 kg Brom, wobei man die Temperatur allmählich von 100° auf 160° steigerte. Die noch heisse Reaktionsmasse goss man in eine Porzellanschale und liess unter Rühren erkalten. Die körnige Masse wusch man mit Chloroform und erwärmte die erhaltenen 1150 g mit 3,4 kg konz. Schwefelsäure am Wasserbade. Nach Beendigung der Umsetzung wurde in die 15-fache Menge Wasser gegossen und der abgeschiedene feste Aldehyd aus Alkohol umkrystallisiert. Smp. 116°. Ausbeute aus dem Bromkörper 85–90%.

2,2'-(p-Phenylen)-diacrylsäure-dimethylester (V).

Die Kondensation des Terephthalaldehyds mit Malonsäure wurde nach den Angaben von *Sikkibhushan Dutt*²⁾ mit 80-proz. Ausbeute durchgeführt. Die Veresterung ging nur gut über das Chlorid: es wurden dazu 100 g fein gepulverte p-Phenylen-diacrylsäure mit 140 g Phosphorpentachlorid vorsichtig erwärmt. Das Umsetzungsprodukt goss man in dünnem Strahl in 2 Liter Methylalkohol und krystallisierte den beim Erkalten abgeschiedenen Dimethylester aus dem gleichen Lösungsmittel um. Die farblosen glänzenden Blättchen schmolzen bei 167–168°.

$C_{14}H_{14}O_4$ Ber. C 68,3 H 5,7 Gef. C 68,3 H 5,6%

3,3'-(p-Phenylen)-dipropylalkohol (VI).

1 Mol des Dimethylesters V wurde in etwas absolutem Alkohol suspendiert, dazu 24 Atome Natrium eingetragen und unter Erhitzen auf 100–110° das Natrium durch weiteren Alkoholzusatz in Lösung gebracht. Dann wurde unter Wasserzusatz noch einige Zeit erwärmt, den Äthylalkohol destillierte man mit Wasserdampf ab und extrahierte aus dem Rückstand das Glykol mit Äther. Die regenerierten sauren Anteile wurden wieder verestert und die erhaltenen Ester von neuem der Reduktion unterzogen. Die Ausbeute

¹⁾ *Hönig*, M. 9, 1150 (1888), *Thiele und Günther*, A. 347, 110 (1906).

²⁾ *Quart. Journ. Indian Chem. Soc.* 1, 297 (1925).

bei der ersten Reduktion war 50%. Das bei 178—180° (1 mm) siedende Produkt erstarrte nach einiger Zeit und schmolz dann bei 55°.

$C_{12}H_{18}O_2$ Ber. C 74,2 H 9,3 Gef. C 73,8 H 9,5%

Das Dibromid bereitete man durch Sättigen des auf 120—130° erhitzten p-Phylen-dipropylalkohols mit trockenem Bromwasserstoff. Das Umsetzungsprodukt wurde in Äther aufgenommen, mit Sodalösung gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Bei der Destillation im Hochvakuum findet teilweise Zersetzung statt. Das bei 158—162° (1 mm) siedende Öl wurde daher vor der Analyse nochmals durch Waschen mit Sodalösung gereinigt.

$C_{12}H_{16}Br_2$ Ber. Br 50,0 Gef. 49,5%

5,5'-(p-Phylen)-dipentylsäure-diäthylester (Diester von VII).

Zu einer Lösung von 2 Atom Natrium in der 10-fachen Menge absolutem Alkohol wurden 4 Mol Malonester zugefügt und dann das Gemisch mit 1 Mol Dibromid von VI einige Stunden bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion erwärmt. Vom neutralen Reaktionsgemisch wurde der überschüssige Malonester im Vakuum abdestilliert. Den Rückstand verseifte man, ohne ihn zu destillieren, mit alkoholischer Lauge in der Hitze, dampfte den Alkohol mit Wasserdampf ab, säuerte an und erhitze die isolierte Tetracarbon-säure auf 180—200°. Nach der Beendigung der Gasentwicklung veresterte man den Rückstand durch Kochen mit 10-proz. alkoholischer Schwefelsäure. Die Ausbeute an dem bei etwa 195° (0,4 mm) siedenden Diäthylester betrug über 80%.

$C_{20}H_{30}O_4$ Ber. C 71,8 H 9,0 Gef. C 72,0 H 8,6%

5,5'-(p-Phylen)-dipentylalkohol (VIII).

Durch Reduktion von 43 g p-Phylen-dipentylsäure-diäthylester mit Natrium und Alkohol in der oben beschriebenen Weise erhielt man 21 g des bei 200—205° (1 mm) siedenden p-Phylen-dipentylalkohols, der nach dem Erstarren bei 46—47° schmolz. Ausbeute 66%.

