

Offene Ketten und Isocyclen In 2 Hälften

HANS MEYER

 Springer

LEHRBUCH DER ORGANISCH-CHEMISCHEN METHODIK

VON

DR. HANS MEYER

O. Ö. PROFESSOR DER CHEMIE I. R. AN DER DEUTSCHEN UNIVERSITÄT
ZU PRAG

DRITTER BAND SYNTHESE DER KOHLENSTOFFVERBINDUNGEN

ERSTER TEIL
OFFENE KETTEN UND ISOCYCLEN
IN ZWEI HÄLFTEN



SPRINGER-VERLAG WIEN GMBH
1938

SYNTHESE DER KOHLENSTOFFVERBINDUNGEN

VON

DR. HANS MEYER

O. Ö. PROFESSOR DER CHEMIE I. R. AN DER DEUTSCHEN UNIVERSITÄT
ZU PRAG

ERSTER TEIL
OFFENE KETTEN UND ISOCYCLLEN
IN ZWEI HÄLFTEN

1. HÄLFTE



SPRINGER-VERLAG WIEN GMBH
1938

ISBN 978-3-7091-3238-8 ISBN 978-3-7091-3245-6 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-7091-3245-6

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.
COPYRIGHT BY 1938 SPRINGER-VERLAG WIEN
URSPRÜNGLICH ERSCHIENEN BEI JULIUS SPRINGER IN VIENNA.

Vorwort.

Obwohl wir über eine große Anzahl guter Lehrbücher der organischen Chemie verfügen, gibt es doch kein Werk, das sich systematisch und erschöpfend mit den Methoden der Synthese von Kohlenstoffverbindungen beschäftigen würde.

Diesem allseits gefühlten Mangel abzuhelpfen, ist das vorliegende Buch bestimmt. Unter Synthesen sind dabei alle Vorgänge verstanden, die zur Verlängerung oder Verzweigung von Kohlenstoffketten führen, ferner Ringschlüsse, Ring-erweiterungen und -verengerungen, endlich Ringsprengungen.

Es werden zunächst für jede Körperklasse die Methoden besprochen, die zur Gewinnung ihrer Vertreter führen. Dann folgt eine „Beschreibung der Synthesen“, welche Konstitutionsformel, Arbeitsvorschrift, Ausbeutemöglichkeit und andere wichtige Angaben enthält. Die Beschreibung ist notwendigerweise kurz gehalten, wird aber im allgemeinen zum Nacharbeiten genügen, ohne daß es notwendig wäre, die überall angegebenen Literaturstellen einzusehen.

Es sind nur solche Substanzen aufgenommen, deren Formel eindeutig feststeht, und es werden fast nur direkte Synthesen verzeichnet.

Das Buch enthält auch eine Anzahl bisher unveröffentlicher Beobachtungen des Verfassers.

Die heterocyclischen Verbindungen sollen in einem weiteren Bande behandelt werden, der in Vorbereitung ist.

Dies war nicht nur wegen der Fülle des Materials geboten, sondern ist auch dadurch bedingt, daß hier vielfach andere Methoden gebraucht werden. Die Arbeitsgebiete sind verschieden und daher werden die „Heterocyclischen Verbindungen“ auch zum Teil einen anderen Leserkreis finden.

Wiederholt war es notwendig, auf den ersten Band dieses Lehrbuches zu verweisen und umgekehrt wird in der im Erscheinen begriffenen Neuauflage der „Analyse“ des öfteren auf das vorliegende Werk verwiesen, denn Analyse und Synthese gehören zusammen, wie nach Goethes schönem Bilde das Aus- und Einatmen.

Prag, im Januar 1938.

Hans Meyer.

Inhaltsverzeichnis.

Aliphatische Verbindungen.

Erstes Kapitel.

Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Oxo- und Oxy-Oxoverbindungen.

	Seite
I. Kohlenwasserstoffe	3
A. Paraffine	3
B. Olefine	25
C. Acetylene	35
II. Alkohole	38
A. Primäre Alkohole	38
B. Sekundäre Alkohole	41
C. Tertiäre Alkohole	47
D. Alkenole	72
E. Acetylenalkohole	82
F. Glykole	85
G. Triole	105
III. Aldehyde	109
IV. Ketone	111
V. Ungesättigte Aldehyde	133
VI. Ungesättigte Ketone	135
VII. Dialdehyde	144
VIII. Diketone	145
IX. Ketonaldehyde	148
X. Polyketone	149
XI. Oxyaldehyde	155
XII. Oxyketone	158
XIII. Dioxyaldehyde	160
XIV. Dioxyketone	160
XV. Oxydiketone	161
XVI. Trioxyaldehyde	161
XVII. Oxytriketone	161
XVIII. Dioxydiketone	161
XIX. Tetraoxyketone	161
XX. Oxytetraketone	161
XXI. Dioxytetraketone	161
XXII. Dioxyhexaketone	162
XXIII. Pentaoxyketone (Ketohexosen)	162

Zweites Kapitel.

Aliphatische Carbonsäuren.

I. Fettsäuren	170
II. Olefincarbonsäuren	179
III. Diolefincarbonsäuren	183
IV. Säuren mit dreifacher Bindung	184
A. Malonsäuregruppe	188
B. γ -Dicarbonsäuren (Bernsteinsäurereihe)	192
C. Säuren, deren Carboxyle durch mehr als 2 C-Atome getrennt sind	195
V. Noch stärker ungesättigte Säuren	185
VI. Dicarbonsäuren	188
VII. Olefindicarbonsäuren	214

	Seite
VIII. Diolefindicarbonsäuren	221
IX. Acetylen- und Polyacetylendicarbonsäuren	222
X. Tricarbonsäuren	224
A. Alle Carboxyle am gleichen C-Atom	224
B. Zwei Carboxyle am gleichen C-Atom	224
C. Die Carboxyle an drei verschiedenen C-Atomen	229
XI. Ungesättigte Tricarbonsäuren	241
XII. Tetracarbonsäuren	244
A. Säuren mit zweifacher Malonsäurestellung	244
B. Säuren mit einfacher Malonsäurestellung	247
C. Säuren ohne Malonsäurestellung	249
XIII. Olefintetracarbonsäuren	257
A. Säuren mit zweifacher Malonsäurestellung	257
B. Säuren mit einfacher Malonsäurestellung	258
C. Säuren ohne Malonsäurestellung	258
XIV. Pentacarbonsäuren	259
A. Säuren mit zwei Malonsäurestellungen	259
B. Säuren mit einer Malonsäurestellung	260
XV. Ungesättigte Pentacarbonsäuren	260
A. Säuren mit zweifacher Malonsäurestellung	260
B. Säuren mit einfacher Malonsäurestellung	260
XVI. Hexacarbonsäuren	262
XVII. Ungesättigte Hexacarbonsäuren	262
XVIII. Säuren mit mehr als sechs Carboxylgruppen	262

Drittes Kapitel.

Oxysäuren, Oxosäuren und Oxyoxosäuren.

Erster Abschnitt: Oxysäuren	265
I. Monooxysäuren	265
A. α -Oxysäuren	265
B. β -Oxysäuren	270
C. Disjunkte Oxysäuren	274
II. Ungesättigte Oxysäuren	284
III. Dioxysäuren	287
IV. Trioxysäuren	287
V. Oxydicarbonsäuren	287
A. Oxymalonsäuregruppe (Tartronsäuren)	287
B. Oxybernsteinsäurenreihe	288
C. Disjunkte Oxydicarbonsäuren	289
VI. Ungesättigte Oxydicarbonsäuren	290
VII. Tetraoxycarbonsäuren	290
VIII. Dioxycarbonsäuren	294
A. Malonsäurereihe	294
B. Bernsteinsäurereihe	294
C. Disjunkte Dioxycarbonsäuren	294
IX. Pentaoxycarbonsäuren	294
X. Oxytricarbonsäuren	295
XI. Hexa- bis Octaoxycarbonsäuren	295
XII. Dioxycarbonsäuren	296
XIII. Oxytetracarbonsäuren	296
XIV. Dioxycarbonsäuren	296
XV. Oxyhexacarbonsäuren	296
Zweiter Abschnitt: Oxosäuren	302
I. Aldehydsäuren	302
A. β -Aldehydsäuren	302
B. γ -Aldehydsäuren	302
II. Ketonensäuren	302
A. α -Ketonensäuren	302
B. β -Ketonensäuren	303
C. γ -Ketonensäuren	307
D. δ -Ketonensäuren usw.	308
III. Ungesättigte Ketonensäuren	309

	Seite
IV. Diketonsäuren	325
1.2-Diketonsäuren	325
1.3-Diketonsäuren	325
1.4-Diketonsäuren	327
1.5-Diketonsäuren	327
1.7-Diketonsäuren	328
V. Aldehydketonsäuren	328
VI. Ungesättigte Diketonsäuren	328
VII. Ketodicarbonsäuren	332
A. Malonsäuregruppe	332
B. Oxallessigsäurereihe	333
C. Ketobernsteinsäurereihe	334
D. Ketoglutarsäurereihe	335
E. Höhere Ketodicarbonsäuren	337
VIII. Ungesättigte Ketodicarbonsäuren	337
IX. Aldehydodiketonsäuren	338
X. Triketocarbonsäuren	338
XI. Diketodicarbonsäuren	347
A. Malonsäurereihe	347
B. Bernsteinsäurereihe	347
C. Adipinsäurereihe	347
D. Glutarsäurereihe	347
E. Höhere Diketodicarbonsäuren	348
XII. Ungesättigte Diketodicarbonsäuren	348
XIII. Ketotricarbonsäuren	351
A. Säuren mit einer Malonsäurestellung	351
B. Ketotricarballylsäuren	351
C. Höhere Ketotricarbonsäuren	352
XIV. Ungesättigte Ketotricarbonsäuren	352
XV. Triketodicarbonsäuren	352
XVI. Tetraoxodicarbonsäuren	352
XVII. Ketotetracarbonsäuren	353
XVIII. Triketotricarbonsäuren	353
XIX. Diketotetracarbonsäuren	353
A. Säuren mit zwei Malonsäurestellungen	353
B. Alkylden-bis-oxallessigsäuren	353
XX. Ketopentacarbonsäuren	354
Dritter Abschnitt: Oxyoxosäuren	359
I. Oxyketonsäuren	359
A. Oxyacetessigsäuren	359
B. Weitere Oxyketonsäuren	360
II. Oxyaldehydsäuren	360
III. Oxydiketocarbonsäuren, Oxyketodicarbonsäuren	360
IV. Dioxydiketodicarbonsäuren, Oxytriketodicarbonsäuren	360

Viertes Kapitel.

Aliphatische Aminoderivate.

I. Aminoderivate von Kohlenwasserstoffen	364
II. Aminoalkohole	364
III. Aminoketone	364
IV. Aminosäuren	366
A. α -Aminosäuren	366
B. Aminosäuren mit größerem Abstand der NH_2 - von der Carboxyl- gruppe	368
V. Diaminosäuren	368
VI. Aminodicarbonsäuren	369
VII. Aminotricarbonsäuren	369
VIII. Ungesättigte Aminodicarbonsäuren	369
IX. Oxyaminosäuren	369
X. Oxyaminodicarbonsäuren	370
XI. Polyoxyaminosäuren	370
XII. Aminoketonsäuren	370

Isocyclische Verbindungen.

Erstes Kapitel.

Cyclische Kohlenwasserstoffe.

	Seite
A. Alicyclische Verbindungen	379
I. Einkernige Verbindungen	379
II. Ungesättigte Verbindungen	380
III. Verbindungen mit Brückenbindung	381
IV. Verbindungen mit zwei Kernen	381
V. Verbindungen mit zwei Doppelbindungen	381
VI. Fulvene	382
B. Aromatische Kohlenwasserstoffe	391
I. Einkernige Verbindungen	391
II. Einkernige Kohlenwasserstoffe mit ungesättigten Seitenketten	428
a) Olefinbenzole	428
b) Acetylenbenzole	436
c) Diolefinbenzole	436
III. Naphthalingruppe	438
IV. Diphenylgruppe	443
V. Diphenylmethangruppe (Ditane)	447
VI. Dibenzylgruppe	452
VII. Diphenylpropangruppe	455
VIII. Verbindungen, in denen zwei Benzolkern durch mehr als drei Kohlenstoffe miteinander verknüpft sind	456
IX. Fluorengruppe	456
X. Stilbengruppe	472
XI. Diphenylmethanderivate mit ungesättigter Seitenkette	475
XII. Tolane	482
XIII. Diphenylpolyene und -polyine	482
Verbindungen mit mehreren Acetylenbindungen	484
XIV. Naphthalingruppe	484
XV. Verbindungen, die drei Benzolkern enthalten	485
XVI. Verbindungen, welche Benzolkern sowohl durch aliphatische Ketten als auch durch cyclische Komplexe verbunden enthalten	487
XVII. Verbindungen mit vier Benzolresten	488
XVIII. Ungesättigte Tetraphenylverbindungen	491
XIX. Verbindungen mit zwei Naphthalinkernen	491
XX. Ungesättigte Verbindungen mit zwei Naphthalinresten	493
XXI. Verbindungen mit vier Naphthalinkernen	493
XXII. Fluorengruppe	493
XXIII. Verbindungen mit fünf Benzolkernen	495
XXIV. Verbindungen mit sechs Benzolkernen	495
XXV. Verbindungen mit mehr als sechs Benzolkernen	496
XXVI. Kondensierte aromatische Systeme	497
Phenanthrengruppe	497
Dihydroanthracene	497
Anthracengruppe	497
Fulvengruppe	500
Indengruppe	501
Naphthalinderivate	502
Naphthalingruppe	502
Fluorengruppe	503
Weitere Verbindungen	503

Zweites Kapitel.

Oxyverbindungen.

I. Cycloparaffinalkohole	552
Ringalkohole	552
Extracyclische Alkohole	554
Ungesättigte Alkohole	556
A. Die Doppelbindung liegt im Kern	556
B. Die Doppelbindung in der Seitenkette	557
C. Alkohole mit dreifacher Bindung	558
D. Alkohole mit zwei Doppelbindungen	558

	Seite
II. Einwertige Phenylparaffinalkohole	580
Primäre Alkohole	580
Sekundäre Alkohole	582
Tertiäre Alkohole	584
III. Phenyleffinalkohole	597
IV. Phenole	599
V. Ungesättigte Phenole	602
VI. Verbindungen, die einen Benzolring und Cycloparaffinringe enthalten	604
VII. Phenole mit drei Doppelbindungen	606
VIII. Naphthole	606
IX. Alkohole von Verbindungen mit zwei Benzolringen	620
X. Phenole mit zwei Benzolringen	622
XI. Ungesättigte Naphthole und Naphthylcarbinole	623
XII. Alkohole mit dreifacher Bindung	623
XIII. Ungesättigte Phenole mit zwei Benzolringen	623
XIV. Weitere Verbindungen	624
XV. Alkohole mit drei Benzolringen	635
XVI. Phenole mit drei Benzolringen	637
XVII. Fluorenderivate	638
XVIII. Naphthalinderivate	638
XIX. Indenderivate	639
XX. Verbindungen mit vier Benzolringen	639
XXI. Verbindungen mit fünf Benzolringen	640
XXII. Verbindungen mit sechs Benzolringen	641
XXIII. Cycloparaffindiole	653
XXIV. Aromatische Diole	655
XXV. Diole mit zwei Benzolringen	672
XXVI. Dioxyverbindungen mit drei Benzolresten	691
XXVII. Verbindungen mit zwei Naphthalinresten	693
XXVIII. Weitere Verbindungen	694
XXIX. Verbindungen mit vier Benzolringen	694
XXX. Verbindungen mit fünf oder mehr Benzolringen	697
XXXI. Verbindungen mit drei Hydroxylgruppen	713
XXXII. Tetraoxyverbindungen	721
XXXIII. Pentaoxyverbindungen	723
XXXIV. Hexaoxyverbindungen	724
XXXV. Heptaoxyverbindungen	725
XXXVI. Octaoxyverbindungen	725
XXXVII. Enneaoxyverbindungen	726

Drittes Kapitel.

Oxoverbindungen.

I. Cycloparaffinaldehyde	736
II. Aromatische Aldehyde	741
III. Cycloparaffinketone	753
Ungesättigte Ketone	773
IV. Aromatische Monoketone	789
V. Ungesättigte Ketone	812
VI. Ketone mit einem Cycloparaffinring	814
VII. Kondensierte Systeme	815
VIII. Naphthalinketone	818
IX. Verbindungen mit zwei Benzolringen	833
X. Ungesättigte Ketone	839
XI. Verbindungen mit einem Cycloparaffinrest	840
XII. Kondensierte Ringsysteme	841
XIII. Naphthalinderivate	842
XIV. Weitere Verbindungen	843
XV. Aldehyde	845
XVI. Verbindungen mit drei Benzolringen	862
XVII. Ungesättigte Verbindungen	863
XVIII. Kondensierte Ringsysteme	863
XIX. Verbindungen mit vier oder fünf Benzolkernen	869
XX. Alicyclische Ketonaldehyde und Diketone	885

	Seite
XXI. Aromatische Ketonaldehyde	894
XXII. Aromatische Diketone	895
XXIII. Verbindungen mit Cycloketonresten	896
XXIV. Verbindungen mit Brückenbindung	898
XXV. Verbindungen mit zwei Benzolkernen	906
XXVI. Ketonaldehyde	908
XXVII. Anthrachinone	908
XXVIII. Phenanthrenchinone	911
XXIX. Indenderivate	911
XXX. Verbindungen mit einem Cycloparaffinring	912
XXXI. Ungesättigte Verbindungen	912
XXXII. Weitere cyclische Verbindungen	912
XXXIII. Verbindungen mit drei Benzolringen	922
XXXIV. Verbindungen mit einem Cycloparaffinring	923
XXXV. Verbindungen mit vier Benzolringen	924
XXXVI. Verbindungen mit fünf Benzolringen	924
XXXVII. Naphthalinderivate	924
XXXVIII. Anthracenderivate	925
XXXIX. Weitere Verbindungen	928
XL. Verbindungen mit drei Carbonylgruppen	939
Cycloparaffinderivate	939
Verbindungen mit einem Benzolring	940
Verbindungen mit zwei Benzolringen	941
Verbindungen mit drei Benzolringen	941
Anthrachinonderivate	941
Verbindungen mit vier Benzolringen	942
XLI. Verbindungen mit vier Carbonylgruppen	948
XLII. Verbindungen mit sechs Carbonylgruppen	949
XLIII. Verbindungen mit acht Carbonylgruppen	950

Viertes Kapitel.

Oxyoxoverbindungen.

I. Cycloparaffinderivate	958
II. Aromatische Oxyaldehyde	960
III. Oxyketone	965
IV. Verbindungen mit zwei Benzolkernen	986
V. Ungesättigte Verbindungen	989
VI. Verbindungen mit drei Benzolringen	991
VII. Verbindungen mit vier bis acht Ringen	991
VIII. Oxydiketoverbindungen	1000
IX. Dioxyaldehyde	1000
X. Dioxyketone	1002
XI. Ungesättigte Dioxyaldehyde	1004
XII. Ungesättigte Dioxyketone	1004
XIII. Oxydialdehyde	1004
XIV. Dioxynaphthaldehyde	1004
XV. Dioxynaphthylketone	1005
XVI. Oxydiketone	1005
XVII. Verbindungen mit zwei Benzolringen	1013
XVIII. Ungesättigte Verbindungen	1014
XIX. Oxyanthrachinone	1014
XX. Weitere Verbindungen	1017
XXI. Verbindungen mit drei Benzolringen	1017
XXII. Verbindungen mit vier Benzolringen	1025
XXIII. Verbindungen mit vier Sauerstoffatomen	1025
XXIV. Verbindungen mit zwei Benzolringen	1028
XXV. Dioxyanthrachinone	1030
XXVI. Phenanthrenderivate	1034
XXVII. Weitere Verbindungen	1034
XXVIII. Oxyketondialdehyde	1035
XXIX. Dioxydialdehyde	1035
XXX. Oxytriketone	1035
XXXI. Verbindungen mit fünf Sauerstoffatomen	1053

	Seite
XXXII. Verbindungen mit sechs Sauerstoffatomen	1056
XXXIII. Verbindungen mit sieben Sauerstoffatomen	1059
Verbindungen mit acht Sauerstoffatomen	1059
Verbindungen mit zehn Sauerstoffatomen	1060

Fünftes Kapitel.

Carbonsäuren.

I. Alicyclische Monocarbonsäuren	1074
II. Aromatische Monocarbonsäuren	1085
III. Ungesättigte Säuren	1109
IV. Verbindungen mit zwei Benzolringen	1116
V. Verbindungen mit drei oder vier Benzolringen	1137
VI. Alicyclische Dicarbonsäuren	1142
Ungesättigte Verbindungen	1145
VII. Aromatische Dicarbonsäuren	1155
VIII. Ungesättigte Dicarbonsäuren	1159
IX. Naphthalindicarbonsäuren	1160
X. Verbindungen mit zwei Benzolringen	1170
XI. Ungesättigte Verbindungen	1172
XII. Verbindungen mit kondensierten Ringsystemen	1173
XIII. Tricarbonsäuren	1188
Alicyclische Tricarbonsäuren	1188
XIV. Aromatische Tricarbonsäuren	1190
XV. Tetracarbonsäuren	1191
Alicyclische Säuren	1191
XVI. Aromatische Tetracarbonsäuren	1193
XVII. Alicyclische Penta- bis Octacarbonsäuren	1194
XVIII. Aromatische Hexacarbonsäuren	1194

Sechstes Kapitel.

Oxy- und Oxyoxocarbonsäuren.

Erster Abschnitt: Oxy Säuren	1204
I. Alicyclische Monooxysäuren	1204
II. Aromatische Oxycarbonsäuren	1206
III. Ungesättigte Oxy Säuren	1218
IV. Verbindungen mit zwei Benzolkernen	1220
V. Verbindungen mit drei oder vier Benzolringen	1223
VI. Verbindungen mit zwei Hydroxylgruppen	1234
VII. Trioxycarbonsäuren	1246
VIII. Alicyclische Oxydicarbonsäuren	1247
IX. Aromatische Oxydicarbonsäuren	1247
X. Tetraoxycarbonsäuren	1248
XI. Dioxycarbonsäuren	1249
XII. Trioxydicarbonsäuren	1250
XIII. Oxytricarbonsäuren	1250
XIV. Dioxytricarbonsäuren	1250
XV. Dioxytetracarbonsäuren	1250
XVI. Hexaoxydicarbonsäuren	1250
Zweiter Abschnitt: Oxosäuren	1262
I. Alicyclische Monooxosäuren	1262
II. Aromatische Aldehydsäuren	1270
III. Aromatische Keton säuren	1271
IV. Verbindungen mit zwei Benzolringen	1284
V. Alicyclische Diketonsäuren	1299
VI. Aromatische Diketonsäuren mit einem Benzolring	1299
VII. Verbindungen mit zwei Benzolringen	1300
VIII. Verbindungen mit drei Benzolringen	1301
IX. Aromatische Triketocarbonsäuren	1301
X. Alicyclische Ketodicarbonsäuren	1306
XI. Aromatische Ketodicarbonsäuren	1306

	Seite
XII. Alicyclische Diketodicarbonsäuren	1308
XIII. Aromatische Diketodicarbonsäuren	1309
XIV. Triketodicarbonsäuren	1309
XV. Alicyclische Ketotricarbonsäuren	1309
XVI. Aromatische Ketotricarbonsäuren	1310
XVII. Alicyclische Diketotricarbonsäuren	1310
XVIII. Alicyclische Tetraketocarbonsäuren	1310
XIX. Aromatische Tetraketodicarbonsäuren	1310
XX. Alicyclische Ketotetracarbonsäuren	1311
XXI. Alicyclische Diketotetracarbonsäuren	1311
XXII. Aromatische Diketotetracarbonsäuren	1311
Dritter Abschnitt: Oxyoxocarbonsäuren	1322
I. Aromatische Oxyaldehydsäuren	1322
II. Aromatische Oxyketonsäuren	1322
III. Alicyclische Oxydiketocarbonsäuren	1324
IV. Aromatische Oxydiketocarbonsäuren	1324
V. Aromatische Dioxyketocarbonsäuren	1324
VI. Dioxyaldehydsäuren	1325
VII. Alicyclische Oxyketodicarbonsäuren	1326
VIII. Oxyaldehyddicarbonsäuren	1326
IX. Aromatische Oxyketodicarbonsäuren	1326
X. Trioxyketocarbonsäuren	1326
XI. Dioxydiketocarbonsäuren	1327
XII. Dioxyaldehydketocarbonsäuren	1327
XIII. Oxytriketocarbonsäuren	1327
XIV. Dioxyketodicarbonsäuren	1327
XV. Tetraoxyketocarbonsäuren	1327
XVI. Trioxyketodicarbonsäuren	1327
XVII. Dioxytriketocarbonsäuren	1327
XVIII. Dioxyketotricarbonsäuren	1328
XIX. Dioxydiketodicarbonsäuren	1328
XX. Trioxyketotricarbonsäuren	1328
XXI. Oxyketotetracarbonsäuren	1328
Siebentes Kapitel.	
Aromatische Monoamine	1344
Achstes Kapitel.	
Polyamine, Oxyamine.	
Erster Abschnitt: Polyamine	1357
I. Alicyclische Diamine	1357
II. Aromatische Diamine	1357
III. Triaminverbindungen	1372
IV. Tetraaminoderivate	1373
V. Pentaaminoderivate	1373
Zweiter Abschnitt: Oxyamine	1378
I. Alicyclische Oxyamine	1378
II. Aromatische Oxyamine	1378
III. Dioxyamine	1389
IV. Trioxyamine	1391
V. Tetraoxyamine	1391
Neuntes Kapitel.	
Oxoamine, Oxyoxoamine.	
I. Aminoaldehyde	1396
II. Aromatische Aminoketone	1397
III. Aminodiketone	1398
IV. Aminoxyaldehyde	1399
V. Aminoxyketone	1399

VI. Aminodioxyketone	1400
VII. Aminooxydiketone	1400
VIII. Aminotrioxiketone	1400
IX. Aminotetraoxydiketone	1400

Zehntes Kapitel.

Aminosäuren.

I. Alicyclische Aminosäuren	1409
II. Aromatische Aminomonocarbonsäuren	1409
III. Aminodicarbonsäuren	1411
IV. Aminotetracarbonsäuren	1412

Elftes Kapitel.

Aminoxy- und -oxocarbonsäuren.

I. Oxyaminosäuren	1419
II. Aminodi- und -trioxycarbonsäuren	1419
III. Aminoketonsäuren	1420
IV. Aminodiketonsäuren	1420
V. Aminoxyketonsäuren	1420
Namen- und Sachverzeichnis	1425

Abkürzungen.

A	Alkohol.	M ₁	Hans Meyer, Analyse u. Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 5. Aufl.
Ä:	Ausbeute.	M ₂	Hans Meyer, Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen.
Ä	Aether.	M. J.	Lehrbuch der organischen Chemie von V. Meyer und P. Jacobson.
A. P.	Amerikanisches Patent.	Ö. P.	Österreichisches Patent.
abgepr.	abgepreßt.	Pr.	Produkt.
akt.	aktiviert.	R. P.	Russisches Patent.
alk.	alkoholisch.	red.	reduzieren.
alkal.	alkalisch.	Res.	Resultat.
allm.	allmählich.	Schw. P.	Schweizer Patent.
Am.	Amalgam.	T	Tag, Tage.
An.	Anode.	T.	Teil, Teile.
Aut.	Autoklav.	Tr.	Tropfen.
at.	Atmosphäre.	tr.	trocken, trocknen.
Bzl	Benzol.	U. P.	Ungarisches Patent.
D.	Darstellung.	Üb.	Überschuß.
D. R. P.	Deutsches Reichs-Patent.	verd.	verdünnen, verdünnt.
Eg	Eisessig.	vers.	verseifen.
einl.	einleiten.	Wb.	Wasserbad.
E. K.	Eis-Kochsalz.	wied.	wiederholen, wiederholt.
el.	elektrolysieren, elektrisch.	zers.	zersetzen.
Entf.	Entfärbung.		
entw.	entwässert.		
E. P.	Englisches Patent.		
F. P.	Französisches Patent.		
ger.	gering.		
Hab.	Habilitationschrift.		
i. d. K.	in der Kälte.		
It. P.	Italienisches Patent.		
Kan. P.	Kanadisches Patent.		
Kat.	Katalysator.		
Kath.	Kathode.		
kr.	kristallisiert.		
Kw.	Kohlenwasserstoff.		

Wenn nicht anders vermerkt, ist unter A stets absoluter Alkohol, unter „Ester“ (neutraler) Aethylester, unter H₂SO₄ konzentrierte Schwefelsäure zu verstehen.

Aliphatische Verbindungen.

Erstes Kapitel.

Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Oxo- und Oxy-Oxoverbindungen.

I. Kohlenwasserstoffe.

A. Paraffine.

Methode von WURTZ.¹

Wirken halogenentziehende Agentien auf Halogenalkyle, so erfolgt nach der Gleichung:



Bildung eines Paraffins.

Als geeignetes Metall dient vor allem *Natrium*, das manchmal auch durch *Kalium* ersetzt wird: doch wirkt letzteres öfters zu stürmisch.⁴ In neuerer Zeit wird auch öfters *Lithium* verwendet. Früher wurde *Zink*⁵ benutzt, das aber Arbeiten unter Druck und höhere Temperatur erfordert. Auch bleibt es in Fällen wirkungslos, wo Natrium zum Ziele führt.⁶ Die Wirkung der Metalle kann durch Anwendung von *Amalgamen* gemildert werden. Auch *Quecksilber* allein ist versucht worden. In diesem Fall erfordert die Reaktion *Sonnenlicht*.

Größere Bedeutung hat der Ersatz des Natriums durch *Magnesium*⁷ gewonnen, das auch mit *Alkylchloriden* reagiert, wofür Natrium nicht geeignet ist. Es ist namentlich von Wert für die Gewinnung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe. In Einzelfällen wurden auch *Kupfer*, *Silber (Amalgam)*, *Nickel*, *Aluminium (Amalgam)* und *Arsen* angewendet. Sehr geeignet sind *Natrium-Kalium-Legierungen*.⁸

Ausführung der Synthesen mit Natrium. Das Metall wird entweder in Form blanker Späne oder als frisch gezogener Draht oder endlich als Pulver angewendet. Gewöhnlich setzt die Reaktion von selbst ein, öfters muß sogar gekühlt werden, manchmal ist Anwärmen erforderlich oder sogar Erhitzen im Einschlußrohr.⁹

Man benutzt immer einen Überschuß an Metall (10% bis 1½faches der

¹ WURTZ: Ann. Chim. (3), 44, 275 (1855). — HARTMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 24, 1025 (1891).

² Siehe dazu WOOSTER: Chem. Reviews 11, 1 (1932). — GILMAN, WRIGHT: Journ. Amer. chem. Soc. 55, 2893 (1933).

³ Nachweis der Bildung freier Radikale beim Zusammentreffen von Na und Halogenalkyl. HORN, POLANYI, STYLE: Ztschr. physikal. Chem., Abt. B 23, 291 (1933); 25, 151 (1934). ⁴ WURTZ: Jahresber. Chem. 1855, 573.

⁵ FRANKLAND: Liebigs Ann. 71, 171 (1849); 74, 41 (1850). Siehe S. 5.

⁶ ELBS: Kohlenstoffverbindungen II, 47 (1891). ⁷ Siehe Seite 7.

⁸ Am besten aus 2 T. K, 1 T. Na. HÜCKEL, KRAEMER, THIELE: Journ. prakt. Chem. (2), 142, 208 (1935).

⁹ Anätzen von Natrium mit einem Tropfen C₂H₅Br: GOLDSCHMIDT, SCHÖN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 953 (1926).

Theorie). Fast immer verwendet man Verdünnungsmittel,¹ vor allem Aether, aber auch Benzol, Toluol oder Xylol (2—3 Vol., manchmal nur wenig).

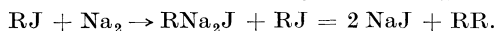
Es kommt vor, daß ohne Lösungsmittel gar keine Reaktion eintritt.²

Als *Katalysatoren* wirken *Essigester*³ und *Acetonitril*.⁴

Im allgemeinen ist Feuchtigkeit auszuschließen, doch kommt es auch vor, daß ohne Wasser (oder Essigester) überhaupt keine Einwirkung zu erreichen ist.^{2, 3}

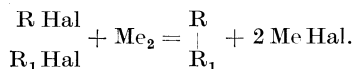
In allen Fällen, in denen die Synthese gut gelingt (A: bis zu 80%), bedeckt sich das Metall rasch mit einer tiefblauen, kristallinen Schicht und bald darauf mit einer Kruste von Halogensodium, die man durch Schütteln ablösen muß. Bleibt die Halogensodiumbildung aus, dann ist es immer noch besser, tagelang zu warten, als (bis zu 150°) zu erwärmen, denn in letzterem Falle kann eine plötzliche, stark exotherme Reaktion einsetzen, der man nicht mehr Herr werden kann. In solchen Fällen pflegt die Ausbeute schlecht zu sein.

Die blauen Substanzen sind metallhaltige Zwischenprodukte:⁵

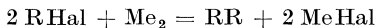


Jodide reagieren unter sonst gleichen Umständen am leichtesten, Chloride, wie schon erwähnt, (mit Na) schwer oder gar nicht. Die Reaktion verläuft um so glatter, je höher das Molekulargewicht des Halogenalkyls ist.

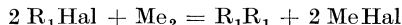
Die *Bildung unsymmetrischer Kohlenwasserstoffe* erfolgt, wenn zwei verschiedene Halogenalkyle zur Einwirkung gelangen:



Daneben finden aber immer auch die Reaktionen



und



statt, wodurch die Ausbeute an dem gemischten Produkte herabgesetzt wird. Dies tritt namentlich dann in Erscheinung, wenn die beiden Halogenalkyle verschieden leicht reagieren.

‡ So beträgt die A: an n-Decan aus Aethylbromid und Octylbromid unter den günstigsten Bedingungen nur höchstens 10%, da das erstere schon bei gewöhnlicher Temperatur reagiert, das Octylbromid erst in der Wärme. Es entsteht daher anfänglich viel Butan und später, wenn die Reaktion heftiger wird, viel Diocetyl.⁶

Man muß in solchen Fällen die leichter angreifbare Halogenverbindung im Überschuß anwenden, damit im Verlaufe des Prozesses kein Mangel daran eintritt.

Aethan: CH_3J mit Na, K, Li oder Zn; *Hexachloraethan* CCl_4 mit Cu, Ag, As, Ni oder Al-Amalgam (1).

Butan: C_2H_5J (Br) mit Na, Na-Amalgam oder Hg (3).⁷ Mit Na-K in Xylol A: 40%.⁸

¹ Aether pflegt die Reaktion stark zu beschleunigen, während sie durch Benzol, Petrolaether sehr verlangsamt wird.

² SCHORLEMMER: Liebigs Ann. **144**, 184 (1867).

³ NORRIS, GREEN: Amer. chem. Journ. **26**, 313 (1901).

⁴ MICHAEL: Amer. chem. Journ. **25**, 420 (1901). — Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 4036 (1901).

⁵ KRAFFT, GÖTTIG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 385 (1888). — KRAFFT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 318 (1888). — MORTON, HECHENBLEIKNER, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 1697 (1936). ⁶ LACHOWICZ: Liebigs Ann. **220**, 179 (1883).

⁷ Im *Sonnenlicht*!

⁸ HÜCKEL, KRAEMER, THIELE: Journ. prakt. Chemie, (2), **142**, 207 (1935).

- Hexan*: Propyljodid mit Na¹ oder Li (7).
Isohexan: Aethyl- und Isobutyljodid, Na (8).
Diisopropyl: Isopropyljodid mit Na, Na- oder Ag-Amalgam (10).²
2.3-Dinitro-2.3-dimethylbutan: Bromnitropropan, Ag (10).
Isoheptan: Isoamylbromid(jodid), Aethylbromid(jodid) mit Na (11).
Methylaethylpropylmethan: Aethyl- und Amyljodid, Na (12).
Octan: Butyljodid, Na oder Butylchlorid, Mg (17).
Isooctan: Propyl- und Isoamyljodid, Na (18).
3-Methylheptan: Propyl- und akt. Amyljodid, Na (20).
Diisobutyl: Isobutyljodid(bromid) oder Isoamyl- und Isopropyljodid, Na (21).
3.3-Dimethylhexan: tert. Amyl- und Propylbromid, Mg (23).
3.4-Dimethylhexan: sek. Butylbromid, Na in *feuchtem* Aether oder mit Essig-
 ester (24); *3.4-Dinitroderivat*: 2 Brom 2 nitrobutan, Ag (24).
3-Methyloctan: akt. Amyl- und Butyljodid, Na (28).
2.5-Dimethylheptan: Isobutyljodid, akt. Amyljodid, Na (29).
2.6-Dimethylheptan: Isoamyl- und Isobutyljodid, Na (30).
Decan: Octyl- und Aethylbromid, Na (33).
2.7-Dimethyloctan: Isoamylbromid(jodid), Na oder Isoamylchlorid(bromid),
 Mg (35).
3.5-Dimethyloctan: akt. Amyljodid, Na (38).
Dodecan: sek. Hexyljodid, Zn, HCl (40).
Tetradecan: Heptyljodid, Na (41).
Sym. Tetrapropylaethan: δ -Heptyljodid, Na (42).
Hexadecan: Octyljodid, Na-Amalgam (43) oder Octylchlorid, Mg (43).
7.8-Dimethyltetradecan: sek. Octylbromid(jodid), Na oder sek. Octyljodid,
 Li (44).
Octadecan: Nonylbromid, Mg oder Nonyljodid, Na (46).
Eikosan: Decyljodid, Na (47).
Tetrakosan: Joddodecan, Mg (49).
Hexakosan: Tridecyljodid, Mg (50).
Octakosan: Tetradecyljodid, Mg (51).
Triakontan: Pentadecyljodid mit Na oder Mg (52).
Dotriakontan: Cetyljodid(bromid) mit Na oder Mg (53).
Tetratriakontan: Heptadecyljodid mit Na oder Mg (54).
Hexatriakontan: Octadecyljodid, Na oder Octadecyljodid(bromid), Mg (55).
Dimyricyl: Myricyljodid mit Na oder K (56).

Reaktion von Halogenalkylen mit Metallverbindungen der Kohlenwasserstoffe.

- Aethan*: Trimethyl-Wismut, CH₃J; *1.1-Dinitroaethan*: Dinitromethan-Silber, CH₃J (1).
1.1-Dinitropropan: Dinitromethan-Silber, C₂H₅J (2).
2.2-Dinitropropan: Dinitroaethan-Silber, CH₃J (2).
Undecan: Butyl-Lithium, Heptylbromid (39).

Reaktion mit Zinkalkylen.³

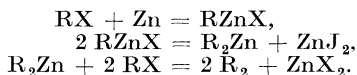
Die schon erwähnte Abart der WURTZschen Methode von FRANKLAND (Erhitzen der Halogenalkyle mit Zink im geschlossenen Rohre) kann man sich unter

¹ Mit Propylbromid schlechtere A:.

² Zur Einleitung der Reaktion ist etwas *Wasser* notwendig.

³ FRIEDEL, LADENBURG: Liebigs Ann. **142**, 315 (1867). — Lwow Ztschr. **1871**, 257.

intermediärer Bildung von Zinkalkylen in folgenden Phasen verlaufend vorstellen:



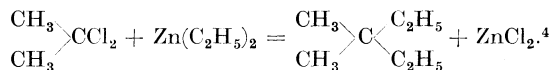
Die *Zinkalkyle*¹ können daher auch selbst zur Anwendung gelangen. Ein Übelstand dieser Methode ist, daß die Zinkalkyle selbstentzündlich sind und man daher gezwungen ist, in einer indifferenten Atmosphäre² (am besten CO₂) zu arbeiten.

Man vermeidet diese Unannehmlichkeit, wenn man die luftbeständigen Zinkalkylhalogenide verwendet.³

Alkyljodide reagieren mit Zinkalkylen meist schon in der Kälte. Als Lösungsmittel dient Aether. Auch Alkylbromide können öfters schon durch langes Stehen in Aetherlösung zur Umsetzung gebracht werden; sonst erhitzt man in Xylol.

Alkylchloride erfordern allgemein höheres Erhitzen, falls nicht das Halogen durch negativierende Gruppen gelockert ist. Als Lösungsmittel werden Xylol und Tetralin verwendet.

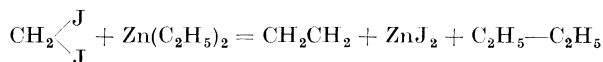
Eine ähnliche Methode, die zur Bildung von *quartären Kohlenwasserstoffen* führt, beruht auf der *Einwirkung von Ketonchloriden auf Zinkalkyle*:



Man erwärmt auf dem Wasserbad oder in Xylol- oder Tetralinlösung.

2-Nitropropan: 1.1-Bromnitroethan, Zn(CH₃)₂ (2).

Butan: Methylenjodid, Zn(C₂H₅)₂ (3). Falls diese alte Angabe richtig ist, dürfte die Reaktion nach dem Schema



verlaufen.

2-Nitrobutan: 1.1-Bromnitroethan, Zn(C₂H₅)₂³ (3).

Pentan: Alkyljodid, Zn(C₂H₅)₂. Abnormale Reaktion (4).

2-Nitro-2-methylbutan: CH₃CBr(NO₂)CH₃, Zn(C₂H₅)₂ oder CH₃CBr(NO₂)C₂H₅, Zn(CH₃)₂ (5).

Tetramethylmethan: tert. Butyljodid, Zn(CH₃)₂ oder Acetondichlorid, Zn(CH₃)₂ (6).

Trimethyläthylmethan: tert. Butyljodid(chlorid), Zn(C₂H₅)₂ (9).

3-Nitro-3-äthylpentan: Chlorpikrin, Zn(C₂H₅)₂ (13).

Trimethylpropylmethan: tert. Butyljodid(chlorid), Zinkpropyl (14).

Dimethyldiäthylmethan: Acetonchlorid, Zn(C₂H₅)₂ (16).

Trimethyläthylmethan: analog (19).

¹ Bei der Darstellung der Zinkalkyle ist die Anwendung von angeätztem Zink [PEBAL: Liebig's Ann. **118**, 22 (1861); **121**, 105 (1862)], Zusatz von Zinkstaub [SIMONOWITSCH: Chem. Ztrbl. **1899 I**, 1066] oder Verkupfern des Zinks [GLADSTONE, TRIBE: Journ. chem. Soc. London **35**, 569 (1879). — SCHON: Journ. prakt. Chem. (2), **51**, 100 (1895). — LACHMANN: Amer. chem. Journ. **19**, 410 (1897); **21**, 446 (1899)] notwendig. Als Katalysatoren bewähren sich Zinknatrium [ALEXEJEV: Bull. Soc. chim. France (2), **51** (1864). — RIETH, BEILSTEIN: Liebig's Ann. **123**, 245 (1862); **126**, 248 (1863)], fertiges Zinkalkyl [RATIKKE: Liebig's Ann. **152**, 220 (1869). — FILETI, CANTALUPO: Gazz. chim. Ital. **22 II**, 387 (1892)], Na-Amalgam und etwas Essigester [LADENBURG: Liebig's Ann. **173**, 147 (1874)] oder Oxalester [LACHMANN: Amer. chem. Journ. **24**, 31 (1900)].

² Oder Essigester.

³ SIMONOWITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **31**, 38 (1899).

⁴ Auch aus Nitroethan. Analog *3-Nitropentan*. Nebenprodukte.

Dimethylaethylpropylaethan: analog (22).

2.2.3.3-Tetramethylbutan: Pentamethylaethylbromid, $Zn(CH_3)_2$ (26).

Trimethylbutylmethan: tert. Amylchlorid, $Zn(C_2H_5)_2$ (27).

Synthesen durch Selbstzersetzung organischer Verbindungen.

Aethan: Erhitzen von Diazomethan (1).

Di-, Penta- und Hexachloraethan: dunkle el. Entladung auf $CHCl_3$ bzw. CCl_4 . *Hexachloraethan* $CHCl_3$ oder CCl_4 überhitzen. CCl_3J destillieren. Einwirkung von Radiumstrahlen auf $CHCl_3(CCl_4)$ (1).

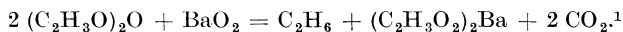
1.2.3-Trichlorpropan: Einwirkung el. Entladungen auf $CHCl_3$ -Dampf (2).

2.2-Dinitrobutan: Selbstzersetzung von Nitroaethansilber (3).

4.5-Dinitro-2.7-dimethyloctan: Selbstzersetzung von 4 Nitro 2 methylbutan (35).

Hexadecan: Hg-Dioctyl 180° (43).

Zersetzung von Superoxyden. Beim Erhitzen von Bariumsuperoxyd mit Acetanhydrid entsteht primär Acetylperoxyd, das dann unter *Aethan*bildung zerfällt:

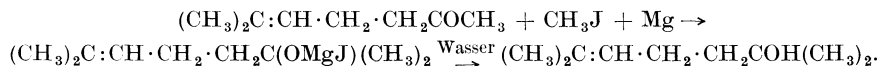


Erhitzt man Propionylperoxyd vorsichtig auf 60° , so entsteht *Butan*² (10).

Reaktion von GRIGNARD.³

Im Jahre 1898 machte P. BARBIER⁴ die Beobachtung, daß man bei der Reaktion von FRIEDEL-LADENBURG das Zink durch Magnesium⁵ ersetzen kann, wobei es nicht notwendig ist, das freie Magnesiumdialkyl darzustellen.

Es ließ sich vielmehr die Synthese des *Dimethylheptenols* durch die Einwirkung von Methyljodid auf die aetherische Lösung von Methylheptenon in Gegenwart von Magnesium verwirklichen:



Im folgenden Jahre fand V. GRIGNARD,⁶ daß bei dieser Reaktion das Magnesiumdialkyl überhaupt nicht die entscheidende Rolle spielt, daß vielmehr die bei Anwesenheit von Aether aus Alkylhaloiden und Magnesium entstehenden gemischten Organomagnesiumverbindungen (Magnesylverbindungen) $RMgX$ mit Aldehyden, Ketonen, Säurederivaten usw. unter Bildung von neuen C—C-Bindungen reagieren.

Die Bildung der Magnesylverbindungen läßt sich zwar auch ohne Lösungsmittel (durch langes Erhitzen auf hohe Temperatur) erzwingen,^{7, 8} doch ist dies

¹ Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 2006 (1914).

² FICHTER, KRUMMENACKER: Helv. chim. Acta **1**, 153 (1918).

³ Hier sind allgemeine Bemerkungen über diese Methode und über ihre Anwendung für die Synthese von Paraffinen gegeben. Weiteres siehe bei den einzelnen andern Körperklassen. ⁴ BARBIER: Compt. rend. Acad. Sciences **128**, 110 (1899).

⁵ Anwendung anderer metallorganischer Verbindungen: GILMAN, KIRBY, LICHTENWALTER, YOUNG: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **55**, 79 (1936). — GILMAN, NELSON: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **55**, 133 (1936). — GILMAN, STRALEY: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **55**, 821 (1935).

⁶ GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **130**, 1322 (1900). — GRIGNARD: Sur les combinaisons organo-magnésiennes mixtes. Ann. Univ. Lyon (2), I, **6**, 1 (1901). — RUNGE: Organometallverbindungen I. Stuttgart. 1932.

⁷ TSCHELINZEFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 4537 (1904). — TINGLE, GORSLINE: Amer. chem. Journ. **37**, 483 (1907). — SPENCER, STOKES: Journ. chem. Soc. London **93**, 68 (1908). — SPENCER, CREWDSON: Journ. chem. Soc. London **93**, 1821 (1908). — GILMAN, BROWN: Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 3330 (1930). — GILMAN, ST. JOHN: Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 5017 (1930). — It. P. 341937 (1936).

⁸ SCHORIGIN, ISSAGULJANZ, GUSSEDA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1426 (1933).

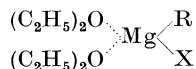
schwierig, und für die weiteren Umsetzungen muß man sie jedenfalls in Lösung bringen. Als Beschleuniger der Reaktion können sehr verschiedene Substanzen dienen: tertiäre Amine,¹ Alkylsulfide, Diaethylselenid, Dimethyltellurid, Diphenyl- und Diisoamylsulfoxyd, Aethylpropylsulfid, Pentamethylenäther, Pentamethylensulfid, 1.4-Dioxan, 1.3-Dioxan, 1.4-Dithion, 1.4-Thioxan, Tribenzylphosphinoxid.²

Das fast ausschließlich verwendete Lösungsmittel ist aber Aethyläther.³

Alle erwähnten Stoffe bilden mit den individuellen Organomagnesiumverbindungen RMgX Komplexe (Ätherate, Aminate usw.).⁴

In den Ätheraten ist das Lösungsmittel fest gebunden und kann nur durch andauerndes Erhitzen im Vakuum auf 150° ausgetrieben werden. Die zurückbleibende Masse ist nicht mehr ätherlöslich.⁵ Sie ist für Synthesen unwendbar.

Von den verschiedenen für die Ätherate aufgestellten Konstitutionsformeln⁵ dürfte die von MEISENHEIMER⁷ am meisten befriedigen:



Die Magnesylverbindung RMgX scheint in Lösung mit MgR_2 im Gleichgewicht zu stehen.⁸

Der Äther (wie die übrigen Reagentien) muß vollkommen trocken sein. Man läßt ihn über Natrium stehen⁹. Manchmal gelingt die Reaktion nur mit über P_2O_5 getrocknetem Äther¹⁰. Andererseits konnten in gewissen Fällen SCHMALFUSS, WETZEL mit feuchtem Äther und überschüssigem Reagens gute Resultate erzielen.¹¹

Magnesium. Die Ausbeute bei den GRIGNARDreaktionen hängt sehr von der Qualität des Mg ab.¹² Man verwendet es gewöhnlich in Form von Spänen von 3 mm Länge und 0,6 mm Dicke,⁹ seltener als Band oder Pulver. Die Oberfläche muß blank sein und auch während der Reaktion rein bleiben.¹³

Über Aktivierung des Magnesiums siehe weiter unten.

Muß die Reaktion bei höherer Temperatur vorgenommen werden, so destilliert man entweder im Vakuum bei $100\text{--}115^\circ$ die Hauptmenge des Äthers ab und setzt ein höhersiedendes, indifferentes Lösungsmittel zu (Benzol usw.), oder man arbeitet mit Methylaethern höherer Alkohole, wie Methylamyläther,

¹ TSCHELINZEFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2081, 4538 (1904); **40**, 1487 (1907).

² PICKARD, KENYON: Journ. chem. Soc. London **89**, 262 (1906). — HEPWORTH: Journ. chem. Soc. London **119**, 1249 (1921).

³ Über die Anwendung anderer Äther siehe weiter unten.

⁴ Über gemischte Aminoätherkomplexe TSCHELINZEFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 646 (1908). ⁶ GRIGNARD: Ann. Univ. Lyon (2), I, **6**, 14 (1901).

⁵ BAEYER, VILLIGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 1201 (1902). — GRIGNARD: Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 944 (1903). — TSCHELINZEFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 773 (1906). — THORP, KAMM: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 1022 (1914). — STADNIKOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 2155 (1914). — JOLIBOIS: Compt. rend. Acad. Sciences **183**, 971 (1926). — TERENTIEFF: Ztschr. anorgan. allg. Chem. **156**, 73 (1926). — IWANOW: Compt. rend. Acad. Sciences **185**, 505 (1927). — KIERZEK: Bull. Soc. chim. France (4), **41**, 1299 (1927).

⁷ MEISENHEIMER, CASPER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 1655 (1921). — HESS, RHEINBOLD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 2043 (1921). — MEISENHEIMER, SCHLICHENMAIER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 720 (1928).

⁸ SCHLENK, SCHLENK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 920 (1929).

⁹ GRIGNARD: Ann. Univ. Lyon (2), I, **6**, 8 (1901).

¹⁰ KUHN, SUGINOMÉ: Helv. chim. Acta **12**, 919 (1929).

¹¹ SCHMALFUSS, WETZEL: Journ. prakt. Chem. (2), **109**, 158 (1925).

¹² CUSA, KIPPING: Journ. Soc. chem. Ind. **53**, 213 (1934).

¹³ URION: Compt. rend. Acad. Sciences **198**, 1244 (1934).

Methylbenzyläther, Methylcyclohexyläther,¹ mit Amyläther² oder Dibutyläther.³ Namentlich letztere Substanz hat sich bewährt. In einzelnen Fällen wirkt sie besser als Äthyläther.⁴

Die *Menge des Lösungsmittels* (Äther) schwankt im allgemeinen nicht sehr; die optimale Konzentration liegt bei der Konzentration 30—40%. Selten werden stärkere Konzentrationen (Butylchlorid 70%) notwendig sein.⁵

Einfluß von Luft. Die Magnesiumverbindungen sind zwar sehr sauerstoffempfindlich, doch wird im allgemeinen der Reaktionsverlauf durch die Luft nicht gestört.⁶

Ist längeres Kochen erforderlich, so kann sich Arbeiten unter einem inerten Gase (Stickstoff) empfehlen.^{7, 8}

Über die *Einwirkung des Lichts* liegen merkwürdigerweise keine Angaben vor.⁹

Es scheint, daß durch den Eintritt des Metalls eine gewisse Stabilisierung der Moleküle bedingt wird. Isobutylmagnesiumbromid (und tert. Butylmagnesiumchlorid) sind gegen Bestrahlung durch ultraviolettes Licht unempfindlich, während hierdurch Isobutylbromid in tert. Butylbromid verwandelt wird.¹⁰

Gummistopfen bringen die GRIGNARDreaktion zum Stillstand. Man benutze Glasschliffe oder neue, paraffinierte Korke.¹¹

Reaktionsgeschwindigkeit. Natürlich steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit vergrößerter Konzentration und erhöhter Temperatur.¹¹

Amylen, Diphenylsulfon, Silicagel, MgBr₂ sind ohne Einfluß, dagegen wirkt Chlorbenzol stark beschleunigend.¹¹

Sterische Behinderung. BRAUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1725 (1919). — STADNIKOW: Journ. prakt. Chem. (2), **88**, 19 (1913); **112**, 177 (1916). — GILMAN, HECK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1379 (1929). — CORNUBERT, SARKIS: Compt. rend. Acad. Sciences **195**, 252 (1932).

Die *Halbbarkeit des Grignardreagens* ist praktisch unbegrenzt, wenn Luft und Feuchtigkeit abgehalten werden.¹² Bei hoher Konzentration kann sich indessen der Titer der GRIGNARDlösung wesentlich ändern.¹³

Aktivierung des Magnesiums. In vielen Fällen läßt sich die Reaktion nicht ohne weiteres, auch nicht durch Anwärmen in Gang bringen. Man muß dann Kunstgriffe anwenden.

Als erste haben SACHS, EHRLICH¹⁴ Erfolge erzielt, indem sie das Magnesium mit Bromäthyl in Reaktion brachten, die Hauptmenge der Flüssigkeit abgossen und auf das so „angeätzte“ Metall die ätherische Lösung ihres Bromderivats brachten.

¹ F. P. 682142 (1929).

² ZEREWITINOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2244 (1908). — SUDBOROUGH, HIBBERT: Journ. chem. Soc. London **95**, 477 (1909).

³ MARVEL, BLOMQUIST, VAUGHN: Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 2810 (1928). — IVANOFF, ABDONLOFF: Compt. rend. Acad. Sciences **196**, 491 (1933). — CAROTHERS, BERCHET: Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 2814 (1933).

⁴ PAUL: Compt. rend. Acad. Sciences **192**, 964 (1931).

⁵ GILMAN, VANDERWAL: Bull. Soc. chim. France (4), **45**, 641 (1929).

⁶ GILMAN, VANDERWAL: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 160 (1929).

⁷ GILMAN, ST. JOHN: Bull. Soc. chim. France (4), **45**, 1091 (1929).

⁸ RUPE, HIRSCHMANN: Helv. chim. Acta **11**, 1189 (1928). — MEISENHEIMER, SCHLICHENMAIER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 2029 (1928).

⁹ Die Bildung anderer metallorganischer Verbindungen wird durch Licht beschleunigt: GILMAN, STRALEY: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **55**, 821 (1936).

¹⁰ GILMAN, HECK: Bull. Soc. chim. France (4), **45**, 1095 (1929).

¹¹ GILMAN, ST. JOHN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 222 (1930).

¹² GILMAN, MEYERS: Ind. engin. Chem. **15**, 61 (1923).

¹³ HAUROWITZ, ZIRM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 163 (1929).

¹⁴ SACHS, EHRLICH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 2775 (1903).

Diese Methode ist seither vielfach benutzt worden.

So wurden C_2H_5Br ,^{1, 2} C_2H_5J ³ und CH_3J ⁴ verwendet.

Immerhin ist dieses Verfahren nicht ganz befriedigend, weil die Reaktion oft vorzeitig zum Stillstand kommt und unter Umständen das in der Flüssigkeit befindliche Halogen-Magnesiumalkyl bei den weiteren Reaktionen störend wirken kann.

BAEYER hat deshalb eine in den meisten Fällen wirksame Methode angegeben,⁵ die auf der Aktivierung des Magnesiums durch Jod beruht.

Zirka 10 g Magnesiumfeile werden in einem langhalsigen Rundkolben von etwa 150 ccm Inhalt über freier Flamme unter fortwährendem Drehen und Schwenken erhitzt und das halbe Gewicht *Jod* in kleinen Anteilen eingetragen, wobei ein erneuter Zusatz immer erst dann gemacht wird, wenn das zugefügte Jod verschwunden ist. Die Temperatur muß hoch sein, doch darf die Masse nicht zu schmelzen beginnen. Die Operation erfordert etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde.

Das so erhaltene aktive Magnesium bildet ein mattgraues Pulver, das mit der Zeit braun wird und sorgfältig vor Feuchtigkeit geschützt werden muß.

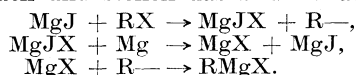
Waschen mit Aether hebt die Wirksamkeit des Präparates auf.