$C_{16}H_{26}O_2$ Ber. C 76,8 H 10,4 Gef. C 76,9 H 10,2%

6,6'-(p-Phylen)-dihexylsäure (IX).

Das aus dem Dialkohol gewonnene rohe Dibromid wurde nicht destilliert, sondern mit überschüssigem Kaliumcyanid in wässrig-alkoholischer Lösung 8 Stunden gekocht. Nach dem Zusatz von 8 Mol Kaliumhydroxyd wurde bis zur Beendigung der Ammoniak-entwicklung weiter gekocht. Die erhaltene Dicarbonsäure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 124—125°.

$C_{18}H_{26}O_4$ Ber. C 70,6 H 8,5 Gef. C 70,7 H 8,7%

2,2'-(m-Phenylen)-diacrylsäure-dimethylester.

Den Isophthal-aldehyd stellte man in der Hauptsache unter Befolgung der Angaben von *Thiele* und *Günther* (l. c.) her. Die Isolierung des Aldehyds aus dem Rohprodukt geschah aber nicht durch Destillation mit Wasserdampf, sondern durch mehrmaliges Ausziehen mit Essigester. Der Schmelzpunkt des im Vakuum destillierten Isophthal-aldehyds war 85—86°, also nur etwa 3° unter dem des ganz reinen Produkts.

Die Kondensation mit Malonsäure wurde nach der oben für die p-Verbindung angegebenen Vorschrift ausgeführt. Der aus der rohen Säure bereitete Dimethylester schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 133°. Die Ausbeute betrug 85%.

$C_{14}H_{14}O_4$ Ber. C 68,3 H 5,6 CH_3O 25,2 Gef. C 67,9 H 5,6 CH_3O 25,2%

3,3'-(m-Phenylen)-dipropylalkohol.

Die *Bouveault*'sche Reduktion des m-Phenylen-diacrylsäureesters lieferte den Dialkohol in etwa 50-proz. Ausbeute. Die zähe Flüssigkeit wurde auch bei langem Stehen nicht fest. Der Siedepunkt lag bei 165—168° (0,2 mm).

$C_{12}H_{18}O_2$ Ber. C 74,2 H 9,3 Gef. C 74,0 H 9,4%

Das daraus bereitete Bromid hatte einen Siedepunkt von 165—168° (0,2 mm). Der Bromgehalt des Destillats war nach dem Waschen mit Sodalösung und Trocknen 49,7% (Ber. für $C_{12}H_{16}Br_2$ = 50,0%). Da aber bei der Destillation eine geringe Zersetzung stattfindet, wurde das Rohprodukt für die weitere Verarbeitung gebraucht.

5,5'-(m-Phenylen)-dipentylsäure-diäthylester.

Die Ausbeute an diesem Ester betrug über 80%, berechnet ausgehend vom m-Phenylen-dipropylalkohol, dessen Bromid in der beschriebenen Weise verarbeitet wurde. Der Diester siedet bei 185—187° (0,3 mm).

$C_{20}H_{30}O_4$ Ber. C 71,8 H 9,0 Gef. C 72,0 H 9,0%

5,5'-(m-Phenylen)-dipentylalkohol (XI).

Die *Bouveault*-Reduktion des eben beschriebenen Diesters lieferte eine über 70-proz. Ausbeute an diesem Dialkohol. Die zähe Flüssigkeit siedete bei 192—195° (0,3 mm). Das daraus bereitete rohe Bromid besass undestilliert einen Bromgehalt von 43,3% (Ber. für $C_{16}H_{24}Br_2$ = 42,6%).

7,7'-(m-Phenylen)-diheptylsäure (XII).

Die nach der Malonestersynthese und Erhitzen des Verseifungsproduktes gewonnene rohe Säure wurde zur Reinigung mit methyl-

alkoholischer Schwefelsäure verestert. Der Siedepunkt des Esters lag bei 207—210° (0,3 mm). Die durch Verseifung gewonnene Säure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 65°.

$C_{20}H_{30}O_4$ Ber. C 71,8 H 9,0 Gef. C 71,6 H 9,0%

2,2'-(*m*-Phenylen)-diäthylalkohol (IV).

Aus *m*-Xylylen-dibromid wurde das Dicyanid bereitet, das bei 228—233° (30 mm) siedete. Smp. 27°. Durch längeres Kochen mit gesättigter alkoholischer Salzsäure wurde daraus direkt der Diäthylester der *m*-Phenylen-diessigsäure (III) gewonnen, dessen Siedepunkt bei 190—195° (17 mm) lag. Die *Bouveault*'sche Reduktion des Esters wurde zweimal ausgeführt, wobei man nur einige Prozente des erwarteten Alkohols erhielt¹⁾.