Die BAEYERSche Vorschrift ist mehrfach abgeändert worden.⁶

GILMAN, KIRBY lassen⁷ in 5 g Mg unter 100 ccm Benzol⁸ 5 ccm Aether unter Rühren eintropfen. Nach Entfärbung (10 Min.) im Ölbad abdestillieren (15 Min.), noch 5 Min. 150—160°, 10 Min. abkühlen. Luftfeuchtigkeit abschließen. Gut verschlossen aufheben. Vor Gebrauch in der Eprouvette bis zur schwachen Jodfärbung erhitzen, 4 Min. in dem mit einem $CaCl_2$ -Rohr verschlossenen Röhrchen abkühlen oder warm verwenden (0,2—0,3 g dem nicht aktivierten Magnesium zufügen). Der Katalysator ist mehrere Monate brauchbar.

Man kann auch das Jod direkt zu dem Mg + Al geben oder an seine Stelle ein paar Tropfen *Brom*.⁹

GOMBERG, BACHMANN¹⁰ führen die Wirkung des Jods¹¹ auf Bildung von Magnesiumsubjodid zurück und stellen das Schema auf:



MgJ wird dabei immer regeneriert.

Dementsprechend setzen sie direkt *Magnesiumjodid* zu. Es scheinen indes dadurch keine Vorteile zu erwachsen.¹²

$AlCl_3$ ^{13, 14} und $AlBr_3$ können helfen, wo Jod und Brom versagen.

¹ Man verwendet 2—4% C_2H_5Br . RUPE, HIRSCHMANN: *Helv. chim. Acta* **11**, 1188 (1928).

² ZIEGLER, TIEMANN: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **55**, 3409 (1922). — BERT: *Compt. rend. Acad. Sciences* **177**, 195 (1923).

³ MAYER, SIEGLITZ: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **55**, 1839 (1922).

⁴ ZIEGLER: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **54**, 738 (1921). — BUTENANDT, SCHRAMM: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **68**, 2083 (1935).

⁵ *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **38**, 2759 (1905).

⁶ TERENTJEW: *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **162**, 349 (1927).

⁷ GILMAN, KIRBY: *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **47**, 19 (1928); **54**, 577 (1935).

⁸ Das Benzol kann auch weggelassen werden. UNDERWOOD, GALE: *Journ. Amer. chem. Soc.* **56**, 2118 (1934).

⁹ TABOURY: *Ann. Chim. (8)*, **15**, 5 (1908). — BERT: *Compt. rend. Acad. Sciences* **177**, 550 (1923).

¹⁰ BAEYER denkt dagegen an eine „eigentümliche Lockerung des Metalls, welche nur im Augenblick der Reaktion eintritt“.

¹¹ GOMBERG, BACHMANN: *Journ. Amer. chem. Soc.* **49**, 236 (1927).

¹² GILMAN, ZOELLNER: *Journ. Amer. chem. Soc.* **53**, 1583 (1931).

¹³ PAUL: *Compt. rend. Acad. Sciences* **192**, 964 (1931).

¹⁴ HUFFERD: *Journ. Amer. chem. Soc.* **49**, 1846 (1927).

Nickelchlorid haben JOB, REICH empfohlen.¹ Ferner wurden *Dimethylanilin*, *β-Bromäthyläther*, *Jodoform*, *Essigester*, *p-Chlorjodbenzol* angewendet.²

Endlich kann das Magnesium in Form von *Legierungen*, so mit *Natrium*,² vor allem aber mit *Kupfer*, als Katalysator dienen.²

Über *Magnesiumamalgam* s. S. 272.

Den besten Katalysator („GILMANKatalysator“) erhält man nach folgender Vorschrift: 5 g der Legierung mit 12³/₄% Cu mit 1 g Jod werden geschüttelt, im Vakuum bei 300° das Jod vertrieben. 0,25—0,5 g des Katalysators und etwas Halogenalkyl in 25proz. aether. Lösung werden zum Reaktionsgemisch (Mg, Halogenalkyl, Aether) gegossen, um die Reaktion einzuleiten.³

In diesen kleinen Mengen pflegt das Cu trotz seiner sonst schädlichen Wirkung⁴ die Ausbeute nicht zu beeinträchtigen.⁵ Meist ist es nicht nötig, die Legierung noch eigens zu aktivieren.⁶

*Einfluß der angewendeten Halogene.*⁷ Am wenigsten reaktiv sind Chloride,⁸ am besten geeignet sind Bromide.⁹ Jodide reagieren am heftigsten, doch treten oftmals störende Nebenreaktionen auf, welche die Ausbeute beeinträchtigen.¹⁰

Die verschiedene Wirkung von CH₃MgCl und CH₃MgJ ist vielleicht auf den verschiedenen Gehalt an (CH₃)₂Mg zurückzuführen.¹¹

Darstellung der Magnesiumverbindungen. Die Alkylmagnesiumhaloide werden so hergestellt, daß zu dem in abs. Aether befindlichen Magnesium erst wenig Halogenalkyl zugetropft wird, bis die Reaktion beginnt, was eventuell durch gelindes Erwärmen (Handwärme) beschleunigt werden kann. Dann weiter zu tropfen, immer nur soviel, daß kein großer Überschuß vorhanden ist. [In manchen Fällen, wo die Nebenreaktion (Halogenalkyl + Alkylmagnesiumhaloid) langsam verläuft (CH₃J), braucht man weniger vorsichtig zu sein.] Bleibt etwas Magnesium ungelöst, so fügt man entweder noch Halogenalkyl zu oder gießt ab.

Bei diesem Verfahren pflegen die Ausbeuten wesentlich besser zu sein, als wenn man das Halogenalkyl auf einmal zugibt.¹²

Die Größe des Reaktionsansatzes scheint ohne Bedeutung zu sein.¹³

Man verwendet Kolben mit Rückflußkühler und Vorrichtung zum Ausschluß von Feuchtigkeit.

Bestimmung des Gehalts an Organomagnesiumverbindung in der Lösung. Die Magnesiumverbindung wird mit Wasser zersetzt und das ausgeschiedene Magnesiumhydroxyd mit titrierter Säure gelöst, dann mit Natronlauge zurücktitriert. Außerdem kann das anorganisch gebundene Halogen mit Silbernitrat titriert werden.

Wenn der aus der Verbindung RMgX resultierende Kohlenwasserstoff gasförmig ist, kann die Methode von ZEREWITINOFF [M₁, 371 (1931)] sinn-

¹ JOB, REICH: Compt. rend. Acad. Sciences **179**, 330 (1924).

² GILMAN, PETERSON, SCHULZE: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**, 19 (1928).

³ GILMAN: Bull. Soc. chim. France (4), **45**, 250 (1929).

⁴ JOHNSON, ADKINS: Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 1520 (1931).

⁵ GILMAN, ZOELLNER: Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 1581 (1931).

⁶ HURD, WEBB: Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 546 (1927).

⁷ SPÄTH: Monatsh. Chem. **34**, 1965 (1913). — GILMAN, McCracken: Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 2462 (1913).

⁸ GILMAN, St. JOHN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 717 (1930).

⁹ RUDD, TURNER: Journ. chem. Soc. London **1928**, 686. — GILMAN, VANDERWAL: Bull. Soc. chim. France (4), **45**, 135 (1929).

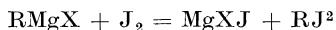
¹⁰ KRAUSE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1877 (1929).

¹¹ ELLINGBOE, FUSON: Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 2960 (1933).

¹² GILMAN, MEYERS: Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 159 (1923). — GILMAN, ZOELLNER, DICKEY: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1583 (1929).

¹³ GILMAN, St. JOHN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 593 (1929).

gemäß angewendet werden.¹ Es ist zu beachten, daß das Magnesium nur 99,2 bis 99,4proz. zu sein pflegt.¹ Die titrimetrische Bestimmung entsprechend der Gleichung:



liefert um 10% zu niedrige Werte.³

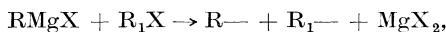
Farbreaktion von Gilman, Schulze.⁴ Mit MICHLERSchem Keton und etwas Jod geben die GRIGNARDverbindungen blaugrüne Färbung. Man kann mittels dieser Reaktion feststellen, ob überhaupt eine Reaktion eingetreten ist, und andererseits, ob das Reagens vollkommen verbraucht wurde.

Amine stören im allgemeinen nicht, wenn man einen solchen Überschuß an Reagens zugibt, daß die durch das Amin für sich gebrauchte Menge gedeckt ist.⁵

Säurehalogenide geben allerdings auch mit MICHLERS Keton eine Farbreaktion.⁶

Synthese von Kohlenwasserstoffen.

Nach SPÄTH⁷ entstehen bei der Einwirkung von Halogenalkyl auf Magnesiumverbindungen in erster Phase freie Radikale:



die dann folgende Umsetzungen erfahren können:

1. $\text{R} + \text{R}_1 = \text{RR}_1,$
2. $\text{R} + \text{R} = \text{RR},$
3. $\text{R} + \text{R}_1 = \text{RH} + \text{R}_1 + \text{H},$
4. $\text{R} + \text{R} = \text{RH} + \text{R} + \text{H},$
5. $\text{RH} + \text{R}_1 + \text{R}_1 = \text{R}_1\text{R}-\text{HR}_2.$

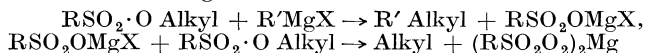
Von präparativer Wichtigkeit sind nur Gleichung 1 und 2.

Bei der Verkettung zweier Alkyle sind aber nur gute Ausbeuten zu erwarten, wenn CH_3 oder ein tertiäres Alkyl vorhanden oder wenn positivierende Substitution eingetreten ist.

Zur Vermeidung von Nebenreaktionen benutzt man Chloride oder Bromide.

Hat das Halogenalkyl ein ziemlich bewegliches Halogen, so läßt man das (evtl. in Aether gelöste) Halogenalkyl direkt auf die GRIGNARDlösung tropfen, sonst wird zuerst aus letzterer die Hauptmenge des Aethers abdestilliert und die Reaktion bei höherer Temperatur durchgeführt⁸ (1, 22, 27 a).

An Stelle der Halogenalkyle können auch *Dialkylsulfate* verwendet werden (6) und ebenso *p-Toluolsulfosäureester* (39, 41), in letzterem Falle sind die Ausbeuten nur gut, wenn das Radikal der GRIGNARDverbindung mindestens 4 C-Atome enthält.⁸ Nach den Gleichungen:



¹ GRIGNARD: Ann. Univ. Lyon (2), I, 6, 12 (1901).

² JOLIBOIS: Compt. rend. Acad. Sciences 155, 213 (1912). — JOB, REICH: Bull. Soc. chim. France (4), 33, 1414 (1923).

³ GILMAN, MEYERS: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 45, 314 (1926). — JOB, DUBIEN: Bull. Soc. chim. France (4), 37, 976 (1925). — QUELET: Compt. rend. Acad. Sciences 186, 764 (1928). — MEISENHEIMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 2029 (1928). Siehe übrigens RIBAS, TAPIA: Anales Soc. Espanola Fisica Quim. 34, 835 (1936).

⁴ GILMAN, SCHULZE: Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2002 (1925). — Bull. Soc. chim. France (4), 41, 1479 (1927). — GILMAN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 155, 160, 193 (1929).

⁵ GILMAN, HECK: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49, 218 (1930).

⁶ GILMAN, HECK: Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4949 (1930).

⁷ Monatsh. Chem. 34, 1965 (1913).

⁸ GILMAN, BEABER: Journ. Amer. chem. Soc. 45, 839 (1923); 47, 518 (1925).

können nur 50% der angewendeten Radikale sich vereinigen.¹ Man läßt den Ester mit 1 Vol. Aether unter Rühren auf RMgX, Ä tropfen und bringt für 3 Stn. auf das Wb.

Mit p-Toluolsulfosäure- γ -chlorpropylester erhält man aus:

Aethylbromid *n*-Amylchlorid,

Hexylbromid *n*-Nonylchlorid,

Heptylbromid *n*-Decylchlorid,

δ -n-Dodecylbromid *n*-Pentadecylchlorid. Die Ausbeuten können 50% erreichen.²

Phenolische Hydroxylgruppen schützt man gegen die Einwirkung des GRIGNARDSchen Reagens durch Alkylierung (oder Veresterung).³

Beim Siedepunkt des *Anisols* tritt aber dieses in Reaktion (1). Analog verhält sich *Phenetol* (2).

Die Reaktion (2) R— + R— = RR liefert die betreffenden Kohlenwasserstoffe meist als Nebenprodukte, doch kann sie zur Hauptreaktion werden, wenn man auf die Magnesyilverbindungen Stoffe einwirken läßt, die ein gewisses Oxydationsvermögen besitzen (17, 25, 35).

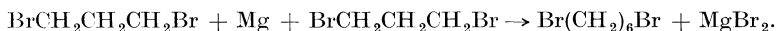
Als wirksame Zusätze⁴ werden *Cuprichlorid*,^{5, 6} *Chromichlorid*,⁷ *Eisenchlorid*,⁷ die *Cyanide von Cu, Ag, Hg, Ni*,⁸ *Cupro- und Silberrhodanid*, ferner *Silbercyanat, -carbonat, tert. -phosphat, -citrat* und namentlich *Silberbromid*⁸ benutzt.

Dagegen ist *Silberchlorid* absolut wirkungslos.^{6, 9}

Auch *Molybdänpentachlorid* hat sich bewährt.¹⁰ Ebenso wirkt metallisches *Cu* und noch stärker Legierungen von *Cu-Mg*.¹¹ (Siehe dazu S. 11.)

Eine WURTZreaktion, die zu den multiplen Homologen der ursprünglichen Kohlenwasserstoffe führt, tritt bei der Einwirkung von Mg auf höhere Kohlenwasserstoffe mit beiderseits endständigen Halogenen ein. So bilden sich aus 1.5-Dibrompentan neben 50% BrMgC₅H₁₀MgBr 15% der GRIGNARDverbindungen des *n-Decans*, 10% *Pentadecan-* und etwas *Eikosanderivat*.¹²

In geringerem Maße findet die analoge Reaktion beim 1.3-Dibrompropan statt.¹³

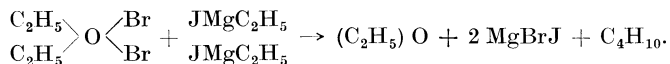


¹ GILMAN, HECK: Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 2223 (1928).

² ROSSANDER, MARVEL: Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 1491 (1928).

³ D. R. P. 208886, 208962 (1909). — SIMONIS, REMMERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 269 (1914). — F. P. 847743 (1937).

⁴ Wenn man auf C₂H₅MgJ die Verbindung von Aether mit Brom einwirken läßt, entsteht ausschließlich *Butan* (3).



TSCHELINZEFF, KONOWALOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 1531 (1909).

⁵ KRIZEWSKY, TURNER: Journ. chem. Soc. London **115**, 559 (1919). — SAKELIARIOS, KYRIMIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 322 (1924).

⁶ MICHAILENKO: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **53**, 343 (1921). — JOB, CHARPENTIER: Compt. rend. Acad. Sciences **189**, 1089 (1929).

⁷ BENNET, TURNER: Journ. chem. Soc. London **105**, 1057 (1914).

⁸ GILMAN, KIRBY: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 155 (1929).

⁹ GARDNER, BORGSTROM: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 3375 (1929).

¹⁰ GASOPOULOS: Praktika **7**, 180 (1933).

¹¹ JOHNSON, ADKINS: Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 1520 (1931). — GILMAN, ZOELLNER: Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 1581 (1931).

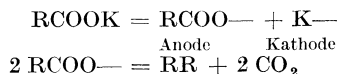
¹² BRAUN, SOBECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1918 (1911).

¹³ ZELINSKY, GUTT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3049 (1907).

- Aethan*: CH_3MgJ , Ä mit CH_3J oder Anisol (1).
Propan: CH_3MgJ , Ä mit Phenetol (2).
Butan: Aethylaetheroxoniumdibromid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (3).
Tetramethylmethan: ButylMgJ , Ä, Dimethylsulfat oder CH_3MgCl , Ä, tert. Butylchlorid (6).
Octan: ButylMgBr , Ä auf *AgBr* (17).
Dimethylaethylpropylmethan: PropylMgBr , Ä, tert. Amylchlorid (22).
2.5-Dimethylhexan: IsobutylMgBr , Ä, MoCl_5 (25).
2.2.3.3 Tetramethylbutan: tert. ButylMgBrCCl ,¹ Ä mit tert. Butylbromid oder Pentamethylaethanolbromhydrin, CH_3MgBr , Ä (26).
2-Methyloctan: sek. Octyljodid, CH_3MgJ , Ä (27a).
Decan: Pentan-1.5-diMgCl(Br), Ä mit Wasser zersetzen² (33).
2.7-Dimethyloctan: IsoamylMgBr, Ä, MoCl_5 (35).
3.4-Diaethylhexan: PentylMgBr , Ä 100° (37).
Undecan: HeptylMgBr , Ä, p Toluolsulfosäurebutylester (39).
Tetradecan: LaurylMgBr , Ä, p Toluolsulfosäureester (41).
Pentadecan: siehe S. 13.
7.8-Dimethyltetradecan: $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, sek. Octylbromid (44).
Eikosan: Pentan-1.5-diMgBr, Ä oder Decan-1.10-diMgJ, Ä mit Wasser versetzen (47).

Elektrolyse fettsaurer Salze.

Bei großer Stromdichte an der Anode, Anwendung konzentrierter wäßriger^{3, 4} Lösungen, nicht zu hoher Temperatur und kurzer Reaktionsdauer lassen sich die Alkalisalze der Fettsäuren nach dem Schema



zum Aufbau von Paraffinen verwerten.⁵

Die erste Phase der Reaktion dürfte in der Bildung von Superoxyden bestehen.⁶

Die Salzlösungen dürfen keine Chloralkalien enthalten, weil das ionisierte Cl störende Nebenprodukte bilden würde.⁷

Man arbeitet meist in schwach saurer Lösung mit einem Gemisch von Salz und freier Fettsäure und bei möglichst niedriger Temperatur und benutzt Pt-Elektroden.

Bei Verwendung eines Gemisches zweier Fettsäuren entstehen die aus der Vereinigung von verschiedenen Alkylgruppen resultierenden Kohlenwasserstoffe.

Bemerkenswert ist, daß Chloressigsäure, die bei der Elektrolyse für sich vollständig in CH_2O , CO und Cl zerfällt, im Gemisch mit Palmitinsäure *Cetylchlorid* liefert (MATSUI, ARAKAWA).

¹ Siehe Note 4 auf S. 13.

² Siehe S. 13.

³ Hochmolekulare Fettsäuren werden in verd. Alkohol elektrolysiert.

⁴ KOLBE: Liebigs Ann. **69**, 257 (1849). — FÖRSTER, PIQUET: Ztschr. Elektrochem. **10**, 729 (1904). — KAUFLENER, HERZOG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 3858 (1909).

⁵ ERLÉNMEYER, SCHÖNAUER: Helv. chim. Acta **20**, 222 (1937). — HÖLLEMANN, CLUSIUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 819 (1937). El. deuteriumhaltiger Fettsäuren.

⁶ MATSUI, ARAKAWA: Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ., Serie A **15**, 189 (1932). — GLADSTONE, HICKLING: Nature **133**, 177 (1934). — FICHTER, BUSS: Helv. chim. Acta **18**, 445 (1935).

⁷ Über andersartige Reaktionen, die die A: bei den Homologen der Essigsäure beeinträchtigen. JAHNS: Wied. Ann. **37**, 470 (1889). — HOFER, MOEST: Liebigs Ann. **329**, 284 (1902).

- Aethan*: konzentrierte K-Acetat-Lösung an Pt-Elektroden elektrolysieren (1).
Butan: K(Na)-Propionat, Propionsäure el. (3).
Hexan: schwach saure K-Butyratlösung el. (7).
Diisopropyl: K-Isobutyrat el. (10).
Diisobutyl: analog (21).
2-Methylnonan: oenanthsäures und isovaleriansäures Alkalisalz el. (34).
Hexadecan: essig- und palmitinsäures K el. (43).
Heptadecan: propion- und palmitinsäures K el. (45).
Octadecan: essig- und stearinsäures K el. (46).
Dokosan: saures laurinsäures K el. (48).
Hexakosan: saures myristinsäures K el. (50).
Octakosan: Myristin- und Palmitinsäure el. (51).
Triakontan: saures palmitinsäures K el. (52).
Tetatriakontan: saures stearinsäures K el. (54).

Kondensationen mit Aluminiumchlorid.^{1, 2}

Trockenes AlCl_3 (AlBr_3) wirkt auf n-Pentan nicht ein. Bei Gegenwart von Spuren Wasser, Alkylchlorid, oder beim Durchleiten von trockenem HCl (HBr) tritt Bildung von *Isopentan* (und Butan) ein.³

1.1.2.3.3-Pentachlorpropan: CHCl_3 , sym. Dichloraethylen, AlCl_3 (2).

1.1.1.2.3.3-Hexachlorpropan: CCl_4 , sym. Dichloraethylen oder CHCl_3 , Trichloraethylen, AlCl_3 (2).

1.1.1.2.2.3.3-Heptachlorpropan: Tetrachloraethylen, CHCl_3 Trichloraethylen, AlCl_3 . Oder Pentachloroethan, CHCl_3 , AlCl_3 . Oder Dichloracetylchlorid, AlCl_3 (2).

Octan: Hexan, Chloraethyl, AlCl_3 (17).

Hydropolymerisation.

Olefine werden bei der Behandlung mit Wasserstoff in Gegenwart von Hydrierungskatalysatoren und von Polymerisationsmitteln (MgCl_2 , ZnCl_2 , AlCl_3) gleichzeitig hydriert und polymerisiert. Die Polymerisierungsmittel allein sind unwirksam.⁴

Isodecan: Amylen, ferrum reductum, MgCl_2 , Wasserstoff.

Isooctan: analog aus Isobuten; oder mit $\text{NiO} + \text{ZnCl}_2$ oder AlCl_3 .

Synthesen durch Ringsprengung.

Carbocyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 3—5 Ringgliedern werden durch Wasserstoff bei Gegenwart von Metallkatalysatoren (Ni , Pt , Pt-Kohle) zu den entsprechenden Paraffinen aufgespalten.

Propan: Cyclopropan, Wasserstoff, Ni (2).

Butan: Cyclobutan (Cyclobuten), Wasserstoff, Ni (3).

Pentan: Cyclopentan, Wasserstoff, Pt-Kohle (4).

Trimethyläthylmethan: Trimethylcyclopropan, Wasserstoff, Ni (9).

2.2.5-Trimethylhexan: 1.1-Dimethyl-2-isobutenylcyclopropan, Wasserstoff, Ni (32).

2.2.6-Trimethylheptan: 1-Methyl-1-isohexenylcyclopropan, Wasserstoff, Pt-Mohr (36).

¹ S. 398.

² Über Alkylierung von Paraffinen mit Olefinen und AlCl_3 . IPATIEFF, GROSSE, KOMAREWSKY, PINES: Journ. Amer. chem. Soc. 58, 913 (1936).

³ GLASEBROOK, PHILIPS, LOVELL: Journ. Amer. chem. Soc. 58, 1144 (1936).

⁴ IPATIEFF, KOMAREWSKY: Journ. Amer. chem. Soc. 59, 720 (1937).

Halogenderivate der Paraffine entstehen aus 3gliedrigen carbocyclischen Verbindungen:

1. Durch Addition von Brom, evtl. unter dem Einfluß von Katalysatoren (Eisen, Sonnenlicht) in der Kälte.

2. Durch Addition von HJ oder HBr.

1-Jodpropan: Trimethylen, HJ (2).

1.4-Dibrombutan: Brommethylecyclopropan, HBr (3).

1.1.4.4-Tetrabrombutan: Cyclobutenbromid, Brom, Fe. Cyclobutenjodid. Brom ohne Katalysator (3).

3-Brompentan: Aethylecyclopropan, HBr (4).

1.3-Dibrompentan: Aethylecyclopropan, Brom, *Sonnenlicht* (4).

1.4-Dibrompentan: Methyltrimethylencarbinol, HBr (4).

2.4-Dibrom-2-methylpentan: 1.1.2-Trimethylecyclopropan, Brom, Eg (8).

2-Brom-2.3-dimethylbutan: 1.1.2-Trimethylecyclopropan, HBr (10).

Brom-2.4-dimethylpentan: 1-Methyl-2-isopropylecyclopropan, HBr (15).

Dibrom-4-aethylheptan: γ -Brom- γ -cyclopropylhexan, HBr (31).

Synthesen durch Umlagerung.

Hexan wird durch AlCl_3 in *2-Methylpentan*, Pentan in *Dimethylpropan* umgelagert.¹

Heptan gibt beim Kochen mit AlCl_3 ein Gemisch von drei Hexanen und mehreren Heptanen.²

Weitere Synthesen.

Hexachloraethan: CHCl_3 , Chlorstickstoff, *Sonnenlicht* (1).

Butan: Propylalkohol, Propionaldehyd oder Propionsäure, *ultraviolette Strahlen* (3).

1.2.3.4-Tetrachlorbutan: Acetylen, HCl durch *dunkle el. Entladung* (3).

Triäthylmethan: Orthoameisensäureester, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Na (13).

Synthese hochmolekularer Kohlenwasserstoffe aus Wassergas und Kohlenoxyd unter Druck. FISCHER, TROPSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1330 (1927).

Beschreibung der Synthesen.

1. *Aethan*.

1. (2,43 g Mg, 14,5 g CH_3J , Ä) möglichst von Ä befreien, mit 10 g CH_3J mehrere Stunden 60—70°. A: über 51,6%.³

2. (2,4 g Mg, 14,2 g CH_3J , Ä) Ä durch Saugrohr am Rückflußkühler entfernen, mit 10,8 g *Anisol* 200—220°.⁴

3. Diazomethan + 3 Vol. CO_2 durch Glasrohr, das an einer Stelle eben zum Weichwerden erhitzt ist.⁵

4. CH_3J , Li im Rohr $4\frac{1}{2}$ Stn. 200°. A: 27%.⁶

5. CH_3J , Na oder K, Ä, Rohr 100°.⁷ Zusatz von 1 Tr. *Acetonitril* beschleunigt die Reaktion.⁸

¹ NENITZESCU, CHICOS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 1584 (1935).

² NENITZESCU, DRAGAN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1892 (1933). — PETROW, MESCHTTERJAKOW, ANDREJEW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 1 (1935). — CALINGAERT, BEATTY: Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 51 (1936).

³ SPÄTH: Monatsh. Chem. **34**, 1975 (1913).

⁴ SIMONIS, REMMERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 270 (1914).

⁵ THIELE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 2579 (1909).

⁶ SPENCER, PRICE: Journ. chem. Soc. London **97**, 388 (1910).

⁷ BUCKEISEN, WANKLYN: Liebigs Ann. **116**, 334 (1860).

⁸ MICHAEL: Amer. chem. Journ. **25**, 419 (1901).

6. CH_3J , Zn bei 150° .¹

7. Konz. Lösung von Kaliumacetat elektrolysieren.² Pt-El. A: 70%.

8. Trimethylwismut, 2 CH_3J bei 200° .³

Dichlor-, Penta- und Hexachloraethan: entstehen bei der Einwirkung von dunkler el. Entladung auf CHCl_3 bzw. CCl_4 .⁴

Hexachloraethan: entsteht beim Übergang eines el. Lichtbogens zwischen C-Spitzen in Chlor.⁵ Beim Leiten von CHCl_3 durch ein glühendes Rohr.⁶ Ebenso mit CCl_4 .⁷ Beim Erhitzen von CCl_4 mit *Cu*-Pulver auf 120° ,⁸ mol. *Ag* auf 200° ,⁹ *As* auf 160° ,¹⁰ *Ni* im H_2 -Strom bei 270° ,¹¹ mit *Al*-Amalgam bei 70° .¹²

Bei der Destillation von CCl_3J .¹³ Bei der Zersetzung von Chlorstickstoff in CHCl_3 im *Sonnenlicht*.¹⁴ Bei der Einwirkung von *Ra*-Strahlen auf CHCl_3 oder CCl_4 .¹⁵

1.1-Dinitroaethan: aus Dinitromethan-*Ag* und CH_3J unter Selbsterwärmung.¹⁶

2. Propan.

1. 12,2 g Phenetol, 16,8 g CH_3MgJ auf 230° .¹⁰

2. Cyclopropan, fein verteiltes *Ni* und Wasserstoff bei 80° .¹⁷

1-Nitropropan: 25 g Nitromethan, 85 g Zinkaethyl, 100 g Aether 2 Wochen 0° ¹⁸ mit Wasser zersetzen.

2-Nitropropan: aus 1.1-Bromnitromethan, Zinkmethyl.¹⁹

1.1-Dinitropropan: Dinitromethan-*Ag* in kleinen Mengen in $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ eintragen.²⁰

2.2-Dinitropropan: Dinitroaethan-*Ag* unter Kühlung mit CH_3J .²¹

1.2.3-Trichlorpropan: bei der Einwirkung dunkler el. Entladungen auf CHCl_3 -Dampf.²²

1.1.2.3.3-Pentachlorpropan: AlCl_3 auf CHCl_3 und sym. Dichloraethylen bei 50 — 53° , zuletzt 55 — 60° . A: 70%.²³

1.1.1.2.3.3-Hexachlorpropan: CCl_4 und sym. Dichloraethylen oder CHCl_3 und Trichloraethylen + AlCl_3 .²³

1.1.1.2.2.3.3-Heptachlorpropan: 1 Mol Tetrachloraethylen, 2 Mol CHCl_3 , $\frac{1}{5}$ Mol AlCl_3 24 Stn. kochen. A: quant. Oder aus Pentachloraethan, 1,5 Mol CHCl_3 .

¹ FRANKLAND: Liebigs Ann. **71**, 213 (1849).

² KOLBE: Liebigs Ann. **69**, 278 (1849). — FÖRSTER: Ztschr. Elektrochem. **10**, 729 (1904). ³ MARQUARDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 1521 (1887).

⁴ BESSON, FOURNIER: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 1119 (1910).

⁵ BOLTON: Ztschr. Elektrochem. **8**, 169 (1902).

⁶ RAMSAY, YOUNG: Jahresber. Chem. **1886**, 628.

⁷ KOLBE: Liebigs Ann. **54**, 147 (1845).

⁸ RADZISZEWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 834 (1884).

⁹ GOLDSCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 928 (1881).

¹⁰ AUGER: Compt. rend. Acad. Sciences **145**, 800 (1907).

¹¹ SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 409 (1904).

¹² HOFMANN, SEILER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 3058 (1905).

¹³ BESSON: Compt. rend. Acad. Sciences **115**, 1078 (1892).

¹⁴ HENTSCHEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1437 (1897).

¹⁵ KAILAN: Monatsh. Chem. **38**, 541, 551 (1917).

¹⁶ DUDEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 3008 (1893).

¹⁷ WILLSTÄTTER, BRUCE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4459 (1907).

¹⁸ BEWAD: Journ. prakt. Chem. (2), **63**, 209 (1901).

¹⁹ BEWAD: Journ. prakt. Chem. (2), **48**, 352 (1893).

²⁰ DUDEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 3008 (1893).

²¹ NEF: Liebigs Ann. **280**, 285 (1894). ²² Siehe Note 4.

²³ PRINS: Journ. prakt. Chem. (2), **89**, 417, 421 (1914). — D. R. P. 261 689 (1913).
— PRINS, ENGELHARD: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **54**, 307 (1935).

wenig AlCl_3 10 Min. kochen. Oder bei der Einwirkung von AlCl_3 auf Dichloracetylchlorid.¹

1 Jodpropan: beim Einleiten von Trimethylen in rauchende HJ.²

3. *n*-Butan.

1. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ ³ oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$,⁴ Na, Ä. Acetonitril beschleunigt die Reaktion.⁵ Im CO_2 -Strom, gut kühlen.⁵ Oder beim Schütteln mit *Na-Amalgam* unter Kühlung.⁶
2. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Ä (1 Vol.), Zn einige Stunden 130—140° im Rohr.⁷ Feuchtigkeit ausschließen. A: gut.

3. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Hg in gelinder Wärme einige Stunden im starken *Sonnenlicht*.⁸

4. Methylenjodid, Zinkaethyl.⁹

5. Propionsäure + K(Na)-Propionat elektrolysieren.¹⁰

6. Aus Propylalkohol, Propionaldehyd oder Propionsäure (14 Vol.-%) durch *ultraviolette Strahlen*.¹¹

7. Propionylperoxyd vorsichtig bis 60°.¹²

8. Cyclobutan oder Cyclobuten 2mal mit H_2 bei 200° über Nickel. A: fast quant.¹³

9. Aethylaetheroxoniumdibromid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä.¹⁴

1.2.3.4-Tetrachlorbutan: aus Acetylen, HCl durch dunkle el. Entladung.¹⁵

1.4-Dibrombutan: Brommethylcyclopropan, HBr 170°.¹⁶

1.1.4.4-Tetrabrombutan: 5 g Cyclobutenbromid, 0,1 g Fe-Pulver + überschüssiges Brom. Cyclobutenjodid reagiert schon ohne Fe in der Kälte.¹⁷

2-Nitrobutan: Zinkaethyl, Ä, 1.1-Bromnitroaethan oder 1.1.1-Dibromnitroaethan mehrere Stunden stehen.¹⁸ Auch Zinkaethyl, Ä, Nitroaethan.¹⁹

2.2-Dinitrobutan: bei der spontanen Zersetzung von Nitroaethansilber.²⁰

4. *n*-Pentan.

1. Allyljodid, Zinkaethyl.²¹

2. Hydrierung von Cyclopentan an Pt-Kohle bis 300°.²² A: fast quant.²³

3-Brompentan: Aethylcyclopropan, rauchende HBr 0°.²⁴

1.3-Dibrompentan: Aethylcyclopropan, Brom im *Sonnenlicht*.²⁵

¹ PRINS: Journ. prakt. Chem. (2), **89**, 415 (1914). — Rec. Trav. chim. Pays-Bas **54**, 249 (1935). — BÖSEKEN, PRINS: Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. **19**, 776 (1911).

² V. MEYER, JACOBSON: II, 1, 16 (1902).

³ WURTZ: Ann. Chim. (3), **44**, 275 (1855).

⁴ HARTMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 1025 (1891).

⁵ MICHAEL: Amer. chem. Journ. **25**, 420 (1901).

⁶ LÖWIG: Journ. prakt. Chem. (1), **79**, 448 (1860).

⁷ FRANKLAND: Liebigs Ann. **71**, 173 (1857). — SCHÖYEN: Liebigs Ann. **130**, 234 (1864).

⁸ FRANKLAND: Liebigs Ann. **77**, 224 (1851).

⁹ LWOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **3**, 170 (1871).

¹⁰ HOPFGARTNER: Monatsh. Chem. **32**, 543 (1901). — BUNGE: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **21**, 551 (1888). — HOFER, MOEST: Liebigs Ann. **323**, 288 (1902).

¹¹ BERTHELOT, GAUDCHON: Compt. rend. Acad. Sciences **151**, 479 (1910).

¹² FICHTER, KRUMMENACHER: Helv. chim. Acta **1**, 153 (1918).

¹³ WILLSTÄTTER, BRUCE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3988 (1907).

¹⁴ ZELINSKY, PLATE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1419 (1933).

¹⁵ LOSANITSCH: Bul. st. S. Bucuresti **22**, 5 (1913).

¹⁶ DALLE: Bull. Acad. Roy. Belg. **1902**, 36.

¹⁷ WILLSTÄTTER, BRUCE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3992 (1907).

¹⁸ BEWAD: Journ. prakt. Chem. (2), **48**, 356, 368, 372 (1893).

¹⁹ BEWAD: Journ. prakt. Chem. (2), **63**, 194 (1901).

²⁰ ANGELI, ALESSANDRI: Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (5), **19 I**, 788 (1910).

²¹ WURTZ: Liebigs Ann. **123**, 203 (1862); **127**, 55 (1863); **148**, 131 (1868).

²² TSCHELINZEFF, KONOWALOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 1531 (1909).

²³ ZELINSKY, KAZANSKY, PLATE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1419 (1933).

²⁴ ROSANOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **48**, 176 (1916).

²⁵ ROSANOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **48**, 179 (1916).

1.4-Dibrompentan: Methyltrimethylencarbinol, HBr.¹

3-Nitropentan: Zinkaethyl, Ä, Nitropropan (Nebenprodukt).²

5. Isopentan.

2-Nitro-2-methylbutan: $\text{CH}_3\text{CBr}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$, Zinkaethyl oder $\text{CH}_3\text{CBr}(\text{NO}_2)\text{C}_2\text{H}_5$, Zinkmethyl 14 T stehen. Zinkaethyl, Ä, 2 Nitropropan.³

6. Tetramethylmethan $\text{C}(\text{CH}_3)_4$.

1. Zu tert. Butyljodid Zinkmethyl zutropfen.⁴

2. In Zinkmethyl Acetondichlorid tropfen.⁵

3. Dimethylsulfat, 3 T. Ä in ButylMgJ, 3 T. Ä nach Kühlung tropfen.⁶

4. Tert. Butylchlorid, Toluol + CH_3MgCl , Toluol 45—50°. A: 50%.⁷

7. n-Hexan.

1. 1 Mol Li, 1 Mol Propyljodid $1\frac{1}{2}$ Stn. Rohr 46,5°. ⁸

2. 310 g Propyljodid, Na (10% Überschuß), 5 Tr. Acetonitril 24 Stn. stehen, 2 Stn. Wb. A: 85%. Mit Propylbromid A: 47,6%.⁹ 25 g Na-Pulver, 123 g Propylbromid $\frac{1}{2}$ St. stehen. A: 60%.¹⁰

3. Schwach saure Lösung von K-Butyrat bei 0° el.¹¹

8. Isohexan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Aethyljodid, Isobutyljodid, Na am Rückflußkühler kochen.¹²

2.4-Dibrom-2-methylpentan: 1.1.2-Trimethylcyclopropan, Brom, Eg kühlen.¹³

9. Trimethylaethylmethan $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$.

1. Zinkaethyl in tert. Butyljodid tropfen.¹⁴ Mit tert. Butylchlorid, Xylol A: 45%.¹⁵

2. Tert. Butyljodid, Zinkaethyljodid 95°. ¹⁶

3. 1.1.2-Trimethylcyclopropan mit Ni und H_2 bei 150°. ¹⁷

10. Diisopropyl $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$.

1. Natrium (Na- oder Ag-Amalgam bei 120—140°), Isopropyljodid, Ä. Zur Einleitung der Reaktion etwas Wasser notwendig. A: ziemlich gut.^{18, 19}

2. El. von isobuttersaurem K. A: gering.^{19, 20}

2-Brom-2.3-dimethylbutan: 1.1.2-Trimethylcyclopropan, rauchende HBr.²¹

¹ MICHELIS: Bull. Acad. Roy. Belg. **1912**, 10.

² BEWAD: Journ. prakt. Chem. (2), **68**, 203 (1903).

³ Siehe Note 19 auf S. 18. ⁴ LWOW: Ztschr. Chem. **1870**, 520.

⁵ FRIEDEL, LADENBURG: Liebigs Ann. **142**, 315 (1867). — LWOW: Ztschr. Chem. **1871**, 257. ⁶ FERRARIS, FAGETTI: Gazz. chim. Ital. **38 II**, 633 (1908).

⁷ WHITMORE, FLEMING: Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 3804 (1934).

⁸ SPENCER, PRICE: Journ. chem. Soc. London **97**, 388 (1910).

⁹ MICHAEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 4036 (1901). — BUELENS: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **28**, 118 (1909). — ERDHEIM: Roczniki Chemji **12**, 631 (1932).

¹⁰ FAILLEBIN: Bull. Soc. chim. France (4), **35**, 160 (1924).

¹¹ PETERSEN: Diss. Kopenhagen 1899. — Ztschr. physikal. Chem. **33**, 99 (1900).

¹² WURTZ: Jahresber. Chem. **1855**, 574.

¹³ KISHNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 171 (1912).

¹⁴ GORJAINOW: Liebigs Ann. **165**, 107 (1873). — MARKOWNIKOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **31**, 523 (1889).

¹⁵ NOLLER: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 598 (1929).

¹⁶ SIMONOWITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **31**, 38 (1899).

¹⁷ KISHNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 1112 (1915).

¹⁸ SILVA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**, 984 (1872). — SCHORLEMMER: Liebigs Ann. **144**, 184 (1867). — ZANDER: Liebigs Ann. **214**, 167 (1882).

¹⁹ YOUNG, FORTEY: Journ. chem. Soc. London **77**, 1126 (1900).

²⁰ PETERSEN: Ztschr. physikal. Chem. **33**, 99 (1900).

²¹ KISHNER, CHONIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1777 (1913).

2,3-Dinitro-2,3-dimethylbutan: Bromnitropropan 2 T. mit 3facher Menge mol. Ag schütteln (Rohr, evtl. + Ä).¹

11. *Isoheptan* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Na allm. auf Isoamylbromid(jodid), Aethylbromid(jodid) 20—25°, dann Wb.²

12. *d-Methylaethylpropylmethan* $\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$.

28 g d-Amyljodid, 21 g Aethyljodid, 7 g Na vorsichtig anwärmen, dann kühlen, wieder die gleichen Mengen der Stoffe eintropfen, längere Zeit Wb.³

13. *Triäthylmethan* $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Orthoameisensäureester, Zinkaethyl + allm. Na.⁴

3-Nitro-3-äthylpentan: in 294 g Zinkaethyl, 180 g Ä langsam bei 0° 125 g Chlorpikrin, 130 g Ä eintropfen. 8 T stehen.⁵

14. *Trimethylpropylmethan* $(\text{CH}_3)_3\text{CC}_3\text{H}_7$.

243 g tert. Butyljodid auf 100 g Zinkpropyl unter guter Kühlung tropfen, 24 Stn. stehen. Mit tert. Butylchlorid, Xylol. A: 40%.⁶

15. *Diisopropylmethan*: $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Brom-2,4-dimethylpentan: 1-Methyl-2-isopropylcyclopropan, rauch. HBr stehen.⁷

16. *Dimethyldiäthylmethan* $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Auf schwach erwärmtes Zinkaethyl Acetonchlorid tropfen, dann Wb.⁸

Analog *Trimethylaethylmethan* in Xylol. A: 51%.⁹

17. *n-Octan*.

1. In Butyljodid langsam Na, kühlen, zuletzt Rückflußkühler.¹⁰ 1480 g Ä, 278 g Na + 1137 g Butylbromid in 15 Min. 10 Stn. rühren, Wb. A: 70%.¹¹

2. 10 g Hexan, 4 g Chloräthyl, 15 g AlCl_3 2 Stn. 100°, Rohr.¹²

3. 13 g Mg (+ Jod), 50 g Butylchlorid 3 Stn. 79—82°. A: 3 g.¹³

4. ButylMgBr, Ä auf AgBr, Ä 1/2 St. rühren, 1 St. kochen. A: 42%.¹⁴

18. *Isooctan* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

1. Propyljodid, Isoamyljodid, Na Rückflußkühler.¹⁵

2. Isobuten, Ferrum reductum, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{NiO} + \text{ZnCl}_2$ oder AlCl_3 80 at. mit H_2 4 Stn. 300°. ¹⁶

¹ BEWAD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1232 (1906). — BEWAD, PIRINSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **38**, 799 (1906).

² WURTZ: Liebigs Ann. **96**, 370 (1855). — GRIMSHAW: Liebigs Ann. **166**, 163 (1873). — THORPE, RODGER: Philos. Trans. Roy. Soc. London **185**, 458 (1880).

³ MARCKWALD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1046 (1904). — HARDIN, SIKORSKY: Journ. Chim. physique **6**, 179 (1908).

⁴ LADENBURG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**, 752 (1872).

⁵ BEWAD: Journ. prakt. Chem. (2), **48**, 376 (1893).

⁶ MARKOWNIKOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 1905 (1900). — NOLLER: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 598 (1929).

⁷ KISHNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 991 (1913).

⁸ FRIEDEL, LADENBURG: Liebigs Ann. **142**, 317 (1867).

⁹ NOLLER: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 598 (1929).

¹⁰ SCHORLEMMER: Liebigs Ann. **161**, 280 (1872).

¹¹ LEWIS, HENDRICKS, YOHE: Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 1993 (1928).

¹² E. P. 327411 (1930), F. P. 669739 (1929).

¹³ SCHORIGIN, ISSAGULJANZ, GUSSENDA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1426 (1933).

¹⁴ GARDNER, BORGSTROM: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 3377 (1929).

¹⁵ BUSLENS: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **28**, 118 (1909).

¹⁶ IPATIEFF, KOMAREWSKY: Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 720 (1937).

19. *Trimethylisoamylmethan.*

Analog Trimethylaethylmethan in Tetralin. A: 25%¹.

20. *d-3-Methylheptan* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Propyljodid, akt. Amyljodid, Na.²

21. *Diisobutyl* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

1. Isobutyljodid(bromid), Ä, Na.^{3, 4}

2. Isoamyljodid, Isopropyljodid, Na.⁵

3. Konz. wäßrige Lösung von reinem isovaleriansaurem K el.^{4, 6}

22. *Dimethylaethylpropylmethan.*

1. Analog Trimethylaethylmethan in Tetralin. A: 24%⁷

2. Tert. Amylchlorid, PropylMgBr, Ä 3 Stn. kochen.⁸

23. *3,3-Dimethylhexan* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

12 g tert. Amylbromid allm. in 3,6 g Mg, 18,5 g Propylbromid. Zuletzt 3 Stn. kochen.⁸

24. *3,4-Dimethylhexan* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$.

50 g feuchter Ä, 40 g sek. Butylbromid, 20 g Na 24 Stn. stehen, Wb. bis Entfärbung des blauen Zwischenproduktes. A: 30%. Bei Abwesenheit von Wasser absolut keine Reaktion, wohl aber nach Zusatz von 0,5 ccm *Aethylacetat*. A: 25%⁹

3,4-Dinitro-3,4-dimethylhexan: 2-Brom-2-nitrobutan 2 Monate mit mol. Ag, Ä stehen.¹⁰

25. *2,5-Dimethylhexan.*

Kl. Üb. von IsobutylMgBr, Ä allm. + MoCl_5 . A: gut.¹¹

26. *2,2,3,3-Tetramethylbutan* $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{CH}_3)_3 = \text{Hexamethylaethan}$.

1. Tert. Butylbromid, tert. ButylMgBr, Ä.¹²

2. Pentamethylaethanolbromhydrin, MethylMgBr, Ä.¹²

3. Pentamethylaethylbromid, Xylol auf Zinkmethyl, Xylol. A: 50%¹³

4. (770 g tert. Butylchlorid, 1000 ccm Ä, Mg, Jod) + 91 g Mg (allm.) 7 Stn. kochen, 12 Stn. stehen. A: 10%¹⁴

27. *Trimethylbutylmethan.*

Zinkaethyl, tert. Amylchlorid, Tetralin. A: 36%¹⁵

27 a. *2-Methyloctan.*

Sek. Octyljodid, CH_3MgJ 13 Stn. 100—110°. A: 37,4%¹⁶

¹ Siehe Note 9 auf S. 20. ² WELT: Ann. Chim. (7), **6**, 121 (1895).

³ WURTZ: Liebigs Ann. **96**, 365 (1855). — CARLETON-WILLIAMS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 908 (1877).

⁴ YOUNG, FORTY: Journ. chem. Soc. London **77**, 1126 (1900).

⁵ SCHORLEMMER: Liebigs Ann. **144**, 188 (1867).

⁶ KOLBE: Liebigs Ann. **69**, 259 (1849).

⁷ Siehe Note 9 auf S. 20. ⁸ SPÄTH: Monatsh. Chem. **34**, 1982 (1913).

⁹ NORRIS, GREEN: Amer. chem. Journ. **26**, 313 (1901).

¹⁰ BEWAD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1236 (1906). — BEWAD, PIRINSKI: Chem. Ztrbl. **1907 I**, 231. ¹¹ GASOPOULOS: Praktika **7**, 180 (1932).

¹² HENRY: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **26**, 86, 87 (1907).

¹³ WHITMORE, STEHMANN, HERNDON: Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3807 (1933).

¹⁴ FLOOD, CALINGAERT: Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 121 (1934).

¹⁵ NOLLER: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 598 (1929).

¹⁶ SPÄTH: Monatsh. Chem. **34**, 1975 (1913).

28. *d*-3-Methyloctan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2]_4\text{CH}_3$.
Akt. Amyljodid, Butyljodid, Na, wie Methylaethylpropylmethan.¹
29. *d*-2.5-Dimethylheptan $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Isobutyljodid, akt. Amyljodid, Na Wb.²
30. 2.6-Dimethylheptan $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
Isoamyljodid, Isobutyljodid, Na.³
31. 4-Aethylheptan $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$.
Dibrom 4-aethylheptan: γ -Brom- γ -cyclopropylhexan, konz. wäßrige HBr.⁴
32. 2.2.5-Trimethylhexan $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$.
1.1-Dimethyl-2-isobutenylcyclopropan mit Wasserstoff und Ni reduzieren.⁵
33. *n* Decan.
1. Die Mg-Verbindungen aus 1.5-Dichlor(brom)pentan in Ä werden mit Wasser zersetzt.⁶ A: 15%.
2. Octylbromid, Aethylbromid, etwas Bzl + Na.⁷ A: 10%.
- 33 a. *Isodecan*.
40 g Amylen, 10 g Ferrum reductum, 2 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 80 at mit H_2 4 Stn.
300° A: 10 g.⁸
34. 2-Methylnonan $(\text{CH}_3)_2\text{CH}[\text{CH}_2]_6\text{CH}_3$.
Oenanthsaures und isovaleriansaures Alkali el.⁹
35. 2.7-Dimethyloctan $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
1. Isoamylbromid(jodid), Na 140—150°. A: 60%.¹⁰
2. Isoamylbromid, Mg.¹¹ 20 g Mg (+ Jod), 100 g Isoamylchlorid 3 Stn. kochen.
A: 4 g.¹²
3. Kl. Üb. IsoamylMgBr + allm. MoCl_5 . A: gut.¹³
4. El. von isocaprinsaurem Alkali oder freier Säure (A: 20%).¹⁴
5. Einwirkung stiller el. Entladungen auf Isopentan im Vakuum.¹⁶
4.5-Dinitro-2.7-dimethyloctan: bei der spontanen Zersetzung von 4-Nitro-2-methylbutan-Ag.¹⁶
36. 2.2.6-Trimethylheptan $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$.
1-Methyl-1-isohexenylcyclopropan, Pt-Mohr, Wasserstoff.¹⁷

¹ HARDIN, SIKORSKY: Journ. Chim. physique **6**, 179 (1908).

² WELT: Ann. Chim. (7), **6**, 122 (1895).

³ WURTZ: Liebigs Ann. **69**, 371 (1849).

⁴ MICHELS: Bull. Soc. chim. Belg. **25**, 177 (1911).

⁵ KISHNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 964 (1913).

⁶ ZAPPI: Bull. Soc. chim. France (4), **19**, 247 (1916). — BRAUN, SOBECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1923 (1911). ⁷ LACHOWICZ: Liebigs Ann. **220**, 179 (1883).

⁸ IPATIEFF, KOMAREWSKY: Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 720 (1937).

⁹ WURTZ: Jahresber. Chem. **1855**, 575.

¹⁰ WURTZ: Liebigs Ann. **96**, 367 (1855). — GRIMSHAW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 1602 (1877). — SAKELLARIOS, KYRIMIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 324 (1924).

¹¹ GRIGNARD: Ann. Chim. (7), **24**, 453 (1901). — BROOKS, HUMPHREY: Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 846 (1918).

¹² SCHORIGIN, ISSAGULJANZ, GUSSENDA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1426 (1933).

¹³ GASOPOULOS: Praktika **7**, 180 (1932).

¹⁴ BRAZIER, GOSSLETH: Liebigs Ann. **75**, 265 (1850). — SWANN: Chem. Ztrbl. **1929 II**, 1394. ¹⁵ LOSANITSCH: Bul. s. St. Bucuresti **23**, 3 (1914).

¹⁶ ANGELI, ALESSANDRI: Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (5), **19 I**, 792 (1910).

¹⁷ KISHNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **50**, 15 (1920).

37. 3,4-Diaethylhexan $(C_2H_5)_2CHCH(C_2H_5)_2$.

1,13 g Mg, wenig Ä + allm. 14 g Brompentan, Ä bei 80° abdest., 7 Stn. 100°.
A: 14%.¹

38. d-3,6-Dimethyloctan $C_2H_5CH(CH_3)CH_2CH_2CH(CH_3)C_2H_5$.

Akt. Amyljodid, Na.²

39. Undecan.

- 0,25 Mol Li-butyl, 0,25 Mol Heptylbromid 90 Stn. stehen. A: 4 g.³
- p-Toluolsulfosäurebutylester, 1 Vol. Ä auf HeptylMgBr, Ä. A: 14,1%.⁴

40. Dodecan.

- Sek. Hexyljodid mit Zink und HCl.⁵
- Einwirkung stiller el. Entladungen auf Hexan im Vakuum.⁶

41. Tetradecan.

- Heptyljodid, 6 T. Ä, Na 3 T stehen.⁷
- p-Toluolsulfosäureester, 1 Vol. Ä allm. auf LaurylMgBr, Ä. A: 27%.⁸

42. Sym. Tetrapropylaethan.

58 g δ-Heptyljodid, 150 ccm Ä, 20 g Na 20 Stn. kochen.⁸

43. Hexadecan.

- Octyljodid, Na-Amalgam.⁹
- 7 g Mg (+ Jod), 35 g Octylchlorid 4 Stn. 170°. A: 9 g.⁹
- Quecksilberdiötyl auf 180—200°.¹⁰
- El. von Essig- und Palmitinsäure K-Salze, Pt-El. 70—75° verd. A.¹¹

44. 7,8-Dimethyltetradecan $C_6H_{13}CH(CH_3)CH(CH_3)C_6H_{13}$.

- Sek. Octylbromid(jodid), Na.¹²
- Sek. Octylbromid, C_2H_5MgBr .¹³
- Sek. Octyljodid, Li 20 Stn. 220°. A: 17%.¹⁴

45. Heptadecan.

El. von Propion- und Palmitinsäure,¹¹ K-Salze, verd. A. 70—75°, Pt-El.

46. Octadecan.

- Nonylbromid, Ä, Mg.¹⁵
- Nonyljodid, Na. A: fast quant.¹⁶ Heftige Reaktion.
- El. von Essig- und Stearinsäure,¹⁷ Pt-El., K-Salze 70—75° verd. A.

¹ SPÄTH: Monatsh. Chem. **34**, 1982 (1913).

² JUST: Liebigs Ann. **220**, 155 (1883). — HARDIN, SIKORSKY: Journ. Chim. physique **6**, 179 (1908).

³ MARVEL, HAGER, COFFMAN: Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2326 (1927).

⁴ GILMAN, BEABER: Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 523 (1925).

⁵ SCHORLEMMER: Liebigs Ann. **161**, 277 (1872).

⁶ Siehe Note 15 auf S. 22.

⁷ SORABJI: Journ. chem. Soc. London **47**, 41 (1885).

⁸ PICCARD, BREWSTER: Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 2628 (1921).

⁹ ZINCKE: Liebigs Ann. **152**, 16 (1869).

¹⁰ EICHLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 1882 (1879).

¹¹ MATSUI, ARAKAWA: Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ., Serie A **15**, 189 (1932).

¹² ALECHIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **15**, 175 (1883).

¹³ SPÄTH: Monatsh. Chem. **34**, 1985 (1913).

¹⁴ SPENCER, PRICE: Journ. chem. Soc. London **97**, 388 (1910).

¹⁵ BRAUN, SOBECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1470 (1911).

¹⁶ KRAFFT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 2220, 2221 (1886).

¹⁷ Siehe Anm. 11.

47. *Eikosan.*

1. Decyljodid, Na. Anfangs kühlen.¹
2. Mg-Verbindungen aus 1.5-Dibrompentan oder 1.10-Dijoddecan, Ä mit Wasser.²

48. *Dokosan.*

El. von saurem laurinsäurem K in verd. A.³

49. *Tetrakosan.*

- 1 Joddodecan, Ä, Mg.^{4, 5}

50. *Hexakosan.*

1. Tridecyljodid, Ä, Mg.⁵
2. El. von verd. alk. saurer Lösung von myristinsäurem K.^{2, 6} Pt-El. 70—75°.

51. *Octakosan.*

1. Tetradecyljodid, Ä, Mg.⁶
2. El. aequimol. Mengen Myristin- und Palmitinsäure in verd. A.⁷

52. *Triakontan.*

1. Pentadecyljodid, Xylol (oder Ä, Mg), Na kochen.^{4, 8}
2. El. von saurem palmitinsäurem K in verd. A.^{2, 9} Pt-El., 70—75°.

53. *Dotriakontan.*

1. 9 g Cetyljodid, 23 g Ä, 2 g Na. Ä abdest., 1½ Stn. kochen, schütteln + 0,5 g Na, 50 ccm Ä 2 Stn. Rückfluß.¹⁰ 3 g Cetyl bromid, 0,5 g Na, Ä Rohr 8 T 30°. A: 88%.¹¹
2. Cetyljodid, Ä, Mg (oder MethylMgJ).^{4, 12}

54. *Tetratriakontan.*

1. Heptadecyljodid, Xylol, Na oder Ä, Mg kochen.^{4, 8}
2. El. in verd. A von saurem stearinsäurem K.^{2, 9}

55. *Hexatriakontan.*

Octadecyljodid, Xylol, Na kochen, oder Octadecyljodid(bromid), Ä, Mg kochen.^{4, 8, 13}

56. *Dimyricyl* C₆₂H₁₂₆.¹⁴

10 g Myricyljodid, 1 g K oder Na vorsichtig 2 Stn. 130—140°. A: gut.¹⁵

¹ Siehe Note 16 auf S. 23.

² BRAUN, SOBECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1925, 1926 (1911).

³ Siehe Note 11 auf S. 23.

⁴ PETERSEN: Ztschr. Elektrochem. **12**, 143 (1906).

⁵ LEVENE, WEST: Journ. biol. Chemistry **18**, 478 (1914).

⁶ LEVENE, WEST, VAN DER SCHEER: Journ. biol. Chemistry **20**, 528 (1916).

⁷ GLUND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1049 (1919).

⁸ GASCARD: Compt. rend. Acad. Sciences **153**, 1485 (1911).

⁹ MATSUI, ARAKAWA: Memoirs Coll. Science, Kyoto Imp. Univ., Serie A **15**, 189 (1932).

¹⁰ HANS MEYER, SOYKA: Monatsh. Chem. **34**, 1164 (1911).

¹¹ SCHLUBACH, GOES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 2898 (1922).

¹² RUTTAN: VIII. Intern. Congr. appl. chem. **25**, 431 (1913). — SPÄTH: Monatsh. Chem. **34**, 1987 (1913).

¹³ OSKERKO: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 414, 416 (1914).