$C_{10}H_{14}O_2$ Ber. C 72,3 H 8,4 Gef. C 72,2 H 8,3%

p-Phenylen-essigsäure-undecylsäure (I).

Gearbeitet wurde nach der Vorschrift von *Fourneau* und *Baranger*²⁾ mit dem Unterschied, dass am Anfang nicht die Phenyl-essigsäure zum Aluminiumchlorid zugefügt wurde, sondern umgekehrt und dann am Schlusse nicht die Estersäure destilliert wurde, sondern zuerst durch Veresterung mit kochender alkoholischer Schwefelsäure der Diäthylester bereitet wurde. Derselbe siedet bei 214—220° (0,8 mm). Die Ausbeute betrug 32%, während *Fourneau* und *Baranger* die Estersäure in 18-proz. Ausbeute erhielten. Die Verseifung des Diäthylesters lieferte nur amorphe Produkte, die auch bei langem Stehen nicht krystallisierten.

Oxydation. 5 g der Säure wurden in alkalischer Lösung mit einer 4-proz. wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat bei Zimmertemperatur bis zum Verschwinden der Violettfärbung stehen gelassen. Nach dem Filtrieren und Eindampfen auf ein kleines Volumen wurde angesäuert. Der Niederschlag löste sich zum Teil in Äther. Der ungelöste Anteil lieferte glatt Terephtalsäure-dimethylester (Smp. und Mischprobe 138°). Der in Äther lösliche Anteil stellt ein Gemisch dar, worin die Anwesenheit von Phtalsäure durch die Fluoresceinreaktion wahrscheinlich gemacht wurde.

Cyclisation der 7,7'-(*m*-Phenylen)-diheptylsäure zum
6,6'-(*m*-Phenylen)-dihexyl-keton (XIII).

65 g der Säure wurden in 900 cm³ 2-proz. Natronlauge gelöst, mit 3 Liter kochendem Wasser verdünnt und auf einmal in eine Lösung von 85 g Ceronitrat in 3 Liter heissem Wasser unter gutem

¹⁾ v. Braun, B. 49, 2647 (1917) erhielt bei der gleichen Reduktion in der *o*-Reihe überhaupt keinen Dialkohol.

²⁾ Bl. [4] 49, 1161 (1931); vgl. auch Franz. Pat. 679041 (C. 1930, II, 307).

Schütteln gegossen. Der sofort ausfallende Niederschlag betrug 118 g. Beim Erhitzen des Salzes im Vakuum fand hauptsächlich zwischen 400—450° die Zersetzung zu flüchtigen Produkten statt. Das Destillat wog 41 g und der Rückstand 32 g. Die Destillation bei 9 mm Druck ergab folgende Fraktionen:

1) 50—100°, 6,4 g; 2) 100—150°, 6,6 g; 3) 150—190°, 6,3 g; 4) 190—230°, 7,7 g.

Die Fraktionen 2—4 wurden mit der 10-fachen Menge 10-proz. alkoholischer Semicarbazid-acetatlösung unter Schütteln $\frac{1}{2}$ Stunde auf 50° erwärmt. Nach mehrtägigem Schütteln liess man den Alkohol bei Zimmertemperatur verdunsten, wobei neben öligen Produkten auch Krystalle abgeschieden wurden. Aus Fraktion 4 erhielt man beim Digerieren des Gemisches mit Petroläther 1,3 g eines festen Semicarbazons, das nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 153—155° schmolz.

4,194 mg Subst. gaben 11,16 mg CO₂ und 3,54 mg H₂O

C₂₀H₃₁ON₃ Ber. C 72,8 H 9,5 %

Gef. „ 72,57 „ 9,45%

Aus der Fraktion 3 erhielt man nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in geringer Menge ein bei etwa 110° schmelzendes Semicarbazon, dessen Analysenwerte (C 70,5 H 9,2%) vorläufig keinen Anhaltspunkt über dessen vermutliche Konstitution gaben.

Reines Keton XIII. 0,9 g des bei 153—155° schmelzenden Semicarbazons wurden mit 1 g Oxalsäure und 1 g Wasser 8 Stunden am kochenden Wasserbade erhitzt. Das regenerierte Keton siedet als dickflüssiges farbloses Öl bei etwa 205° (0,8 mm).

3,791 mg Subst. gaben 11,63 mg CO₂ und 3,54 mg H₂O

C₁₉H₂₈O Ber. C 83,8 H 10,5 %

Gef. „ 83,67 „ 10,45%

$d_4^{21} = 0,9935$, $n_D^{21} = 1,5265$, M_D Ber. für C₁₉H₂₈O $\bar{f} = 3 = 84,15$, Gef. = 84,19

Utrecht, Organisch-chemisches Laboratorium der Universität
und Genf, Laboratorium der Firma *M. Naef & Co., A.-G.*