¹⁴ GASCARD: Ann. Chim. (9), **15**, 345 (1921). Dasselbst auch über eine Verbindung C₆₄H₁₃₀.

¹⁵ HELL, HÄGELE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 504 (1889). — STRUVE: Liebigs Ann. **362**, 123 (1908).

B. Olefine.

Methode von WURTZ.

Für die Synthesen mit *Natrium* gilt das gleiche, wie für die gesättigten Kohlenwasserstoffe.¹ Manchmal,² aber nicht immer,³ ist Zusatz einer Spur von *Wasser* oder *Alkohol* von Vorteil.

An Stelle von Natrium kann *Aluminium*, *Silber*, *Natrium-Zinn-Legierung*,⁴ *Kupfer*, *Zink*, *Zinkstaub* oder das *Zinkkupferpaar*⁵ treten. Über *Magnesium* siehe weiter unten „Methode von GRIGNARD“.

Als *Lösungsmittel* dienen Aether und Benzol.

Als *Katalysator* wird *Ameisensäureester* erwähnt.⁶

Aethylen: Methylenjodid, Cu (1):



β-Butylen: Allyljodid, CH_3J , Na (4).

Isobutylen: ebenso (4).

Diallyl: Jodallyl mit Na, Al, Hg, Zn oder Na-Sn. Bromallyl mit Na, Ag oder Zn (28).

Dicrotyl: 1-Brombuten-2 mit Zinkstaub oder Zn-Cu (32).

Diisobutenyl: Isobutenylchlorid, Na (33).⁷

Diisocrotyl: Isocrotylbromid, Na (34).

3.6-Dimethyloctadien-3.5: 1-Brom-2-methylbuten-1, Na (36).

Synthesen mit Zinkaethyl.

Man arbeitet ebenso wie bei der Synthese von Paraffinen.⁸ Auch durch die getrennte Verwendung von Halogenalkyl und Zink (Bildung von Halogenzinkalkyl) und Ketonen werden Olefine erhalten.

Seit Einführung der Methode von GRIGNARD hat dieses Verfahren alle Bedeutung verloren.

Propylen: CCl_4 , CHBr_3 oder Dichloracetat und $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (2).

α-Butylen: Vinylbromid, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (3).

Sym. Methylaethylaethylen: CHCl_3 , $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (6).

4-Methylhepten-3: CH_3J , Zn, Butyron (15).

3-Aethylhexen-2: $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Zn, Aethylpropylketon (16).

Methode von GRIGNARD.

Olefinische GRIGNARDverbindungen sind schwer darstellbar.⁹ Man geht deshalb meist von ungesättigten Halogenalkylen (gewöhnlich Allylhalogenid) aus,

¹ S. 3. ² PRZIBYTEK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 3240 (1887).

³ WAGNER, TOLLENS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 590 (1873).

⁴ 1 T. Na, 4 T. Sn. GRIMM: Ann. Chim. (6), **26**, 324 (1892).

⁵ *Darstellung des Zinkkupferpaares*. 9 T. grobe Zinkspäne, 1 T. Kupferpulver (durch Reduktion von CuO mit Wasserstoff bei möglichst niedriger Temperatur erhalten) in einem mit Kapillarrohr verschlossenen Kolben erhitzen, bis die Masse dunkelgrau und glanzlos geworden ist. GLADSTONE, TRIBE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 200 (1873). — SCHTERBAKOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 1714 (1881). — MARQUARD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 2038 (1888).

⁶ SOROKIN: Journ. prakt. Chem. (2), **23**, 5 (1881).

⁷ Mit einer Spur Wasser. Ohne Wasser ist die Reaktion oft nach 3 Monaten noch nicht beendet. ⁸ S. 5.

⁹ AllylMgBr : KRESTINSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 2773 (1922). — GILMAN, McGLUMPHYL: Bull. Soc. chim. France (4), **43**, 1322 (1928). — IsocrotylMgBr : KOGERMANN: Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 5060 (1930). — VinylMgBr : D. R. P. 245480 (1912).

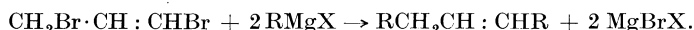
die auf gesättigte Magnesiumverbindungen zur Einwirkung gebracht werden. Dabei hat sich wiederholt *Butyläther* als Lösungsmittel bewährt.

Öfters macht man von der Reaktion $R- + R- = RR^1$ Gebrauch.

Halogen in 3-Stellung zur Doppelbindung ist besonders reaktionsfähig, wenn sich am doppelt gebundenen C-Atom noch ein zweites Halogen befindet. Das primär gebundene Halogen reagiert zunächst mit der Magnesiumverbindung:²



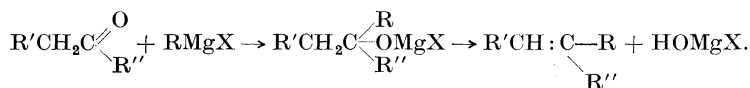
Das zweite Halogenatom kann eine weitere Umsetzung eingehen:³



- Aus 2.3-Dibrompropylen und CH_3MgJ , Ä entsteht 3-Methyl-2-brompropen-1.⁴
 „ „ „ C_2H_5MgBr , Ä entsteht 2-Brompenten-1.⁵
 „ „ „ IsopropylMgBr, Ä entsteht 3-Isopropyl-2-brompropen-1.⁶
 „ „ „ ButylMgBr, Ä entsteht 3-Butyl-2-brompropen-1.⁴
 „ „ „ tert. ButylMgCl, Ä entsteht 4.4-Dimethyl-2-brompenten-1.⁷
 „ „ „ PentamethylenMgBr, Ä entsteht $CH_2:CBr[CH_2]_7 \cdot CBr:CH_2$.⁸
 „ „ „ HeptamethylenMgBr, Ä entsteht $CH_2:CBr[CH_2]_9 \cdot CBr:CH_2$.⁹
 „ Aethylepidibromhydrin und CH_3MgBr , Ä entsteht $C_2H_5CH:CBrCH_2CH_3$.⁵
 „ 1.3-Dibrom-2-methylpropen und C_2H_5MgBr , Ä entsteht *Octen* (A: 30%), *Bromhexen*, *Bromdecadien*.¹⁰

Der Schwierigkeit, olefinische GRIGNARDVERBINDUNGEN darzustellen und weiteren Umsetzungen zuzuführen, kann dadurch begegnet werden, daß man, nach dem Vorgang von BARBIER,¹¹ auf das Gemisch von ungesättigtem Halogenalkyl und der zweiten Komponente Mg einwirken läßt.¹²

Indirekte Synthesen der Olefine durch Wasserabspaltung. Organomagnesiumverbindungen geben im allgemeinen mit Carbonylverbindungen und Estern Alkohole,¹³ doch wird in manchen Fällen sofort unter Olefinbildung Wasser abgespalten:



¹ S. 12.

² LESPIEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **170**, 1584 (1920); **172**, 1236 (1921). — KIRRMANN, GRAND: Compt. rend. Acad. Sciences **190**, 876 (1930). 3.3-Dibrompropylen.

³ Auch Molekülverdopplung kann erfolgen.

⁴ KIRRMANN: Bull. Soc. chim. France (4), **41**, 316 (1927).

⁵ LESPIEAU, WIEMANN: Compt. rend. Acad. Sciences **188**, 998 (1929).

⁶ LESPIEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **172**, 1236 (1921).

⁷ OZANNE, MARVEL: Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 5267 (1930).

⁸ LESPIEAU: Bull. Soc. chim. France (4), **37**, 421 (1925).

⁹ LESPIEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **184**, 460 (1927).

¹⁰ KIRRMANN: Bull. Soc. chim. France (4), **47**, 834 (1930).

¹¹ S. 12.

¹² JAWORSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **40**, 782 (1908). — GRISCHKEWITSCH-TROCHINOWSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **40**, 1685 (1908); **41**, 1326 (1909); **43**, 201 (1911). — TARASSOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **41**, 1309 (1909). — KUSJMIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **41**, 1314 (1909). — RYSHENKO: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **41**, 1695 (1909).

¹³ S. 43, 49.

Diese Abspaltung erfolgt besonders leicht, wenn das C-Atom, das hydroxyliert werden soll, anderweitig substituiert ist. Tertiäre Alkohole werden daher am leichtesten, primäre am schwersten dehydratisiert.

Die Wasserabspaltung wird auch katalytisch durch die Magnesiumverbindung selbst gefördert. Es empfiehlt sich daher, auf die Carbonylverbindung 2 Mol. Reagens einwirken zu lassen.¹ Höhere Temperatur begünstigt natürlich die Olefinbildung. Man dampft deshalb nach Beendigung der Reaktion den Aether ab und erhitzt weiter, oder destilliert.

Zu Kohlenwasserstoffen mit zwei Doppelbindungen gelangt man dort, wo ungesättigte Alkohole zu erwarten wären.² Die Abspaltung erfolgt in der Regel so, daß keine Allenderivate entstehen.³

Unstabile Alkohole scheinen nur zu entstehen, wenn die zu erwartende Hydroxylgruppe einer Doppelbindung benachbart ist.⁴

α-Butylen: Allylbromid, CH_3MgBr , Ä (3).

Propylaethylen: Allylbromid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (5).

2-Brompenten-1: α -Epidibromhydrin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (5).

Sym. Methylaethylaethylen: $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä 110° (6).

α-Hexylen: Propylmagnesiumbromid, Ä, Allylbromid (8).

1-Hepten: Butylmagnesiumbromid, Ä, Allylbromid (10).

Isoamylaethylen: prim. Isobutylmagnesiumchlorid(bromid), Ä, Allyljodid(bromid) (11).

αα-Dimethyl-β-isopropylaethylen: Isopropylmagnesiumbromid, Ä mit CO oder aus Isobutylmagnesiumbromid, Ä, Aceton (12).⁵

Diaethylpropylen: Aethylallylbromid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, unter Umlagerung aus zunächst entstandenem *1-Aethyl-2-propylaethylen*.⁶

1-Octylen: Butylmagnesiumbromid, Ä, Allylbromid (14).

2-Methylhepten-6: Isoamylmagnesiumbromid, Ä, Allylbromid (17).

Tetramethyldiallyl: Dimethylallylbromid, Ä, Mg (19).

α-Undecylen: Octylmagnesiumbromid, Ä, Allylchlorid (20).

β-Methyl-β-undecen: CH_3MgJ , Ä, Methylnonylketon.⁷

α-Isobutyl-β-diisoamylaethylen: Isoamylmagnesiumbromid, Ä, COCl_2 (21).

Piperlylen: CH_3MgBr , Ä, Aldol (25).

1.4-Pentadien: Allylbromid, Vinylbromid, Ä, Mg (26).

2.4-Pentadien: CH_3MgJ , Ä, Crotonaldehyd.⁸

Isopren: Vinylmagnesiumbromid, β -Chlorpropylen oder CH_3MgJ , Chlorbutadien in Butylaether (27).

Diallyl: Allylmagnesiumbromid, Ä beim Stehen, 1.2.3-Tribrompropan, Mg, Ä (28).

Methyl-3-pentadien-2.4: CH_3MgJ , Ä, Tiglylaldehyd. Analog die Homologen (22a).

Methyl-4-heptadien-3.5: $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. Analog die Homologen (28a).

Dimethyl-2.6-heptadien-4.6: CH_3MgJ , Ä, Methylheptenon (29).

2.4-Dimethylpentadien-1.3: CH_3MgBr (J), Ä, Mesityloxyd (30).

¹ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2633 (1902).

² GRIGNARD: Ann. Univ. Lyon (2), I, **6**, 82 (1901).

³ REIF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2739 (1908). — ABELMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1574 (1910).

⁴ GRIGNARD: Ann. Univ. Lyon (2), I, **6**, 75 (1901).

⁵ MERESCHKOWSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1940 (1913).

⁶ PRÉVOST: Compt. rend. Acad. Sciences **187**, 946 (1928).

⁷ BROOKS, HUMPHREY: Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 822 (1918).

⁸ REIF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2739 (1908). Analog *2.4-Heptadien*, *5-Methylhexadien-2.4* und *6-Methylheptadien-2.4*.

Diisobutenyl: Tribromisobutan, Ä, Mg (33).

Decadien-1.9: TetramethylendiMgJ, Ä, Allylbromid (35).

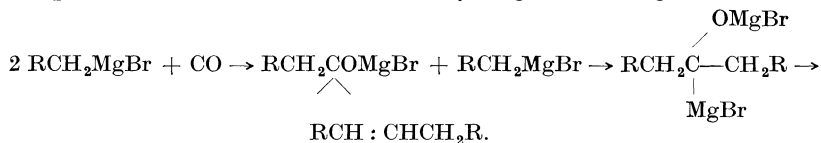
3.6-Dimethyloctadien-2.6: 1.2.3-Tribrom-2-methylbutan, Ä, Mg (37).

2.7-Dimethyloctadien-2.6: 2.3.4-Tribrom-2-methylbutan, Ä, Mg (38).

Undecadien-1.10: PentandiMgBr, Ä, Wb. (39).

2.6-Dimethylnonatrien-2.6.8: CH₃MgJ, Ä, Citral (41).

Einwirkung von CO auf primäre Magnesiumverbindungen.¹ Die Entstehung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe ist so zu erklären, daß nach der Reaktion eines Moleküls der GRIGNARDVERBINDUNG mit CO eine Umsetzung des Zwischenproduktes mit unverändertem Alkylmagnesiumhalogenid statt hat:



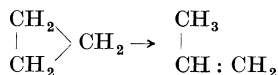
Penten-2: C₂H₅MgBr, Ä, CO Drehautoklav 110°. A: 25%.

Nonen-4: ButylMgCl, Ä, CO 3 Stn. 125°. A: 65%.

2.8-Dimethylnonen-4: IsoamylMgBr, Ä, CO 2 Stn. 100°. A: 70%.

Synthesen durch Ringsprengung.

Cycloparaffine mit 3 oder 4 Ringgliedern können durch Erhitzen unter Olefinbildung aufgespalten werden:



Katalysatoren setzen die Umwandlungstemperatur sehr stark herab. Verwendung findet vor allem *Aluminiumoxyd*, weiter *Bleioxyd*, *Platinmohr*, anderseits *Chinolin* und *Phosphorsäure*.

Propylen: Trimethylen für sich oder mit Al₂O₃ oder Pt-Mohr erhitzen (2).

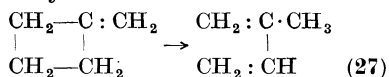
Sym. Methyläthyläthylen: Aethylcyclopropan, Al₂O₃ (6).

Trimethyläthylen: gem. Dimethyltrimethylen, Al₂O₃ (7).

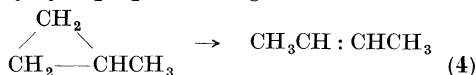
α-Methyl-α-tert.-butyläthylen: Trimethylen, CH₃J, PbO (13).

Erythren: Cyclobutylbromid, Chinolin oder prim. Cyclobutylaminphosphat erhitzen. Cyclobutanol, Al₂O₃ (24).

Isopren: aus Methylencyclobutan in Anwesenheit von Al₂O₃ bei 400—430°:



β-Butylen: Methylcyclopropan analog bei 340—360°:



Piperlylen: Methylcyclopropylcarbinol, AlCl₃ 350° (25).²

Polymerisation der Olefine.

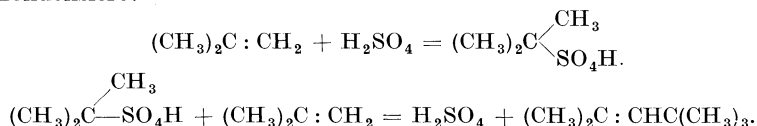
Durch schwach verdünnte *Schwefelsäure* werden Olefine polymerisiert. Der Vorgang ist so vorzustellen,³ daß zunächst eine Aetherschwefelsäure entsteht, die

¹ FISCHER, STOFFERS: Liebigs Ann. 500, 265 (1933).

² Daneben etwas *Divinylmethan* CH₂:CH·CH₂CH:CH₂.

³ BUTLEROW: Liebigs Ann. 189, 65 (1877). — KONDAKOW: Journ. prakt. Chem. (2), 54, 442 (1896). — ROSSOLIMO: Ber. Dtsch. chem. Ges. 27 R, 626 (1894).

sich mit einem zweiten Molekül des Olefins unter Wiederabspaltung der Schwefelsäure kondensiert:



In ähnlicher Weise wirken Borfluorid und Chlorzink.

Aethylen läßt sich auf diese Art nicht polymerisieren,¹ wohl aber, schon bei tiefer Temperatur, durch *stille, elektrische Entladung*.²

Zur Kondensation kann man auch die den Olefinen entsprechenden Alkohole verwenden. So wird Diisobutylen am besten durch Erhitzen von Isobutylalkohol, dem man 4—5% Isobutylchlorid zugesetzt hat, mit *Chlorzink*³ unter Rückfluß oder unter Einleiten von HCl auf dem Wasserbade dargestellt. Beim Destillieren von Ditertiärbutylphosphit im Vakuum entsteht ebenfalls Diisobutylen (18). Isobutylalkohol gibt mit *Eisenchlorid* im Rohr bei 200° *Diisobutylen*. Pinakolinalkohol und wasserfreie *Oxalsäure* liefern bei 100—110° *Tetramethylaethylen*. Derselbe Kohlenwasserstoff entsteht aus Dimethylketen und *Silber* bei 600°.

Tetramethylaethylen: Pinakolinalkohol, Oxalsäure. Dimethylketen, Ag (9).

Diisobutylen: Isobutylen oder Trimethylcarbinol, H₂SO₄. Isobutylalkohol, FeCl₃ oder ZnCl₂, HCl (18). *Dicaprylen*: Caprylen, H₂SO₄ (22).

Erythren: Aethylen (bei Anwesenheit wasserstoffabspaltender Mittel) zum Glühen erhitzen. Auf Aethylenbildung beruht ferner die Erythrendarstellung aus Alkohol, Aether oder Acetaldehyd beim Erhitzen mit *Aluminium* oder Al₂O₃ (24).

Polymerisation von Isobuten mit Al₂O₃ auf Silicagel: WATERMAN, LEENDERTSE, DE KOK, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 53, 1151 (1934). — Von Pentenen mit AlCl₃: WATERMAN, LEENDERTSE, KLAZINGA, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 54, 79 (1935).

Elektrolyse von ungesättigten Säuren.

Hier gilt das S. 14 über die Gewinnung von Paraffinen Gesagte.

Tetraatrikontadien-9.25: Elektrolyse von ölsaurem Natrium (40).

Verkettung von Olefinen mit Alkyljodid oder tertiären Alkoholen führt zur Bildung höherer Alkylene. Als Kondensationsmittel dienen ZnCl₂, H₂SO₄, CaO oder PbO.

Tetramethylaethylen: Trimethylaethylen, CH₃J, PbO (9).

Diisobutylen: Isobutylen, Trimethylcarbinjodid, CaO oder mit Trimethylcarbinchlorid, ZnCl₂ (18).

Weitere Synthesen.⁴

Aethylen entsteht aus CCl₄ und Wasserstoff bei Glühhitze. Aus CS₂ mit SH₂, CO oder Phosphorwasserstoff mit glühendem Cu oder Fe. Aus CO und Wasserstoff mit Ni oder Pd. Oder beim Leiten über CaO bei 400°. Bei der Explosion von Diazomethan (1).

Propylen: Beim Glühen von CO und CH₄ oder von K-Acetat und Ca-Oxalat.

¹ BUTLEROW, GORIANOW: Liebigs Ann. 169, 146 (1873).

² Leitet man Aethylen bei Gegenwart wasserstoffabspaltender Mittel durch ein rotglühendes Rohr, so entsteht *Erythren* (24). Über Polymerisation mit AlCl₃ unter Druck. GUSTAVSON: Journ. prakt. Chem. (2), 34, 161 (1886). — Ferner: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 2978 (1911); 45, 1748 (1913).

³ Durch Eindampfen schwach saurer Lösungen erhaltenes *Chlorzink* ist wirksamer als geschmolzenes. COPISAROW: Journ. chem. Soc. London 117, 211 (1920).

⁴ S. a. PRINS: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 56, 779 (1937).

Beim Leiten von Acetylen und CH_4 über Katalysatoren oder durch *aktive Strahlen* oder *stille el. Entladung* (2).

Methylallen: Beim Leiten von Alkohol und Acetaldehyd über erhitztes Al_2O_3 (23).

Piperlylen: Propyl- (Isopropyl-) Alkohol, Acetaldehyd über Al_2O_3 400° (25).

Tert. Butylallen: tert. Butylacetylen-Na, CH_3J (3).

Beschreibung der Synthesen.

1. *Aethylen* $\text{CH}_2:\text{CH}_2$.

1. CCl_4 , H_2 über rotglühenden Bimsstein.¹
 2. CS_2 , SH_2 oder Phosphorwasserstoff über rotglühendes Cu, oder CS_2 , SH_2 , CO über glühendes Fe.²
 3. CO, H_2 , mit Ni und Pd imprägnierte Koks 95—100°.³
 4. Beim Überleiten von CO über Kalk bei 400°. A: gering.⁴
 5. Bei der Explosion von Diazomethan durch den el. Funken.⁵
 6. Methylenjodid, Cu-Rohr 100°.⁶
- Tetrachloraethylen*: CCl_4 durch ein rotglühendes Rohr⁷ oder mit H_2 über fast rotglühenden Bimsstein.⁸

2. *Propylen* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH}_2$.

1. CH_4 , CO bei dunkler Rotglut.²
2. K-Acetat + Ca-Oxalat glühen.⁹
3. CCl_4 , CHBr_3 oder Dichloracetat und Zinkaethyl.¹⁰
4. Acetylen, CH_4 über Cu-Pt 100—200°. A: 70%. Auch mit Fe, Ni, Cu, Ag, Al und Pt, Ir, Pd und durch *aktive Strahlen* oder *stille el. Entladung*.¹¹
5. Trimethylen auf 550° oder mit Pt-Mohr, Al_2O_3 . Mit Pt-Mohr bei 100°. A: 45%.¹²

3. α -*Butylen* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.

1. Vinylbromid, Zinkaethyl. Rohr 100—140°.¹³
2. Allylbromid, CH_3MgBr , Ä.¹⁴

4. β -*Butylen* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CHCH}_3$.

1. Allyljodid, CH_3J , Na. Daneben *Isobutylen* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}_2$.¹⁵
2. Triäthylidientrisulfid mit mol. Cu im Rohr.¹⁶
3. Methylcyclopropan, Al_2O_3 340—360°.¹⁷

¹ BERTHELOT: Liebigs Ann. **108**, 199 (1858).

² BERTHELOT: Liebigs Ann. **108**, 194 (1858).

³ ORLOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **40**, 1588 (1908). — Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 893 (1909). ⁴ VIGNON: Bull. Soc. chim. France (4), **9**, 420 (1911).

⁵ THIELE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 2579 (1909).

⁶ BUTLEROW: Nach RICHTER-ANSCHÜTZ: Kohlenstoffverbindungen I, 114 (1928).

⁷ REGNAULT: Liebigs Ann. **33**, 333 (1840). — KOLBE: Liebigs Ann. **54**, 147 (1845). — LÖB: Ztschr. Elektrochem. **7**, 903 (1900).

⁸ BESSON: Compt. rend. Acad. Sciences **118**, 1347 (1894).

⁹ DUSART: Liebigs Ann. **97**, 127 (1856).

¹⁰ RIETH, BEILSTEIN: Liebigs Ann. **124**, 242 (1862). — Jahresber. Chem. **1864**, 470. — PATERNO: Liebigs Ann. **150**, 134 (1856).

¹¹ D. R. P. 315747 (1919). Ö. P. 82465 (1921).

¹² BERTHELOT: Compt. rend. Acad. Sciences **129**, 490 (1899). — TANATAR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 702, 1965 (1899). — Ztschr. physikal. Chem. **41**, 735 (1902). — IPATIEW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 1063 (1902); **36**, 2015 (1903).

¹³ WURTZ: Liebigs Ann. **152**, 22 (1869).

¹⁴ KIRRMANN: Bull. Soc. chim. France (4), **39**, 988 (1926). — HYMAN, WAGNER: Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 4344 (1930).

¹⁵ WURTZ: Liebigs Ann. **144**, 235 (1867). — GROSHEINTZ: Bull. Soc. chim. France (2), **29**, 201 (1878). ¹⁶ ELTEKOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 1904 (1877).

¹⁷ DOJARENKO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2947 (1926).

5. *n*-Propylaethylen $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.AethylMgBr, Ä in Allylbromid, Ä tropfen, 1 St. Wb. A: 94%.¹2-Brompenten-1: α -Epidibromhydrin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.²4-Nitropenten-1: Allyljodid, alk. K-Nitromethan.³6. *Sym. Methylaethylaethylen* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}:\text{CHCH}_3$.1. CHCl_3 , Zinkaethyl.⁴2. AethylMgBr, Ä bei 110°. A: 25%.⁵3. Aethylcyclopropan über Al_2O_3 bei 300—310°. ⁶7. *Trimethylaethylen* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}_3$.Gem. Dimethyltrimethylen über Al_2O_3 bei 340—350°. ⁷8. α -Hexylen.(85 g Propylbromid, 500 ccm Ä, 18 g Mg) in 68 g Allylbromid, 60 ccm Ä tropfen, 1 St. Wb. A: sehr gut.⁸9. *Tetramethylaethylen* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$.1. Trimethylaethylen, CH_3J + etwas übersch. *PbO* 220—230°. ⁹2. 8 g Pinakolinalkohol, 30 g wasserfreie Oxalsäure 100—110°. A: gut.¹⁰3. Dimethylketen über *Ag*-Spirale 600—700°, 50—60 mm Druck.¹¹10. *1-Hepten*.ButylMgBr, Ä in Allylbromid, Ä tropfen, 1 St. Wb. A: sehr gut.¹²11. *Isoamylaethylen* $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.Prim. IsobutylMgCl(Br), Ä + Allyljodid(bromid).^{13, 14}12. $\alpha\alpha$ -Dimethyl- β -isopropylaethylen $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$.1. In IsopropylMgBr, Ä, CO einleiten.¹⁵2. IsobutylMgBr, Ä, Aceton.¹⁶13. α -Methyl- α -*tert.*-butylaethylen $(\text{CH}_3)_3\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$.Trimethylen, CH_3J , *PbO* 225°. ⁹14. *1-Octylen*.ButylMgBr, Ä in Allylbromid, Ä tropfen, 1 St. Wb. A: sehr gut.¹²15. *4-Methylhepten-3*. JCH_3 , Zn auf Butyron.¹⁷¹ Siehe Note 14 auf S. 30.² LESPIEAU, BOURGET: Compt. rend. Acad. Sciences **170**, 1584 (1920).³ GAL: Bull. Soc. chim. France (2), **20**, 13 (1873).⁴ Siehe Note 10 auf S. 30.⁵ FISCHER, STOFFERS: Liebigs Ann. **500**, 253 (1933).⁶ ROSANOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **48**, 182 (1916).⁷ IPATIEW, HUHN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 2015 (1903).⁸ BROOKS, HUMPHREY: Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 833 (1918). — KIRRMANN: Bull. Soc. chim. France (4), **39**, 988 (1926).⁹ ELTEKOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **14**, 380 (1882).¹⁰ ZELINSKY, ZELIKOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 3250 (1901).¹¹ STAUDINGER, ENDLE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1440 (1913).¹² KIRRMANN: Bull. Soc. chim. France (4), **39**, 988 (1926).¹³ ANDRÉ: Ann. Chim. (8), **29**, 554 (1913).¹⁴ BROOKS, HUMPHREY: Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 834 (1918).¹⁵ JEGOROWA: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1328 (1914).¹⁶ MERESCHKOWSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1940 (1913).¹⁷ SOKOLOFF: Journ. prakt. Chem. (2), **39**, 440 (1889).

16. *3-Aethylhexen-2* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

70 g Aethylpropylketon, 300 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Zn 2 Wochen stehen, 3 T Wb. A: 25 g.¹

17. *2-Methylhepten-6* $\text{CH}_2:\text{CH}[\text{CH}_2]_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

IsoamylMgBr, Ä, Allylbromid. A: sehr gut.²

18. *Diisobutylen* $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$.

1. 2 Vol. H_2SO_4 (1:1), 1 Vol. flüss. Isobutylen (oder Trimethylcarbinol) 24 Stn. Rohr, Wb. A: 85%.²

2. 15 g Trimethylcarbinjodid bei -10° mit 7—8 l Isobutylen sättigen + zweifache Menge von zur Jodbindung erforderlichem CaO Rohr 20 Stn. 100° . A: 30%.³

3. 10 g Isobutylalkohol, 1 g FeCl_3 24 Stn. $195-205^\circ$, Rohr. A: 60%.⁴

4. Ditertiärbutylphosphit bei 30 mm Druck dest.⁵

5. 10 g Trimethylcarbinchlorid, äqu. Menge Isobutylen, 1 g ZnCl_2 Rohr stehen.⁶

6. Isobutylalkohol, ZnCl_2 , HCl einleiten, Wb.⁷

19. *Tetramethyldiallyl*.

14,9 g Dimethylallylbromid, 50 ccm Ä, 2,4 g akt. Mg.⁸

20. α -*Undecylen* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_9\text{CH}:\text{CH}_2$.

OctylMgBr, Ä, Allylchlorid.⁹

21. α -*Isobutyl- β -diisoamylaethylen* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}:\text{C}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$.

2 Mol IsoamylMgBr, Ä, 1 Mol Phosgen.¹⁰

22. *Dicaprylen*.

Caprylen bei guter Kühlung in 2 Vol. H_2SO_4 (1,64).¹¹

22a. *Methyl-3-pentadien-2.4* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}:\text{CH}_2$.

CH_3MgJ , Ä, Tiglinaldehyd.¹²

Analog die Homologen.

23. *Methylallen* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{C}:\text{CH}_2$.

A und Acetaldehyddampf über erhitztes reines Al_2O_3 leiten.¹³

24. *Erythren* $\text{CH}_2:\text{CHCH}:\text{CH}_2$.

1. Aethylen (bei Anwesenheit H-abspaltender Substanzen) durch rotglühendes Rohr.¹⁴

2. A durch glühendes Rohr mit Al-Pulver. A: gut.^{13, 15} Oder Ä-Dampf über glühende Al-Späne.¹⁶ Oder A und Acetaldehyd über gefälltes Al_2O_3 bei $360-460^\circ$.¹³

¹ Siehe Note 17 auf S. 31. ² BUTLEROW: Liebigs Ann. **189**, 48 (1877).

³ LERMONTOW: Liebigs Ann. **196**, 118 (1879).

⁴ ODDO: Gazz. chim. Ital. **31 I**, 326 (1901).

⁵ MILOBEDZKI, SACHNOWSKI: Chem. Polski **15**, 34 (1917).

⁶ KONDAKOW: Journ. prakt. Chem. (2), **54**, 447 (1896).

⁷ MALBOT, GENTIL: Ann. Chim. (6), **19**, 371 (1890).

⁸ STAUDINGER, KREIS, SCHILL: Helv. chim. Acta **5**, 750 (1922).

⁹ BRAUN, DEUTSCH, SCHMATLOCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1254 (1912).

¹⁰ GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **136**, 816 (1903).

¹¹ ROSSOLIMO: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **26**, 254 (1894).

¹² ABELMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1574 (1910).

¹³ OSTROMYSSLENSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 1505 (1915). — OSTROMYSSLENSKI, KIELBASINSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 1509 (1915).

¹⁴ BERTHELOT: Ann. Chim. (4), **9**, 466 (1866). — PRUNIER: Bull. Soc. chim. France (2), **20**, 72 (1873). — NORTON, NOYES: Amer. chem. Journ. **8**, 362 (1886). — E. P. 15049 (1913). ¹⁵ IPATIEW: Journ. prakt. Chem. (2), **67**, 421 (1903).

¹⁶ FILIPOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 364 (1910).

3. Cyclobutylbromid, viel Chinolin 110—120°.¹
4. Prim. Cyclobutylaminphosphat erhitzen. A: 23%.²
5. Cyclobutanoldampf über Al₂O₃ 300—350°. A: 93%.¹

25. *Piperlylen* CH₃CH:CHCH:CH₂.

1. Propyl- (Isopropyl-) Alkohol, Acetaldehyd, Wasser 400—435° über Al₂O₃.³
2. Reakt. Prod. von CH₃MgBr, Aldol + verd. H₂SO₄ auf Wb. eindampfen.⁴
3. Methylcyclopropylcarbinol, AlCl₃ 350°.⁵

26. *1.4-Pentadien* CH₂:CHCH₂CH:CH₂.

- 13,2 g Mg, 0,5 g J, 100 ccm Ä, 1 g Allylbromid. Luft durch Ä-Dampf vertreiben. + 56 g Vinylbromid, 100 ccm Ä, + in 1½ Stn. 75 g Allylbromid, 70 ccm Ä bei 240—250 mm Druck, Wb., bis Druck fällt. A: 22%.⁶

27. *Isopren* CH₂:CHC(CH₃):CH₂.

1. (107 g Vinylbromid auf 24 g Mg, 400 ccm Ä tropfen) + 75 g β-Chlorpropylen eintropfen.⁷
2. (312 g CH₃J, 53 g Mg, *Butylaether*) allm. + 77 g Chlor-4-butadien-1.2 ½ St. kochen.⁸
3. Methylenecyclobutan, Al₂O₃ 430°.⁹ Ebenso aus Methylcyclobutanol.⁵

28. *Diallyl* CH₂:CHCH₂CH₂CH:CH₂.

1. 100 g Jodallyl, 40—50 g Na 1—2 Stn. Rückfluß gelinde erwärmen in Kupferkolben. 12 Stn. stehen. A: 20%.¹⁰ Auch mit *Al*, Ä.¹¹
2. Bromallyl, Benzol, Na, *Tropfen A* (*Wasser hilft hier nicht!*). Oder *Ag*-Pulver (abkühlen, dann 12 Stn. Rohr 100°).¹² Oder *Zn*, *Ameisensäureester*. (A: gering.)¹³
3. *Hg*-Allyljodid destillieren. A: 60%.^{13, 14} Oder 500 g *Hg*-Allyljodid über KCN Lösung stehen. A: 30%.¹⁵
- 1a. 5 g Jodallyl, 6 g *Na-Sn* (1:4) 110°, ½ St. 100°.¹⁶
4. 720 g Allylbromid, 90 g Mg, 20 g Ä 12 Stn. stehen.¹⁷
5. 1.2.3-Tribrompropan, Mg, Ä. A: 86%.¹⁸

28a. *Methyl-4-heptadien-3.5* CH₃CH₂CH:C(CH₃)CH:CHCH₃.

C₂H₅MgBr, Ä, Methylaethylacrolein.¹⁹
Analog die *Homologen*.²⁰

¹ OSTROMYSSLENSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 1982 (1915). — WILLSTÄTTER, SCHMÄDEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 1997 (1905).

² WILLSTÄTTER, BRUCE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3987 (1907).

³ OSTROMYSSLENSKI, RABINOWITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 1507 (1915).

⁴ GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **48**, 898 (1916).

⁵ DOJARINKO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1536 (1927).

⁶ KOGERMAN: Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 5063 (1930).

⁷ D. R. P. 245480 (1912).

⁸ CROTHERS, BERCHET: Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 2814 (1933).

⁹ DOJARINKO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2042 (1926). — Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **59**, 2934 (1926).

¹⁰ BERTHELOT, LUCA: Liebigs Ann. **100**, 361 (1856).

¹¹ DOMANIZKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1078 (1914).

¹² WAGNER, TOLLENS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 590 (1873).

¹³ SOROKIN: Journ. prakt. Chem. (2), **23**, 5 (1881).

¹⁴ LINNEMANN: Liebigs Ann. **140**, 180 (1866).

¹⁵ OPPENHEIM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **4**, 672 (1871).

¹⁶ GRIMM: Ann. Chim. (6), **26**, 324 (1892).

¹⁷ LESPIEAU: Ann. Chim. (8), **27**, 149 (1912).

¹⁸ KRESTINSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **58**, 1078 (1926).

¹⁹ OSTROMYSSLENSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 1949 (1915).

²⁰ BJELOUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 625 (1912).

29. *Dimethyl-2.6-heptadien-4.6* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}:\dot{\text{C}}\text{HC}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$.
 CH_3MgJ , Ä, Methylheptenon.¹

30. *2.4-Dimethylpentadien-1.3* $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHC}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$.
 Mesityloxyd, $\text{CH}_3\text{MgBr}(\text{J})$, Ä, 12 Stn. stehen. Bei 70—80° dest. A: 70%.^{2, 3}

31. *Tert. Butylallen* $\text{CH}_2:\text{C}:\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$.
 Tert. Butylacetylen-Na, CH_3J .⁴

32. *Dicrotyl* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}:\text{CHCH}_3$.
 1-Brombuten-2 + Zinkstaub oder Zn-Cu-Paar.⁵

33. *Diisobutenyl* $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$.
 1. Isobutenylchlorid über Na, Ä, *Spur Wasser* 10 T. 40—50° A: 81%.⁶
 2. 145 g Tribromisobutan, 20 g Mg, Ä, kühlen.⁷

34. *Diisocrotyl* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$.
 Isocrotylbromid, Ä, Na Rohr 14 T stehen.⁸

35. *Decadien-1.9* $\text{CH}_2:\text{CH}[\text{CH}_2]_6\text{CH}:\text{CH}_2$.
 Tetramethylenbismagnesiumjodid, Ä, Allylbromid.⁹

36. *3.6-Dimethyloctadien-3.5* $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}:\text{CHCH}:\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$.
 1-Brom-2-methylbuten-1, Ä, Na.¹⁰

37. *3.6-Dimethyloctadien-2.6* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHCH}_3$.
 1.2.3-Tribrom-2-methylbutan, Ä, Mg.¹¹

38. *2.7-Dimethyloctadien-2.6* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$.
 2.3.4-Tribrom-2-methylbutan, Ä, Mg.¹¹

39. *Undecadien-1.10* $\text{CH}_2:\text{CH}[\text{CH}_2]_7\text{CH}:\text{CH}_2$.
 (50 g Dibrompentan, 2 Mg, Ä) 4 Stn. Wb. A: 9 g.^{9, 12}

40. *Tetratriakontadien-9.25* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_7\text{CH}:\text{CH}[\text{CH}_2]_{14}\text{CH}:\text{CH}[\text{CH}_2]_7\text{CH}_3$.
 El. von wäss. alk. ölsaurem Na^{13} oder K in A bei 50—60°. ¹⁴

41. *2.6-Dimethylnonatrien-2.6.8* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHCH}:\text{CH}_2$.
 Citral, CH_3MgJ , Ä 12 Stn. stehen, 2 Stn. Wb. Bei 90—115° dest. A: sehr gut.^{15, 16}

¹ GRIGNARD: Ann. Univ. Lyon (2), I, 6, 1, 82 (1901).

² GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **130**, 1324 (1901). — AUWERS, EISEN-LOHR: Journ. prakt. Chem. (2), **82**, 75 (1910).

³ GRIGNARD: Ann. Univ. Lyon (2), I, 6, 77 (1901).

⁴ FAWORSKI, ALEXEJEWA: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **50**, 557 (1918).

⁵ CHARON: Ann. Chim. (7), **17**, 265 (1899).

⁶ PRZIBYTEK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 3240 (1887).

⁷ KRESTINSKI, KRIWOROCKO: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 946 (1913).

⁸ PRZIBYTEK: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **20**, 507 (1888).

⁹ BRAUN, DEUTSCH, SCHMATLOCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1255 (1912).

¹⁰ WASSILJEFF: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **30**, 993 (1899).

¹¹ KRESTINSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 904, 907 (1913).

¹² REFORMATSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1885 (1911).

¹³ PETERSEN: Ztschr. Elektrochem. **18**, 713 (1912).

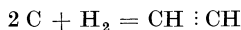
¹⁴ DOVER, HELMERS: Ind. engin. Chem. **27**, 455 (1935).

¹⁵ GRIGNARD: Ann. Chim. (7), **24**, 479 (1901).

¹⁶ GRIGNARD: Ann. Univ. Lyon (2), I, 6, 83 (1901).

C. Acetylene.

Das *Acetylen* selbst wurde zuerst von BERTHELOT¹ synthetisch aus Kohlenstoff und Wasserstoff beim Überspringen des el. Flammenbogens zwischen Kohlenspitzen in Wasserstoff oder beim Erhitzen von C und H auf 1710—2100° erhalten. Die Reaktion



ist reversibel. Bei 1800° beträgt die Ausbeute 0,13%, bei der Temperatur des el. Lichtbogens 7—8%.² Ähnlich wird Acetylen erhalten, wenn Methan oder Methanol el. Entladungen ausgesetzt oder zum Glühen erhitzt werden.

Vorteilhafter wird der Kohlenwasserstoff aus den Trihalogenderivaten des Methans erhalten,³ und zwar aus CHCl_3 außer durch Leiten über glühendes Cu, beim Erwärmen mit K-Amalgam, Na oder Na-Campher.

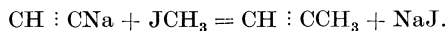
Aus CHBr_3 mit Silberpulver oder mit Zinkstaub und CuCl.

Aus CHJ_3 am besten mit einem Gemisch von Kupfer und Silber oder Zink. Auch mit Wasser oder Alkohol, Ag, Zn oder Eisenpulver.

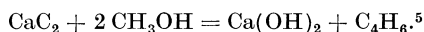
Über Acetylenbildung bei der Elektrolyse siehe weiter unten (1).

Homologe des Acetylens.

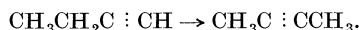
Aus Na-Acetylen und Halogenalkyl.⁴ Man arbeitet mit flüssigem Ammoniak bei —40 bis +20°. Als Verdünnungsmittel kann Petroläther dienen.



Aus Calciumcarbid und Methanol bei über 100°.



Zweifach alkylierte Acetylene entstehen durch eine merkwürdige *Umlagerung* aus einfach alkylierten Kohlenwasserstoffen, die Aethyl oder ein homologes primäres⁶ Alkyl enthalten. Diese gehen unter der Einwirkung von alkoholischem Kali (Natron) bei mindestens 160° in dialkylierte Acetylene über:^{7, 8}



Aus unsymmetrischen werden symmetrischer gebaute Verbindungen gebildet. Kohlenwasserstoffe mit einem tertiären Alkyl erleiden keine Umlagerung, ebenso wenig Allylen. Die umgekehrte Umlagerung erfolgt öfters beim Erhitzen mit metallischem Natrium auf 180—220°.

Methode von GRIGNARD.

Tetradecylacetylen: DecamethylendiMgBr, Ä, Allylbromid (11).

Die Verbindungen $\text{RC} : \text{CMgX}$ reagieren nicht mit Alkylhalogenen, aber mit 2 Mol $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ unter Bildung von Dialkylacetylenen. Die A: sind gut.

¹ BERTHELOT: Compt. rend. Acad. Sciences **54**, 640 (1862). — Liebigs Ann. **123**, 212 (1862).

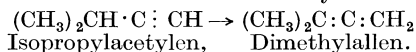
² BONE, JERDAN: Journ. chem. Soc. London **71**, 41 (1897).

³ FITTIG: Ztschr. Chem. **1866**, 127. — CAZENEUVE: Compt. rend. Acad. Sciences **97**, 1371 (1883); **113**, 1054 (1891). — Bull. Soc. chim. France (3), **7**, 69 (1892).

⁴ Oder aus $\text{R} : \text{CCNa}$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ i. d. K. BOURGET: Compt. rend. Acad. Sciences **179**, 686 (1924).

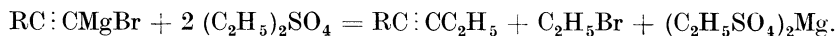
⁵ Ztschr. angew. Chem. **34**, 403 (1921).

⁶ Kohlenwasserstoffe mit einem sekundären Alkyl liefern Diene:



⁷ Es ist dies also keine wirkliche Synthese.

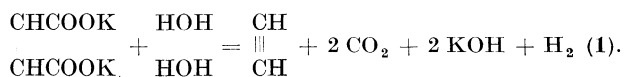
⁸ Deshalb darf bei der Darstellung der monoalkylierten Acetylene mit alkoholischem Kali die Temperatur nicht zu hoch gewählt werden.



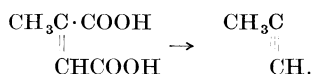
Octin-3: Butylacetylen, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Diaethylsulfat (9a).

Elektrolyse von Dicarbonsäuren. Siehe dazu S. 14.

Acetylen: aus fumar- oder maleinsaurem Kalium (Natrium):



Allylen: aus mesacon- oder citraconsaurem Kalium:¹



Allylen: entsteht ferner aus Acetylen-Na, CH_3 in flüss. NH_3 (2).

Aethylacetylen: Calciumcarbid, Methanol 60—120°, Rohr, Acetylen-Na, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (3).

Dimethylacetylen: Calciumcarbid, Methanol 200°, Rohr (4). Aethylacetylen, alk. KOH.²

Propylacetylen: Propyljodid, Na-Acetylen (5).

Butylacetylen: Butyljodid, Na-Acetylen (6).

Oenanthyliden: Amyljodid, Na-Acetylen (7).

Isoamylacetylen: Isoamyljodid, Na-Acetylen (8).

Octylacetylen: Octyljodid, Na-Acetylen (9).

Decylacetylen: Methylnonylacetylen, Na 200° (10).

Tetradecylacetylen: Cetylen, Na 200°. Nach GRIGNARD siehe oben (11).

Cetylen: Tetradecylacetylen, alk. KOH 160—180° (12).

Cetylacetylen: Cetyljodid, Na-Acetylen (13).

Diacetylene.

Durch schwache Oxydation der Acetylenkupferverbindungen mit alkalischer *Ferricyankalium*- oder mit *Kupferchloridlösung*.

Diacetylen: Acetylenkupfer, CuCl_2 (14).

Dimethyldiacetylen: Allylenkupfer, Ferricyankalium (15).

Di-tert.-butyldiacetylen: analog (17).

Octadiin-3.5: Butin-1-Kupfer, Ferricyankalium (18).

Methode von GRIGNARD.

Di-tert.-butyldiacetylen: IsopropylacetylenMgBr, Ä, Nitrobenzol (16).

Methode von WURTZ.

Hexatertiärbutylaethinylaethan: Tributylaethinylbrommethan, Ag (19).

Beschreibung der Synthesen.

1. Acetylen $\text{CH}:\text{C}$.

1. Beim Überspringen des el. Lichtbogens zwischen Kohlenspitzen in Wasser-

¹ V. MEYER, JACOBSON I 1, 879 (1907).

² FAWORSKI: Journ. prakt. Chem. (2), 37, 382 (1888); 44, 208 (1891). — KRAFFT, REUTLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 25, 2243 (1892). — KRAFFT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 29, 2236 (1896). — HENNION, NIEUWLAND: Journ. Amer. chem. Soc. 57, 2006 (1935). Analog *Methylaethylacetylen* aus Propylacetylen, *Octin 2* aus Amylacetylen.

stoff¹ und aus Kohle und Wasserstoff bei 1710—2100°. Bei 1800° A: 0,13%.² Reversibel.

2. Methanol, Methan durch glühendes Rohr oder el. Entladungen.^{1, 3}

3. CHCl₃ über glühendes Cu leiten⁴ oder mit K-Amalgam⁵ oder Na-Campher⁶ erwärmen.

4. 20 g CHBr₃, 50 g Zinkstaub und wenig 2proz. Kupferchlorür oder mit Ag-Pulver. A: fast quant.⁷

5. CHJ₃ mit Wasser oder A-, Ag-, Zn- oder Fe-Pulver, noch besser mit einer Cu- Ag- oder Cu-Zn-Mischung.⁸

6. Elektrolyse von Fumar- und Maleinsäure.⁹

2. *Allylen* CH₃C : CH.

Acetylen-Na, CH₃J in flüss. NH₃ bei — 40°.¹⁰

3. *Aethylacetylen* CH₃CH₂C : CH.

1. Calciumcarbid, Methanol 60—120° unter Druck.¹¹

2. Acetylen-Na, C₂H₅J in flüss. NH₃ bei — 40°.¹²

4. *Dimethylacetylen* CH₃C : CCH₃.

Calciumcarbid, Methanol 200° Rohr.¹¹

5. *Propylacetylen* CH₃CH₂CH₂C : CH.

Propyljodid, Na-Acetylen — 20°, 1 at Druck.¹²

6. *Butylacetylen* CH₃CH₂CH₂CH₂ : CCH.

Butyljodid, Na-Acetylen in flüss. NH₃ bei — 30°.¹⁰

7. *Oenanthylden* CH₃[CH₂]₄C : CH.

Na-Acetylen, Amyljodid in flüss. NH₃ bei 20°.¹³

8. *Isoamylacetylen* (CH₃)₂CHCH₂CH₂C : CH.

Na-Acetylen, Isoamyljodid oberhalb — 15° in flüss. NH₃.¹⁴

9. *Octylacetylen* CH₃[CH₂]₇C : CH.

Na-Acetylen, Octyljodid, flüss. NH₃ bei 20°.¹³

9a. *Octin-3* C₄H₉C : CC₂H₅.

41 g Butylacetylen, Ä in 0,5 g-Mol C₂H₅MgBr, Ä einrühren, 12 Stn. stehen, 2¹/₂ Stn. kochen + allm. 170 g (C₂H₅)₂SO₄, Ä 12 Stn. kochen. A: 38,4 g.¹⁵

¹ BERTHELOT: Ann. Chim. (3), **67**, 67 (1863); (4), **13**, 143 (1868). — BONE, JERDAN: Journ. chem. Soc. London **71**, 41 (1897); **79**, 1047 (1901). — WARTEMBERG: Ztschr. anorgan. allg. Chem. **52**, 313 (1907). — SALMON: Compt. rend. Acad. Sciences **151**, 1057 (1910).

² BERTHELOT: Ann. Chim. (4), **9**, 413 (1866). — BONE, COWARD: Journ. chem. Soc. London **93**, 1207 (1908).

³ PRING, FAIRLIE: Journ. chem. Soc. London **99**, 1796 (1911).

⁴ BERTHELOT: Liebigs Ann. **116**, 116 (1860).

⁵ KLETZINSKY: Ztschr. Chem. **1866**, 127.

⁶ HALLER: Diss. Nancy 1879, 42.

⁷ CAZENEUVE: Bull. Soc. chim. France (3), **7**, 70 (1892).

⁸ CAZENEUVE: Bull. Soc. chim. France (2), **41**, 106 (1884).

⁹ KEKULÉ: Liebigs Ann. **131**, 85 (1864).

¹⁰ LEBEAU, PICON: Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 1077 (1913).

¹¹ D. R. P. 253 802 (1912).

¹² PICON: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 1346 (1914).

¹³ PICON: Compt. rend. Acad. Sciences **169**, 32 (1919).

¹⁴ PICON: Compt. rend. Acad. Sciences **168**, 894 (1919).

¹⁵ KUHN, GRUNDMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 1979 (1936).

10. *Decylacetylen* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_9\text{C} : \text{CH}$.Methylnonylacetylen, Na 1 T. 180—220°. ¹11. *Tetradecylacetylen* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{13}\text{C} : \text{CH}$.1. Cetylen mit $\frac{1}{10}$ Na 15—20 Stn. 200°. ²2. DecamethylendiMgBr, Ä + Allylbromid. ³12. *Cetylen* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{12}\text{C} : \text{CCH}_3$.Tetradecylacetylen 10 Stn. mit nicht zu viel alk. KOH 160—180°. ²13. *Cetylacetylen* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{15}\text{C} : \text{CH}$.Na-Acetylen, Cetyljodid, Petrolaether in flüss. NH_3 20°. ⁴14. *Diacetylen* $\text{CH} : \text{C} \cdot \text{C} : \text{CH}$.Acetylenkupfer, 4 Mol CuCl_2 , doppelte Wassermenge 3 Stn. Wb. rühren. Niederschlag + Wasser, 24 Stn. Luft einblasen, mit 2proz. HCl kochen. ⁵15. *Dimethyldiacetylen* $\text{CH}_3\text{C} : \text{C} \cdot \text{C} : \text{CCH}_3$.16 g Allylenkupfer, 200 g Wasser + 90 g Ferricyankalium in Wasser. Im Dampfstrom destillieren. ⁶16. *Diisopropyldiacetylen* $(\text{CH}_3)_2\text{CHC} : \text{CC} : \text{CH}(\text{CH}_3)_2$.IsopropylacetylenMgBr, Ä + Nitrobenzol. ⁷17. *Di-tert.-butyldiacetylen* $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C} : \text{CC} : \text{CC}(\text{CH}_3)_3$.1. Tert. ButylacetylenMgBr, Ä + Nitrobenzol. ⁷2. Tert. Butylacetylen-Cu mit alkalischer Ferricyankaliumlösung. ⁸18. *Octadin-3.5* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} : \text{CC} : \text{CC}_2\text{H}_5$.Butin-1-Kupfer mit Kaliumferricyanid. ⁹19. *Hexatertiärbutylaethinylaethan* $[(\text{CH}_3)_3\text{CC} : \text{C}]\text{CC}[\text{C} : \text{CC}(\text{CH}_3)_3]$.2 g Tributylaethinylbrommethan, 2 g mol. Ag, 10 ccm Ä 24 Stn. schütteln. A: 46%. ³

II. Alkohole.

A. Primäre Alkohole.

Synthesen durch Zinkalkyle.

Darstellung der Zinkalkyle. Das *Zink* muß angeätzt¹⁰ oder mit *Zinkstaub* gemischt¹¹ sein. Noch besser ist die Verwendung eines Gemisches von Zinkfeilspänen mit $\frac{1}{9}$ ihres Gewichtes an *Kupferpulver*.¹² Öfters wurde auch mit

¹ KRAFFT, REUTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 2250 (1892).

² KRAFFT, REUTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 2245 (1892).

³ REFORMATSKI, GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI, SEMENZOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1886 (1911). ⁴ Siehe Note 13 auf S. 37.

⁵ KOLLEK: Dipl. Arb. Breslau (1925). — STRAUS, KOLLEK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1672 (1926). — NOYES, TUCKER: Amer. chem. Journ. **29**, 125, 128 (1897).

⁶ GRINER: Ann. Chim. (6), **26**, 354 (1892).

⁷ JOZITSCH, ORELKIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 728 (1910).

⁸ FAWORSKI, MOREW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **50**, 579 (1912).

⁹ DUPONT: Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 1523 (1909).

¹⁰ PEBAL: Liebigs Ann. **118**, 22 (1861); **121**, 105 (1862).

¹¹ SIMONOWITSCH: Chem. Ztrbl. **1899 I**, 1066.

¹² GLADSTONE, TRIBE: Journ. chem. Soc. London **35**, 569 (1879). — SCHON: Journ. prakt. Chem. (2), **51**, 100 (1895). — LACHMANN: Amer. chem. Journ. **19**, 410 (1897); **21**, 446 (1899).

Erfolg Zusatz von etwas *Zinknatrium*,¹ *Natriumamalgam*, sowie einiger Tropfen *Essigester*² oder *Oxalester*³ oder von etwas fertigem *Zinkaethyl*⁴ angewendet.

Ebensogut wie die Mischung von GLADSTONE-TRIBE wirken feine Späne einer *Zink-Kupfer-Legierung*, die 5—8% Cu erhalten.⁵

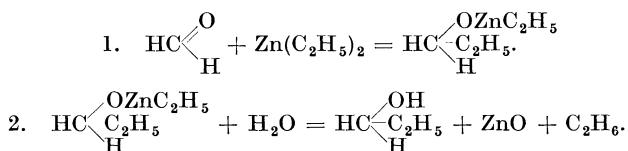
Da die Reaktion mit Alkyljodid sehr stürmisch verlaufen kann, empfiehlt es sich, ein Gemisch äquimol. Mengen von Jodid und Bromid zu benutzen.⁶ Bei der Herstellung höherer Alkyle nimmt man weniger Jodid (so für Zinkbutyl 3 Mol Butylbromid und 1 Mol Jodid).

Weil die Zinkalkyle selbstentzündlich sind, müssen alle Operationen in einer CO₂- (oder N₂-) Atmosphäre vorgenommen werden, oder man schaltet die Entflammbarkeit durch Lösen in Essigester aus, was auch andere Vorteile bietet.⁶

Die Reaktionsprodukte werden im Vakuum destilliert.

Kautschukröhren und Stopfen sind zu vermeiden.

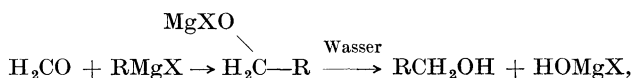
Darstellung der primären Alkohole.⁷ Die Bildung von primären Alkoholen erfolgt nach den Gleichungen:



Aus Trioxymethylen und Zinkaethyl *Propylalkohol* (2), mit Zinkpropyl *Butylalkohol* (4).

Methode von GRIGNARD.

Die Reaktionen erfolgen nach dem Schema:



also ähnlich wie bei der Einwirkung von Zinkalkyl.

Den Formaldehyd als Trioxymethylen anzuwenden, bedingt hier den Nachteil, daß die Depolymerisation und dementsprechend die Umsetzung sehr langsam vor sich geht, so daß man in Aether tagelang kochen muß. Um die Reaktion zu beschleunigen, verwendet man höhersiedende Lösungsmittel:⁸ *Butylaether*⁹ oder *Methylal*.¹⁰

Die Depolymerisation wird auch durch *Zinkchlorid* gefördert.^{8, 11}

Viel rationeller ist es, den Formaldehyd gasförmig in die GRIGNARDMischung

¹ ALEXEJEW, BEILSTEIN: Bull. Soc. chim. France (2), **2**, 51 (1864). — RIETH, BEILSTEIN: Liebigs Ann. **123**, 245 (1862); **126**, 248 (1863).

² LADENBURG: Liebigs Ann. **173**, 147 (1874).

³ MICHAEL: Amer. chem. Journ. **25**, 422 (1901).

⁴ RATHKE: Liebigs Ann. **152**, 220 (1869). — FILETI, CANTALUPO: Gazz. chim. Ital. **22 II**, 387 (1892). ⁵ LACHMANN: Amer. chem. Journ. **24**, 31 (1900).

⁶ NOLLER: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 594 (1929). — Org.-Synth. **12**, 86 (1932). — Chem.-Ztg. **1929 I**, 1800; **1933 I**, 589.

⁷ Synthesen aus Aldehyden mit CO unter Druck E. P. 326812 (1930); 336811 (1931). — MORGAN: Bull. Soc. chim. Belgique **45**, 287 (1936). *Aethylalkohol* A: 21%. Katalysator Cr₂O₃-MnO-RbOH, 400°, 200 at.

⁸ GRIGNARD, TISSIER: Compt. rend. Acad. Sciences **134**, 107 (1902).

⁹ MARVEL, BLOMQUIST, VAUGHN: Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 2810 (1928).

¹⁰ BOURGOM: Bull. Soc. chim. Belg. **33**, 101 (1924).

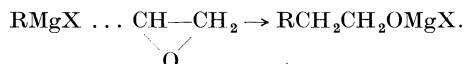
¹¹ MALENGREAU: Bull. Acad. Roy. Belg. **1906**, 802. — DUPONT: Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 1523 (1909). — FOURNIER: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 624 (1906). — BUELENS: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **28**, 119 (1909).

einzuweisen. Die Reaktion verläuft dann sehr viel rascher und die Ausbeuten sind besser.¹

Propylalkohol (2), *Butylalkohol (4)*, *Amylalkohol (7)*, *sek. Butylcarbinol (10)*, *Isoamylalkohol (12a)*, *β-Methyl-β-propylaethylalkohol (17)*, *Isoamylcarbinol (21)*, *α-Oxy-β-methylhexan (30)*.

Ein weiteres Verfahren, das von der GRIGNARDREAKTION Gebrauch macht, hat BLAISE² angegeben.

Aus Aethylenoxyd³ und Magnesiumverbindungen entsteht ein Additionsprodukt,⁴ das beim Erwärmen nach Abdestillieren des Aethers unter Aufspaltung des Oxydringes umgesetzt wird:⁵



Durch Wasser tritt Zersetzung unter Bildung eines primären Alkohols ein:



Die Homologen des Aethylenoxyds geben im allgemeinen sekundäre oder tertiäre Alkohole, doch erhält man aus Trimethylenoxyd mit PropylMgBr *Hexanol-I (14)* und mit AethylMgBr *Pentanol (7)*.

Mit Aethylenoxyd: *Butylalkohol (4)*, *Isoheptylalkohol (36a)*, *Hexanol (14)*.

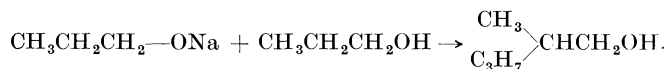
Zinkalkyle wirken auf die α-Oxyde nicht ein.⁶

Methode von GUERBET.⁷

Dieses Verfahren gestattet den Aufbau kohlenstoffreicherer Alkohole aus solchen der niedrigeren Reihen, meist unter Verdopplung der Kohlenstoffzahl.

Die Natriumalkylate geben beim Erhitzen in Gegenwart der ihnen zugrunde liegenden Carbinole die neuen Alkohole.

So entsteht beim Erhitzen von Na-Propylat mit Propylalkohol im Rohr bei 220—230° *β-Methyl-β-propylaethylalkohol (17)*:



Analog *Dibutylalkohol (69)* und *Isopropylisoamylaethylalkohol (105)*.

An Stelle von Natrium können unter Umständen auch Erdalkalimetalle treten. Aus alkoholischem *Bariumaethylat* erhält man im Rohr bei 230—240° *Butylalkohol* und denselben Alkohol beim Leiten von Alkoholdampf über auf 400° erhitztes *Magnesiumaethylat (4)*. Analog entsteht *Hexylalkohol (14)*.

¹ SCHLENK, OCHS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 610 (1916). — GRÜTTNER, KRAUSE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 2674 (1916). — WOOD, SCARF: Journ. Soc. chem. Ind. **42**, 13 (1923). — ZIEGLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 737 (1921); **55**, 3406 (1922). — (Arbeitsvorschrift und Apparat). — TIMMERMAN, HENNAUT-ROLAND: Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **27**, 460 (1929).

² BLAISE: Compt. rend. Acad. Sciences **134**, 551 (1902).

³ Aus Aethylenoxyd und Pentan mit AlBr_3 entsteht *Heptylalkohol*. F. P. 716 604 (1932).

⁴ GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **136**, 1260 (1903).

⁵ Läßt man das Wasser direkt auf das Additionsprodukt wirken, so bildet sich das Alkylenoxyd zurück, das dann nach der Gleichung $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} + \text{MgBr}_2 \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Br} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ ein Alkylenbromhydrin liefert. BLAISE: Compt. rend. Acad. Sciences **134**, 552 (1902).

⁶ GRANICHSTÄDTEN, WERNER: Monatsh. Chem. **22**, 323 (1901).

⁷ GUERBET: Compt. rend. Acad. Sciences **128**, 511, 1002 (1899); **132**, 207 (1901); **133**, 300, 1220 (1902); **134**, 467 (1902); **135**, 172 (1902). — Ann. Chim. (7), **27**, 67 (1902). — NEF: Liebigs Ann. **318**, 137 (1901). — MORGAN: Bull. Soc. chim Belgique **45**, 287 (1936).

Auch verschiedenartige Alkohole lassen sich nach der Methode von GUERBET zusammenschweißen.

Heptylalkohol gibt mit Natrium und Aethylalkohol im Rohr bei 230° *Nonanol* (70).

Die Ausbeuten sind in allen Fällen gering.

Unter Verdreifachung des Moleküls entsteht *Trioenanthylalkohol* aus Heptylalkohol und Na (136).

Synthesen durch Ringsprengung.

Trimethylen gibt beim Leiten durch Schwefelsäure Propylschwefelsäure, die bei der Destillation mit Wasserdampf *Propylalkohol* liefert (2).

Synthesen von Nitroalkoholen.

Aus primären Nitroparaffinen und Formaldehydlösung (40proz. Formalin) mit etwas Kaliumcarbonat oder Kaliumbicarbonat oder auch mit KOH beim Schütteln.

Nitroethanol: Nitromethan, Paraformaldehyd, K_2CO_3 (1).

2-Nitropropanol (2); *2-Chlor-(Brom)-2-nitropropanol-1*: Nitroethan, Formaldehyd, K_2CO_3 (2); *β -Nitroisobutylalkohol-2*: Nitropropan, Formalin, $KHCO_3$ (5a); *2-Chlor-(Brom)-2-nitropropanol-1*: Chlornitroethan(ol), Formalin mit KCO_3 (2).

3-Nitro-2-methylbutanol-4: 1-Nitro-2-methylpropan, Formalin, K_2CO_3 (12a); *3-Chlor-3-nitro-2-methylbutanol-4*: Chlornitroisobutan, Formalin, K_2CO_3 (12a); *4-Nitro-2-methylpentanol-5*: δ -Nitro- β -methylbutan, Formalin, KOH (21).

2-Chlor-2-nitropropanol: wird aus Chlornitroethanol-Na, Methanol und CH_3J erhalten (2).

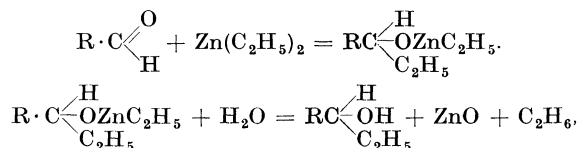
Elektrolyse von Carbonsäuren.

Bei der gemeinsamen Elektrolyse von glykolsaurem und essigsäurem Kalium entsteht *Aethylalkohol* in kleiner Menge (1).

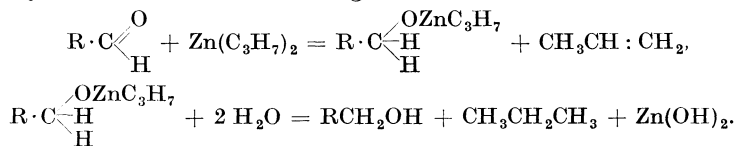
B. Sekundäre Alkohole.

Einwirkung von Zinkalkylen auf Aldehyde und Ketone.

Primär entsteht eine Zinkverbindung, die durch Wasser zersetzt, den Alkohol bildet:



Die Reaktion liefert mit Zinkmethyl und Zinkaethyl sehr gute Ausbeuten. Schon bei Zinkpropyl tritt aber eine zweite Reaktion in den Vordergrund; der Aldehyd wird nach den Gleichungen:



zum entsprechenden primären Alkohol reduziert.¹

¹ WAGNER: Liebigs Ann. 181, 264 (1876). — Ber. Dtsch. chem. Ges. 17 R, 314 (1884).

Ausführung der Synthese.¹ In Anwendung kommen stets gleichmolekulare Mengen von Aldehyd und Zinkalkyl. Am besten destilliert man letzteres direkt in den geräumigen, mit trockenem CO₂ gefüllten Reaktionskolben hinein. Der Stopfen des Gefäßes hat drei Bohrungen: in eine kommt der Vorstoß des Kühlers, in die zweite ein Tropftrichter, in die dritte das in einen mit CO₂ gefüllten Ballon führende Abzugsrohr.

Der Kolben wird mit Wasser gekühlt, während man den Aldehyd unter Umschwenken zutropft.

Man läßt mehrere Tage im Wasser stehen und dann 1—3 Wochen bei Zimmertemperatur.

Das Ende der Reaktion läßt sich daran erkennen, daß beim Einblasen von Luft keine Nebel mehr im Kolben zu bemerken sind, doch ist es besser, nach Eintritt dieses Zeitpunktes noch etwas stehen zu lassen, bevor man unter guter Kühlung viel Wasser auf einmal zugibt, oder besser, falls die Masse nicht zu dickflüssig ist, allmählich in Eiswasser gießt.

In den meisten Fällen kann man nun unbedenklich durch verdünnte Salz- oder Schwefelsäure das ausgeschiedene Zinkoxyd in Lösung bringen, bevor man, je nach den Umständen, den Alkohol mit Wasserdampf übertreibt, abhebt oder mit Aether ausschüttelt. Die Reinigung erfolgt durch fraktionierte Destillation, evtl. im Vakuum.

Mit *Zinkmethyl 1.1.1-Trichlorpropanol-2*: aus Chloral² (3); *3.3.4-Trichlorpentanol-2*: aus Butyrchloral (8).

Mit *Zinkaethyl sek. Butylalkohol*: aus Acetaldehyd (5); *Aethylisobutylcarbinol*: aus Isovaleraldehyd (33); *Nonanol-3*: aus Oenanthol (72).

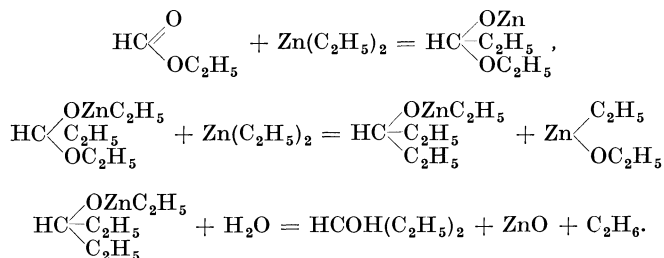
Mit *Zinkpropyl Decanol-4*: aus Oenanthol (92).

Mit *Zinkamyl Methylisoamylcarbinol*: aus Acetaldehyd (34).

Sekundäre Alkohole entstehen auch durch *Umlagerung* aus *Jodalkoholen* und *Zinkalkyl*.

Isopropylalkohol: aus Glykoljodhydrin und Zinkmethyl (3); *sek. Butylalkohol*: aus β-Jodaethylalkohol in Benzol mit Zinkaethyl (5).

Zinkalkyle und Ameisensäureester liefern sekundäre Alkohole³ nach dem Schema:

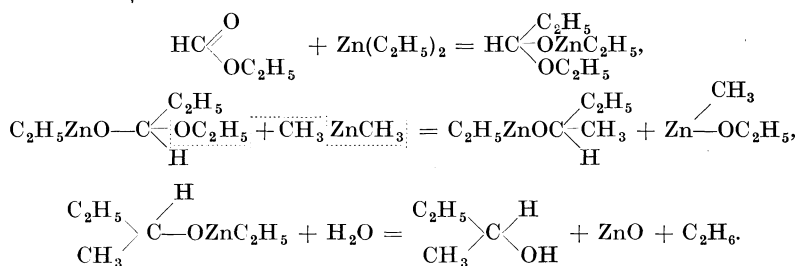


An Stelle der fertigen Zinkalkyle kann man fast immer ein Gemisch von Zink und etwas Zinknatrium (oder sonstwie angeätztes Zink) mit den Halogenalkylen anwenden.

¹ ELBS: Kohlenstoffverbindungen I, 15 (1889).

² *Zinkaethyl* bewirkt Reduktion: es entsteht Trichloräthylalkohol. Liebigs Ann. 223, 162 (1884). ³ WAGNER, SAITZEW: Liebigs Ann. 175, 360 (1874).

Benutzt man zwei verschiedene Halogenalkyle, so treten beide Reste in das Alkoholmolekül ein:¹

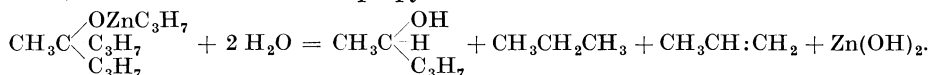


Sek. Butylalkohol: Ameisensäureester, CH_3J , $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Zink (5).

Diaethylcarbinol: Ameisensäureester, 4 Mol Zn und etwas ZnNa (9).

Zinkalkyle und Säurechloride (bromide)

bewirken meist die Bildung von tertiären Alkoholen (siehe S. 47), doch können auch, namentlich durch Zinkpropyle, sekundäre Alkohole erhalten werden:



Aethylisopropylcarbinol: Isobutyrylchlorid, 2 Mol Zinkaethyl (20).

Sek. Amylalkohol: Acetylchlorid und Zinkpropyl (8); *Dipropylcarbinol:* aus Butyrylchlorid, Zinkpropyl (29); *Decanol-4:* Oenanthol, Zinkpropyl (92).

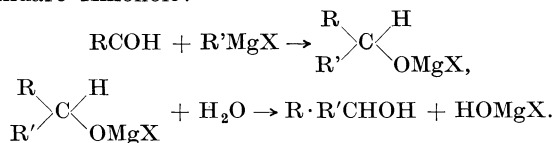
Die Reaktion erfordert sehr langes Stehenlassen (bis zu $\frac{1}{2}$ Jahr).²

Halogensubstituierte Säurechloride geben schon mit Zinkmethyl und -aethyl öfters sekundäre Alkohole. *Methylisopropylpropylcarbinol:* Chlor-(oder Brom-) Acetylchlorid, Zinkmethyl und 10% CH_3J bei monatelangem Stehen (12).

3-Aethylhexanol-4: Bromacetylchlorid, 3 Mol Zinkaethyl (60).

Reaktion von GRIGNARD.

Mit Ausnahme des Formaldehyds geben die Aldehyde mit Magnesiumverbindungen sekundäre Alkohole:



Isopropylalkohol: Acetaldehyd, CH_3MgJ , Ä (3); *1.1-Dichlorisopropylalkohol:* Dichloraldehyd, CH_2MgBr , Ä (3); *sek. Butylalkohol:* Acetaldehyd oder Paraldehyd³ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (5); *4-Chlorbutanol-2:* β -Chlorpropionaldehyd, CH_3MgJ (5); *Trichlormethylaethylcarbinol:* Chloral und $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ (5); *sek. Amylalkohol:* Acetaldehyd, Propylmagnesium, Ä (8); *Trichlormethylpropylcarbinol:* Chloral, Propylmagnesium, Ä (8); *1-Chlorpentanol-3:* β -Chlorpropion-

¹ KANNONIKOW, SAITZEW: Liebigs Ann. **175**, 374 (1874).

² GRIGOROWITSCH, PAWLOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **23**, 164 (1891).

³ Die Verwendung von Paraldehyd gibt schlechtere Ausbeuten. Die Depolymerisation kann durch Jod beschleunigt werden. ODDO: Gazz. chim. Ital. **41** I, 286 (1911). Es kann sich empfehlen, den Acetaldehyd mit Hydrochinon zu stabilisieren und in höhersiedendem Lösungsmittel (Methylal) zu arbeiten. PICKARD, KENYON: Journ. chem. Soc. London **99**, 58 (1911). Oder an Stelle des Aldehyds das Acetal zu verwenden. SPÄTH: Monatsh. Chem. **35**, 331 (1914).

aldehyd, C_2H_5MgBr , Ä (9); *Methylisopropylcarbinol*: Acetaldehyd, IsopropylMgBr, Ä (12); *Methylbutylcarbinol*: aus (stabilisiertem) Acetaldehyd, ButylMgBr, Ä, *Methylal* (15); *Aethylpropylcarbinol*: Propionaldehyd und üb. PropylMgCl, Ä (16); *1-Chlorhexanol-3*: β -Chlorpropionaldehyd und PropylMgBr, Ä (16); *Methylisobutylcarbinol*: Acetaldehyd und IsobutylMgBr, Ä (19); *Aethylisopropylcarbinol*: Isobutyraldehyd und C_2H_5MgBr , Ä (20); *Pinakolinalkohol*: Acetaldehyd, tert. ButylMgBr, Ä (25); *Methylamylcarbinol*: aus kl. Üb. von Acetaldehyd, AmylMgBr, Ä (27); *Propylisopropylcarbinol*: Isobutyraldehyd, PropylMgBr, Ä (32); *Methylisoamylcarbinol*: Acetaldehyddiacetal, IsoamylMgBr, Ä (34); *3-Methylhexanol-4*: Diaethylacetaldehyd, CH_3MgJ , Ä (36); *Aethyl-tert.-butylcarbinol*: Propionaldehyd, tert. ButylMgCl, Ä (45); *Aethylamylcarbinol*: Capronaldehyd, C_2H_5MgJ , Ä (47); *Isopropylbutylcarbinol*: Isobutyraldehyd, ButylMgBr, Ä (49); *Propylisobutylcarbinol*: Isovaleraldehyd, PropylMgBr (50); *Aethylisoamylcarbinol*: Propionaldehyd, IsoamylMgBr, Ä (51); *2-Methylheptanol-6*: Acetaldehyd, IsohexylMgBr, Ä (52); *Isopropylisobutylcarbinol*: Isobutyraldehyd, IsobutylMgBr, Ä (64); *Nonanol-2*: Acetaldehyd, HeptylMgBr, Ä (71); *Nonanol-3*: Oenanthol, C_2H_5MgBr , Ä oder Propionaldehyd, HexylMgJ, Ä (72); *Propylamylcarbinol*: Butyraldehyd, AmylMgBr, Ä (73); *Propylisoamylcarbinol*: Butyraldehyd, IsoamylMgBr, Ä (74); *Dibutylcarbinol*: Valeraldehyd, ButylMgBr, Ä (75); *Butylisobutylcarbinol*: Isovaleraldehyd, ButylMgBr, Ä (78); *2.6-Dimethylheptanol-3*: Isobutyraldehyd, IsoamylMgBr, Ä (90); *2.7-Dimethyloctanol-3*: Isobutyraldehyd, IsohexylMgBr, Ä (99); *Undecanol-5*: Oenanthol, ButylMgJ, Ä (107); *as-Diisobutylisopropylalkohol*: Diisobutylacetaldehyd, CH_3MgJ , Ä (112); *Dodecanol-3*: Decylaldehyd, C_2H_5MgBr , Ä (114); *2-Methylundecanol-5*: Oenanthol, IsoamylMgBr, Ä (118); *Pentadecanol-3*: Tridecanol, C_2H_5MgBr , Ä (130); *Methyl- β -methylbutylcarbinol*: Acetaldehyd, β -MethylbutylMgBr, Ä;¹ *2-Methylheptanol-4*: Isovaleraldehyd, PropylMgJ, Ä;² *Propyl-tert.-butylcarbinol*: Trimethylacetaldehyd, PropylMgCl, Ä;³ *Butylhexylcarbinol*: Oenanthol, ButylMgBr, Ä;⁴ *Heptanol-4*: Butyraldehyd, C_3H_7MgBr , Ä;⁵ *2-Methylhexanol-5*: Acetaldehyd, $i-C_5H_{11}MgBr$, Ä;⁵ *Octanol-4*: Valeraldehyd, C_3H_7MgBr oder Butyraldehyd, C_4H_9MgBr , Ä;⁵ *2-Methylheptanol-3*: Valeraldehyd, C_3H_7MgBr , Ä;⁵ *2-Methylheptanol-4*: Butyraldehyd, $i-C_4H_9MgBr$, Ä;⁵ *2.5-Dimethylhexanol-3*: Isovaleraldehyd, $i-C_3H_7MgBr$, Ä;⁵ *Nonanol-3*: Heptylaldehyd, C_2H_5MgBr , Ä;⁵ *2-Methyloctanol-4*: Valeraldehyd, $i-C_4H_9MgBr$, Ä;⁵ *2-Methyloctanol-5*: Butyraldehyd, $i-C_5H_{11}MgBr$, Ä;⁵ *2.6-Dimethylheptanol-3*: Isobutyraldehyd, $i-C_5H_{11}MgBr$, Ä;⁵ *2.6-Dimethylheptanol-4*: Isovaleraldehyd, $i-C_4H_9MgBr$, Ä;⁵ *2.7-Dimethyloctanol-4*: Isovaleraldehyd, $i-C_5H_{11}MgBr$, Ä.⁵

Die Reaktionstemperatur schwankt zwischen -10° und 100° . Zumeist werden Alkylbromide angewendet, selten Chloride. Mit Jodiden ist manchmal die Synthese nicht durchführbar.⁶ Für die sek. Alkohole mit C_7 — C_{10} betragen die A: 60—80%.⁵

Während, wie aus obigem ersichtlich, halogenierte Aldehyde im allgemeinen normal reagieren, entsteht aus α -Chlorisobutyraldehyd nach dem Schema:

¹ DAVIES, DIXON, JONES: Journ. chem. Soc. London 1930, 468.

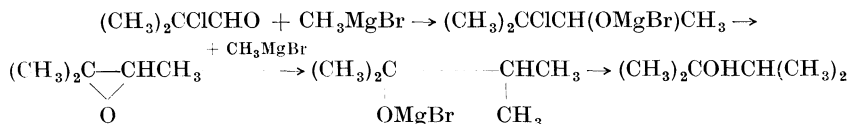
² CLARKE: Amer. chem. Journ. 31, 107 (1909).

³ CONANT: Journ. Amer. chem. Soc. 51, 1246 (1929).

⁴ BRAUN, KRÖPER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2883 (1929).

⁵ TUOT: Compt. rend. Acad. Sciences 202, 1339 (1936).

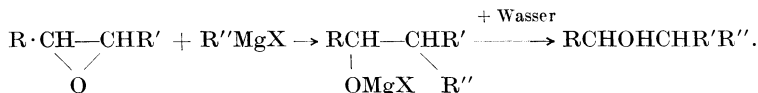
⁶ BAGARD: Bull. Soc. chim. France (4), 1, 359 (1907). — HENRY: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 24, 193 (1905).



Dimethylisopropylcarbinol. A: 53%.¹

Aethylenoxyde der Formel $\begin{array}{c} \text{RCH}-\text{CHR}' \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ (in der R' auch Wasserstoff sein

kann) geben mit Organomagnesiumverbindungen sekundäre Alkohole nach dem Schema:



Butylalkohol: Aethylenoxyd, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (4).

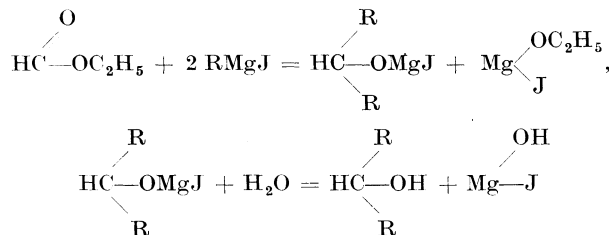
Methylpropylcarbinol: Propylenoxyd, Aethylmagnesiumbromid (10a); *Methylisopropylcarbinol*: aus Isobutylenoxyd, CH_3MgBr , Ä (12).

Mit Epichlorhydrin $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä entsteht *1-Chlorpentanol-2* und analog die Homologen;² *sek. Amylalkohol*: Propylenoxyd, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (8).

Umlagerung des Oxyds $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ in den Aldehyd $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$ durch

CH_3MgJ bedingt die weitere Verwandlung in $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOHCH}_3$, *sek. Isoamylalkohol*, durch das Reagens.³

Ameisensäureester und Magnesiumverbindungen ergeben nach den Gleichungen:



ebenfalls sekundäre Alkohole.⁴ Die A: betragen 60—85%.⁵

Der Ameisensäureester darf nicht im Überschuß vorhanden sein, sonst entstehen Aldehyde.

An Stelle der Alkohole können sich auch ihre Formiate bilden, infolge von Umesterung des Alkylformiats.⁶

Isopropylalkohol: Ameisensäureester, CH_3MgJ , Ä (3); *Diaethylcarbinol*: mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (9); *Dibutylcarbinol*: mit Butylmagnesiumbromid (Ester) (75); *Diisobutylcarbinol* (Ester): mit Isobutylmagnesiumbromid, Ä (85); *2,6-Dimethylheptanol-4* (Ester): mit Isobutylmagnesiumbromid, Ä (89); *Diisoamylcarbinol*: mit Isoamylmagnesiumbromid, Ä (111); *Dipropylcarbinol*: mit Propylmagnesiumbromid, Ä (29).

¹ HENRY: Bull. Acad. Roy. Belg 1907, 162.

² KOELSCH, McELVAIN: Journ. Amer. chem. Soc. 51, 3390 (1929).

³ HENRY: Compt. rend. Acad. Sciences 145, 21 (1907).

⁴ GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences 132, 336 (1901). — Ann. Chim. (7), 24, 460 (1901).

⁵ TUOT: Compt. rend. Acad. Sciences 202, 1339 (1936). — Org.-Synth. 15, 11 (1935).

⁶ MALENGREAU: Bull. Acad. Roy. Belg. 1906, 802. — GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences 132, 337 (1901).

Ausnahmsweise bilden sich auch, in geringer Ausbeute, bei dieser Reaktion primäre Alkohole.

Tert. Butylcarbinol: Methylformiat, tert. ButylMgCl, Ä (13); *tert. Amylcarbinol*: Aethylformiat, tert. AmylMgBr(Cl), Ä (24).

Aus Chloracetylchlorid und 3 Mol CH_3MgBr , Ä entsteht *Methylisopropylcarbinol* (12).

Methode von GUERBET.¹

Auch nach diesem Verfahren sind mehrere, höhere, sekundäre Alkohole aufgebaut worden. Es ist dabei nicht immer notwendig, die Natriumalkoholate darzustellen, vielmehr kann auch Erhitzen mit (50proz.) *Kaliumhydroxyd* zum Ziele führen.¹ Man kann auch hier Gemische verschiedener Alkohole anwenden.²

Methylisobutylcarbinol: mit 50proz. KOH oder mit Natrium und Isopropylalkohol (19).

2-Methylheptanol-6: aus Isopropyl- und Isoamylalkohol, Na (52).

Sek. Dibutylalkohol: aus sek. Butylalkohol mit Na oder KOH (55).

Sek. Tributylalkohol: in gleicher Weise (119); *Methylisobutylcarbinol*: aus Isopropylalkohol, KOH (19).

Dicaprylalkohol: aus Octanol-2 mit Na oder festem KOH (132).

Wie man sieht, kann nach diesem Verfahren das Molekül des Alkohols auch verdreifacht werden (119).

Ringspaltung.

Diaethylcarbinol: aus Aethylcyclopropan mit 80proz. H_2SO_4 (9).

Sek. Amylalkohol: aus Methylcyclopropylketon, feuchter Aether und Natrium (8).

Synthesen von Nitroalkoholen.

Aus Aldehyden (mit Ausnahme des Formaldehyds) und Nitroalkylen, bei Gegenwart von Salzen schwacher Säuren, namentlich verdünnter K_2CO_3 - oder Bicarbonatlösung,³ oder aus den Kaliumsalzen der Nitroparaffine beim Schütteln. Der Aldehyd wird im Überschuß angewendet. Gelegentlich wird auch 30proz. KOH angewendet.⁴

1-Nitroisopropylalkohol: Acetaldehyd, Nitromethan, Wasser und wenig festem KHCO_3 (3).

1.1-Dinitropropanol-2: Acetaldehyd, Dinitromethan-K bei schwachem Erwärmen (3).

3.3.3-Trichlor-1-nitropropanol-2: 1 Mol Chloralhydrat, 3 Mol Nitromethan, verdünnter K_2CO_3 (3).

1-Nitrobutanol-2: Nitromethan, Propionaldehyd, verd. K_2CO_3 (5); *3-Nitrobutanol-2*: Nitroaethan, Acetaldehyd, verd. K_2CO_3 (5); *1.1-Dinitrobutanol-2*: Dinitromethan-K, Propionaldehyd, Wasser (5); *3-Nitropentanol-2*: Nitropropan, Acetaldehyd, verd. K_2CO_3 (8); *1.1-Dinitropentanol-2*: Übersch. Butyraldehyd, Wasser, Dinitromethan-K (8); *2-Nitropentanol-3*: Propionaldehyd, Nitroaethan, verd. KHCO_3 (9); *3-Nitro-2-methylpentanol-4*: Nitroisobutan, Acetaldehyd, verd. K_2CO_3 (19); *5-Nitro-2-methylpentanol-4*: Nitromethan, Isovaleraldehyd, 30proz. KOH (19).

¹ GUERBET: Bull. Soc. chim. France (4), 7, 212 (1910); (4), 11, 279 (1912). — MARKOWNIKOW, ZUBOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 3246 (1901). — WEIZMANN, BERGMANN, HACKELBERG: Chem. and Ind. 56, 587 (1937).

² GUERBET: Compt. rend. Acad. Sciences 154, 1357 (1912).

³ HENRY: Bull. Soc. chim. France (3), 13, 999 (1895). — Bull. Acad. Roy. Belg. 32, 17 (1896).

⁴ DUDEN, PONNDORF: Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 2035 (1905).

γ.γ.γ-Trichlor-α-nitro-β-oxypropan: $\text{CCl}_3\text{CHOHCH}_2\text{NO}_2$.¹
 165,5 g Chloralhydrat, 61 g Nitromethan, 25 g Na-Sulfit, 250 ccm Wasser 70°. (K₂CO₃, Na-Acetat, Borax liefern kein so reines Rohprodukt.) Analog Tribromprodukt.

γ.γ.δ-Trichlor-α-nitro-β-oxyptentan $\text{CH}_3\text{CHClCCl}_2\text{CHOHCH}_2\text{NO}_2$.¹
 193,5 g Butylchloralhydrat, 50 ccm A, 90 g Nitromethan, 250 ccm W 35°, + 50 g Na-Sulfit 60° schütteln.

δ.δ.δ-Trichlor-β-nitro-γ-oxybutan $\text{CCl}_3\text{CHOHCHNO}_2\text{CH}_3$.²
 10 g Nitroaethan, 24 g Chloralhydrat, 5 g Na₂SO₃, 50 ccm W + 0,5 g K₂CO₃ 40° dann 70°.

δ.δ.ε-Trichlor-β-nitro-γ-oxyhexan $\text{CH}_3\text{CHClCCl}_2\text{CHOHCHNO}_2\text{CH}_3$.²
 19 g Butyrchloral, 7,5 g Nitroaethan in je 50 ccm W u. A + 5 g Na₂SO₃ + 1 g K₂CO₃ 70°.

Weitere Synthesen.

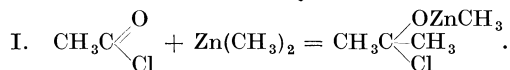
Methylisobutylcarbinol kann aus Isobutyljodid, *Acetanhydrid* und *Magnesium* oder *Zink* erhalten werden (19).

C. Tertiäre Alkohole.

Zinkalkyle und Säurechloride.³

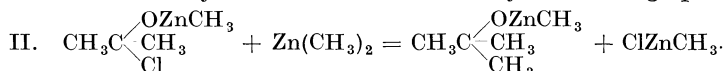
Die Bildung der Alkohole aus Säurechloriden und Zinkalkylen verläuft in drei getrennten Phasen.

Zunächst addiert sich ein Mol Zinkalkyl an das Säurechlorid:

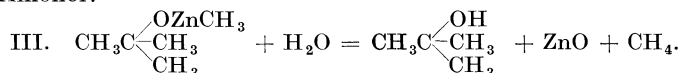


Zersetzt man das Reaktionsprodukt mit Wasser, so entsteht ein Keton.

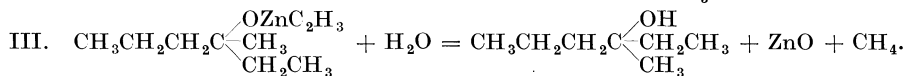
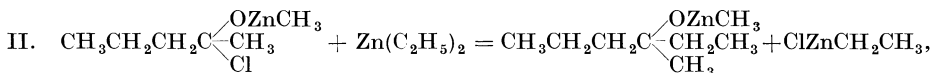
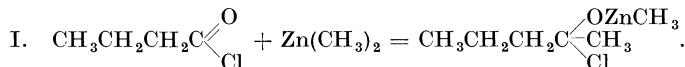
Läßt man aber ein zweites Molekül Zinkalkyl einwirken, so wird das Chlor durch einen weiteren Alkylrest ersetzt und Zinkalkylchlorid abgespalten:



Zersetzt man nach mehrtägigem Stehenlassen mit Wasser, so bildet sich ein tertiärer Alkohol:



Die erste Phase der Reaktion verläuft rasch, die zweite langsam. Infolgedessen kann man, indem man nacheinander zwei verschiedene Zinkalkyle zur Einwirkung bringt, nach Wunsch zwei oder drei verschiedene, am Carbinolkohlenstoff angelagerte Alkylgruppen erzeugen, z. B.:



¹ CHATTAWAY, WITHERINGTON: Journ. chem. Soc. London 1935, 1178.

² CHATTAWAY, DREWITZ, PARKES: Journ. chem. Soc. London 1936, 1294.

³ BUTLEROW: Ztschr. Chem. 1864, 385; 1865, 614. — IPATIEW: Journ. prakt. Chem. (2), 53, 284 (1896). — IPATIEW, GRAWE: Chem. Ztrbl. 1901 II, 1201. — ELBS: Kohlenstoffverbindungen I, 17 (1889).

Ausführung der Synthesen. In einen mit CO_2 gefüllten Kolben bringt man, wenn nur eine Art Zinkalkyl¹ verwendet werden soll, 2 Mol desselben, kühlt stark und läßt 1 Mol Säurechlorid langsam zutropfen. Nach einigen Stunden hört man auf zu kühlen und läßt nunmehr bei Zimmertemperatur mehrere Tage, evtl. Monate stehen. Erwärmen ist meist zwecklos.

Zur Zersetzung muß *viel* Wasser *allmählich* zugegeben werden. Dann wird mit Salzsäure schwach angesäuert, mit Wasserdampf destilliert, kleine Mengen mitentstandenen Ketons durch Schütteln mit gesättigter Bisulfidlösung entfernt und der Alkohol nach den üblichen Methoden gereinigt.

Will man ein gemischtes Carbinol darstellen, so gibt man in den Kolben ein Mol des einen Zinkalkyls und fügt nach dem Zutropfen des Säurechlorids sofort ein Mol des anderen Zinkalkyls zu und verfährt dann weiter, wie oben angegeben.²

Die Reaktion verläuft im allgemeinen nur mit Zinkmethyl oder -aethyl normal. Bei der Einwirkung von Zinkpropyl werden meist unter Abspaltung von Propylen sekundäre Alkohole gebildet.³

Aber auch mit Zinkaethyl kann sich eine derartige unerwünschte Nebenreaktion einstellen. Aus Isobutyrylchlorid und Zinkaethyl z. B. entsteht ein Gemisch von *Diaethylisopropylcarbinol* mit dem sekundären Alkohol *Aethylisopropylcarbinol*.⁴

Die Ausbeuten nach dem Verfahren von BUTLEROW sind sehr schwankend. Es hat gegenwärtig, wo bessere, bequemere und allgemeiner anwendbare Methoden zur Verfügung stehen, keine praktische Bedeutung mehr.

Trimethylcarbinol: Acetylchlorid, Zinkmethyl (6); *Methyldiaethylcarbinol*: Acetylchlorid, Zinkaethyl (22); *Amylenhydrat*: Propionylchlorid, Zinkmethyl (11); *Dimethylisopropylcarbinol*: Dichloracetylchlorid, α -Brompropionylbromid oder Isobutyrylchlorid, Zinkmethyl (26); *Methylaethylpropylcarbinol*: Butyrylchlorid, Zinkmethyl, Zinkaethyl (35); *Triaethylcarbinol*: Propionylchlorid, Zinkaethyl (41); *Dimethylisobutylcarbinol*: Isovalerylchlorid, Zinkmethyl (44); *Pentamethylaethylalkohol*: Trimethylacetylchlorid, Zinkmethyl, Na (46); *Diaethylpropylcarbinol*: Butyrylchlorid, Zinkaethyl (57); *Diaethylisopropylcarbinol*: Isobutyrylchlorid, Zinkaethyl (65).

2-Methylheptadecanol-2: Palmitylchlorid, Zinkmethyl (133); *Pentamethylaethylalkohol*: Trichloracetylchlorid oder α -Bromisobuttersäurebromid, Zinkmethyl (46).

Phosgen⁵ verhält sich wie Acetylchlorid. Mit Zinkmethyl bei 0° entsteht *tert. Butylalkohol* (6).

Zinkalkyle und Fettsäureester.⁶

Die synthetische Bildungsweise von tertiären Alkoholen durch Umsetzung von Zinkalkylen mit Fettsäureestern gelingt analog wie die Darstellung der Alkohole mit Säurechloriden. Wie dort werden an das Carbonyl zwei Alkyle durch einen in drei Phasen verlaufenden Prozeß angelagert. Wie dort kann man in der zweiten Phase ein anderes Alkyl einführen als in der ersten. Die Reaktion verläuft bei den Estern meist langsamer und unvollständiger und gewöhnlich ist Erwärmen auf dem Wasserbade erforderlich. Die Ausbeuten übersteigen selten 20—30% der berechneten Menge und die Methode ist nicht so allgemein angewend-

¹ Gelegentlich wird Natrium zugesetzt. BUTLEROW: Liebigs Ann. 177, 178 (1875).

² PAWLOW: Liebigs Ann. 188, 104 (1877).

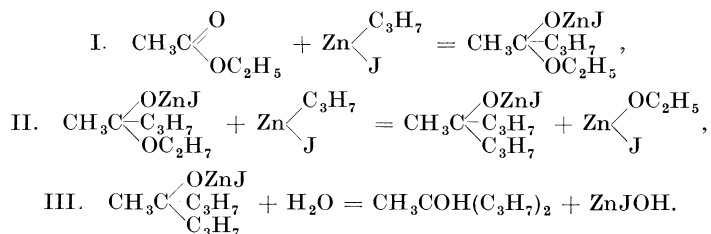
³ MARKOWNIKOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. 16, 2284 (1883).

⁴ GRIGOROWITSCH, PAWLOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. 24 R, 667 (1891).

⁵ BUTLEROW: Jahresber. Chem. 1864, 496. — Liebigs Ann. 144, 1 (1867).

⁶ ELBS: Kohlenstoffverbindungen I, 25 (1889).

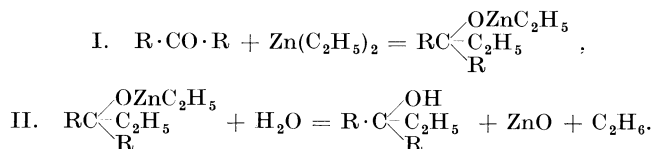
bar, bietet jedoch den Vorteil, daß fast in allen Fällen Gemische von Jodalkyl mit gekörntem, angeätzten Zink statt fertiger Zinkalkyle gebraucht werden können.



Die Methode wurde bisher nur zur Gewinnung ungesättigter Alkohole verwendet (S. 73).

Zinkalkyle und Ketone.

Die Umsetzung erfolgt nach den Gleichungen:



Die Ausbeuten werden dadurch beeinträchtigt, daß Kohlenwasserstoffe als Nebenprodukte auftreten. Dagegen hat man den Vorteil, daß es nicht erforderlich ist, fertige Zinkalkyle oder Zinkhalogenalkyle zu verwenden, sondern ein Gemenge von Halogenalkyl und Zink genügt.

Äquimolekulare Mengen von Halogenalkyl und Keton werden gemischt und im Laufe mehrerer Tage unter guter Kühlung auf fein gekörntes Zink getropft. Nachheriges Erwärmen ist öfters nötig. Durch Zusatz von viel Wasser wird die Zinkverbindung zersetzt, der Alkohol mit Wasserdampf übergetrieben.

Die Reaktion gelingt nur mit Methyl- und Aethylhaloiden und nur mit solchen Ketonen, welche keine Methylgruppen im Zusammenhang mit der Carbonylgruppe enthalten.¹

Methylaethylpropylcarbinol: Aethylpropylketon, CH_3J , Zink (35).

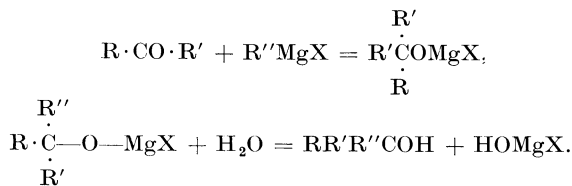
Diaethylpropylcarbinol: Aethylpropylketon, Jodaethyl, Zink (57).

Aethylpropylcarbinol: Butyron, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Zink (80); *Methyldiaethylcarbinol*: Diaethylketon, CH_3J , Zink (22); *Triethylcarbinol*: Diaethylketon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Zink (41); *Methyldipropylcarbinol*: Dipropylketon, CH_3J , Zink (56).

Chloral gibt mit $2\frac{1}{2}$ Mol Zinkmethyl *Dimethylisopropylcarbinol* (26).

Methode von GRIGNARD.

Mit Ketonen reagieren die Magnesiumverbindungen nach dem Schema:



Man muß höhere Temperatur und einen Überschuß an GRIGNARDverbindungen

¹ SAITZEW: Journ. prakt. Chem. (2), 33, 193 (1886); 34, 463 (1886). — SOKOLOW: Journ. prakt. Chem. (2), 39, 430 (1889).

vermeiden, weil sonst leicht Wasserabspaltung eintritt, die zur Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes führt.¹

Als Nebenreaktionen beobachtet man die Verknüpfung RR'' und Reduktionen², die namentlich bei Anwendung von Propyl-, Isopropyl- und IsobutylMgX leicht erfolgen. Die Ketone werden dadurch zu sekundären Alkoholen reduziert.³ Diese Reduktionswirkung kann so vollständig sein, daß überhaupt keine andere Reaktion stattfindet:

Dipropylketon, PropylMgBr gibt *nur Dipropylcarbinol*,⁴ Diisopropylketon, IsopropylMgBr *nur Disisopropylcarbinol*.⁴

Halogenierte Ketone⁵ pflegen allgemein normal zu reagieren und zu halogenierten, tertiären Alkoholen zu führen.⁶

Trimethylcarbinol: Aceton und CH₃MgJ, Ä (6); *1-Chlor-2-methylpropanol-2*: Chloraceton, CH₃MgJ(Br), Ä (6); *1.1-Dichlor-2-methylpropanol-2*: α.α-Dichloraceton, CH₃MgBr, Ä (6); *1.3-Dichlor-2-methylpropanol-2*: α.α'-Dichloraceton, CH₃MgBr, Ä (6); *Amylenhydrat*: Aceton, C₂H₅MgCl(Br, J), Ä (11); *1-Chlor-2-methylbutanol-2*: Chloraceton, C₂H₅MgBr, Ä (11); *1.2-Dichlor-(Dijod)-2-methylbutanol-2*: sym. Dichlor(jod)aceton, C₂H₅MgBr, Ä (11); *Dimethylpropylcarbinol*: Aceton, PropylMgBr, Ä (18); *1-Chlor-2-methylpentanol-2*: Chloraceton, PropylMgBr, Ä (18); *3-Methylpentanol-3*: Methylaethylketon, C₂H₅MgBr, Ä (23); *Dimethylisopropylcarbinol*: Aceton, IsopropylMgBr, Ä (26); *2-Methyl-2-hexanol*: Aceton, ButylMgBr, Ä (28); *Methylaethylpropylcarbinol*: Aethylmethylketon, PropylMgBr, Ä (35); *3-Methylhexanol-3*: Methylaethylketon, AethylMgBr, Ä (37); *2.4-Dimethyl-2-pentanol*: Aceton, IsobutylMgBr, Ä (39); *2.3-Dimethyl-2-pentanol*: Aceton, sek. ButylMgBr, Ä (40); *Triaethylcarbinol*: Diaethylketon, C₂H₅MgBr, Ä (41); *3.4-Dimethyl-3-pentanol*: Methylaethylketon, IsopropylMgBr, Ä (42); *2.2.3-Trimethyl-3-butanol*: Aceton, tert. ButylMgCl, Ä (43); *Dimethylisobutylcarbinol*: Aceton, IsobutylMgBr, Ä oder besser Methylisobutylketon, CH₃MgBr, Ä (44); *Pentamethylaethylalkohol*: Pinakolin, CH₃MgJ, Ä oder Aceton, tert. ButylMgCl(Br), Ä (46); *Dimethylamylcarbinol*: Aceton, 1.5-Dibrompentan, Mg, Ä (48); *3-Methylheptanol-3*: Methylaethylketon, C₄H₉MgBr, Ä (53); *Methylaethylbutylcarbinol*: Methylbutylketon, C₂H₅MgJ, Ä (54); *Diaethylpropylcarbinol*: Diaethylketon, PropylMgJ, Ä (57); *2.3-Dimethylhexanol-3*: 2-Methyl-3-butanon, PropylMgBr, Ä (58); *2.3-Dimethylhexanol-2*: 3-Methylhexanon-2, CH₃MgJ, Ä (59); *2.4-Dimethylhexanol-4*: Methylisobutylketon, C₂H₅MgBr, Ä (61); *2.4-Dimethylhexanol-2*: 4-Methylhexanon-2, CH₃MgJ, Ä (62); *Dimethylisoamylcarbinol*: Aceton, IsoamylMgBr, Ä oder besser 2-Methylhexanon-5, CH₃MgJ, Ä (63); *Methylaethyl-tert.-butylcarbinol*: Pinakolin, C₂H₅MgBr, Ä (16); *2-Methyl-3-ethylpentanol-2*: 3-Aethylpentanon-2, CH₃MgJ, Ä (68); *4-Methyloctanol-4*: Hexanon-2, PropylMgJ, Ä (77); *6-Chlor-3-ethylheptanol-3*: Aethyl-γ-chlorbutylketon, C₂H₅MgBr, Ä (81); *2.4-Dimethylheptanol-4*: 2-Methylpentanon-4,

¹ Auch sollen die Ketone möglichst rein sein. EDGAR, CALINGAERT, MARKER: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1485 (1929). Am besten arbeitet man mit Alkylbromiden. Stets soll das Halogenalkyl im Überschuß vorhanden sein.

² Siehe auch MOUSSERON, GRANGER: Compt. rend. Acad. Sciences **204**, 986 (1937).

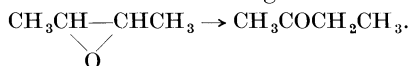
³ SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **141**, 298 (1905). — LEROIDE: Ann. Chim. (9), **16**, 354 (1921). — STAS: Bull. Soc. chim. Belg. **35**, 379 (1926).

⁴ STAS: Bull. Soc. chim. Belg. **34**, 188 (1925).

⁵ HENRY: Bull. Acad. Roy. Belg. **1906**, 523. — FOURNEAU, TIFFENEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **145**, 437 (1907). — D. R. P. 168941 (1906); 169746 (1906). — KYRIAKIDES: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 657 (1914). — WOHLGEMUTH: Ann. Chim. (9), **3**, 141 (1915). — BOOSERÉ: Bull. Soc. chim. Belg. **23**, 26 (1923).

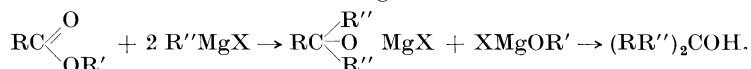
⁶ Eine Ausnahme macht das Dibromisobutyron. UMNOWA: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 1395 (1912); **45**, 881 (1913).

Sym. Dimethylaethylenoxyd lagert sich zunächst in Methylaethylketon um, das dann in normaler Weise weiter reagiert:

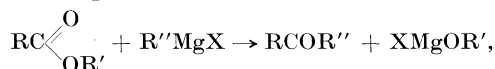


Es entsteht daher mit CH_3MgBr , Ä nicht Methylisopropylcarbinol, sondern *Dimethylaethylcarbinol* (11).¹

Carbonsäureester, mit Ausnahme natürlich der Ameisensäureester, bilden mit 2 Mol GRIGNARDVERBINDUNG tertiäre Alkohole nach dem Schema:²



Dabei sind als Zwischenprodukte Ketone anzunehmen:



deren Isolierung aber nur selten gelingt.³

Auch Halogenfettsäureester zeigen die gleiche Reaktionsfähigkeit.⁴

1-Chlor-2-methylpropanol-2: Chloressigester, CH_3MgBr (J), Ä (6); *1,1-Dichlor-2-methylpropanol-2*: Dichloressigester, CH_3MgBr , Ä (6); *Acetonchloroform*: Trichloressigester, CH_3MgBr , Ä (6).

4-Chlor-2-methylbutanol-2: β -Chlorpropionsäureester, CH_3MgBr , Ä (11).

β -Jodtriaethylcarbinol: β -Jodpropionsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (41); *Chlor-methyl-diaethylcarbinol*: Chloressigester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (22); *Methyl-diaethyl-äthylenchlorhydrin*: α -Chlorpropionsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.⁵

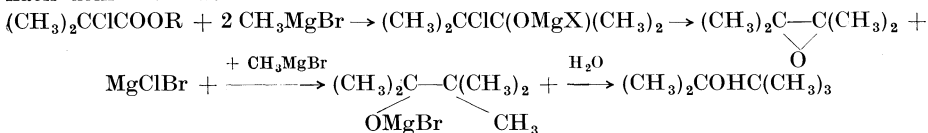
Dimethylpropylcarbinol: Buttersäureester, CH_3MgBr (J), Ä (18); *5-Chlor-2-methylpentanol-2*: γ -Chlorbuttersäureester, CH_3MgBr , Ä (18); *Methyl-diaethylcarbinol*: Acetolacetat, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (22); *3-Methylpentanol-3*: Chloressigester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (23); *Dimethylisopropylcarbinol*: Isobuttersäuremethyl-ester, CH_3MgBr , Ä (26); *Dimethylbutylcarbinol*: Valeriansäureester, CH_3MgBr , Ä (31); *3-Aethyl-3-pentanol*: Propionsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (38); *Triaethylcarbinol*: Propionsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (41); *Dimethylisobutylcarbinol*: Isovaleriansäureester, CH_3MgBr , Ä (44); *Pentamethyläthylalkohol*: α -Chlorisobuttersäureester, CH_3MgBr , Ä (46); *Dimethylamylcarbinol*: Capronsäureester, CH_3MgJ , Ä (48); *Diaethylpropylcarbinol*: Buttersäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (57); *Dimethylhexylcarbinol*: Oenanthensäureester, CH_3MgJ , Ä (76); *Butyl-tert.-butylcarbinol*: Trimethylessigester, ButylMgBr , Ä (79); *Aethyl-di-propylcarbinol*: Propionsäure-

¹ HENRY: Compt. rend. Acad. Sciences **145**, 406 (1907).

² GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 336 (1901). — BÉHAL: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 480 (1901). — MASSON: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 483 (1901). — TISSIER, GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 683 (1901).

³ STADNIKOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 2133 (1914). — BOYD, HATT: Journ. chem. Soc. London **1927**, 898.

⁴ Leicht bewegliches Halogen kann dabei gegen Alkyl ausgetauscht werden. HENRY: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **26**, 84 (1907). α -Chlorisobuttersäureester reagiert nach dem Schema:



und liefert *Pentamethyläthylalkohol* (46). HENRY: Bull. Acad. Roy. Belg. **1907**, 162.

⁵ MOUREU, BARRET: Bull. Soc. chim. France (4), **29**, 993 (1921).

ester, PropylMgBr, Ä (80); 2.6-Dimethylheptanol-2: Isoamylester, CH₃MgJ, Ä (86); 2-Methyl-4-ethylhexanol-4: Isovaleriansäureester, C₂H₅MgJ, Ä (87); 3-Aethyloctanol-3: Capronsäureester, C₂H₅MgJ, Ä (95); 4-Propylheptanol-4: Buttersäureester, PropylMgJ, Ä (100); 2.4.6-Trimethylheptanol-4: Essigester, IsobutylMgBr, Ä (106); Dipropylisobutylcarbinol: Isovaleriansäureester, PropylMgBr, Ä (110); 2-Methylundecanol-2: Caprinsäureester, CH₃MgJ, Ä (115); 2.5.8-Trimethylnonanol-5: Essigsäuremethylester, IsoamylMgBr, Ä (116); 4-Propyl-4-methyloctanol-5: Methylpropylester, PropylMgBr, Ä (117); Dimethyldiisobutylmethylcarbinol: Diisobutylester, CH₃MgJ, Ä (122); Decyldimethylcarbinol: Undecansäuremethylester, CH₃MgJ, Ä (125); 2.8-Dimethyl-5-ethylnonanol-5: Propionsäureester, IsoamylMgBr, Ä (126); 3-Aethylundecanol-3: Pelargonsäureester, C₂H₅MgJ, Ä (127); 2.8-Dimethyl-5-propylnonanol-5: Buttersäureester, IsoamylMgBr, Ä (129); Isobutyldiisobutylcarbinol: Isovaleriansäureester, IsoamylMgBr, Ä (131); 2-Methylheptadecanol-2: Palmitinsäuremethylester, CH₃MgJ, Ä (133); 2-Methylnonadecanol-2: Stearinsäuremethylester, CH₃MgJ, Ä (134); 3-Aethyloctadecanol-3: Palmitinsäureester, C₂H₅MgJ, Ä (135); 3-Aethyleikosanol-3: Stearinsäureester, C₂H₅MgBr, Ä (137); Propylheikosanol-4: Stearinsäuremethylester, PropylMgJ, Ä (138); Dimethylheptadecylcarbinol: Stearinsäureester, CH₃MgJ, Ä (141); 2-Methyltricosanol-2: Behensäureester, CH₃MgJ, Ä (142); 2.3.6-Trimethylheptanol-2: 2-Methylhexancarbonsäure-5-methylester, CH₃MgJ, Ä (102); Diisopropylisobutylcarbinol: Diisopropylketon, IsobutylMgCl, Ä (113); 2-Methyl-5-propyloctanol-5: Butyron, IsoamylMgCl, Ä (120); Diisopropylisoamylcarbinol: Diisopropylketon, IsoamylMgBr, Ä (121); 3-Methyldodecanol-3: Methylonylketon, C₂H₅MgBr, Ä (124); Methylpropylonylcarbinol: Methylonylketon, PropylMgJ, Ä (128).

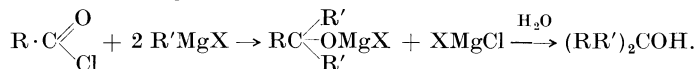
Auch Kohlen sä ure ester reagieren nach MOYER, MARVEL¹ in gleicher Weise.

Triethylcarbinol: Diethylcarbonat, C₂H₅MgBr, Ä (41); Tripropylcarbinol: Diethylcarbonat, PropylMgBr, Ä (108); Tributylcarbinol: Diethylcarbonat, ButylMgX, Ä (122 a); Triamylcarbinol: Diethylcarbonat, AmylMgX, Ä (132 a); Triheptylcarbinol: Diethylcarbonat, HeptylMgX, Ä (140).

Im Chlorkohlensäureester wird zuerst das Chlor ausgetauscht und dann in normaler Reaktion der tertiäre Alkohol gebildet.

Triethylcarbinol: Chlorkohlensäureester, C₂H₅MgBr, Ä (41); Tripropylcarbinol: Chlorkohlensäureester, PropylMgBr, Ä (108).

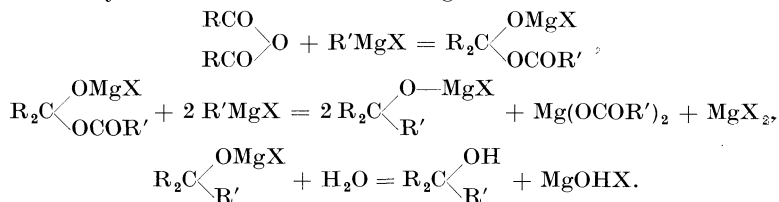
Säurechloride reagieren nach dem Schema:



Trimethylcarbinol: Acetylchlorid, CH₃MgJ, Ä (6).

Es ist notwendig, stark abzukühlen und mit viel Aether zu verdünnen.

Säureanhydride verhalten sich analog:



¹ Org.-Synth. 11, 98 (1931).

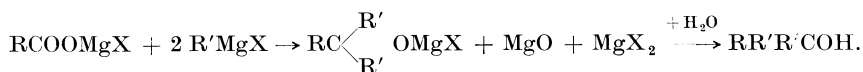
Trimethylcarbinol: Acetanhydrid, CH_3MgJ , Ä (6).

Methylisobutylcarbinol: Acetanhydrid, IsobutylMgJ, Ä (19).

Freie Säuren und Salze erfordern zunächst für die Hydroxylgruppe 1 Mol Reagens:



Dann gelingt auf Zusatz von zwei weiteren Mol GRIGNARDVERBINDUNG die Reaktion wie mit den Estern:



Diaethylisoamylcarbinol,¹ *Isobutyldiisoamylcarbinol* (131), *Dimethylisopropylcarbinol* (26). Mit Kaliumacetat, Ä und $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä entsteht *Methyldiaethylcarbinol* (22).²

Phosgen³ liefert auch meist tertiäre Alkohole. Es werden 3 Mol GRIGNARDREAGENS verbraucht.

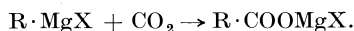
Tripropylcarbinol: Phosgen, PropylMgBr, Ä (108); *Triisoamylcarbinol*: Phosgen, IsoamylMgX, Ä (132a); *Triäthylcarbinol*: Phosgen, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (41); *4-Propylheptanol-4*: Phosgen, PropylMgBr, Ä (100).

Kohlenoxysulfid⁴ und Alkylmagnesiumsulfide geben ebenfalls, mit geringer Ausbeute, tertiäre Alkohole. COS muß dabei im Überschuß angewendet werden. Man zerlegt mit verdünnter Schwefelsäure.

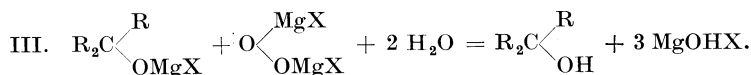
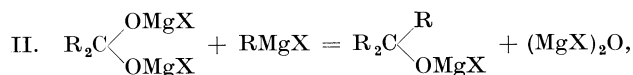
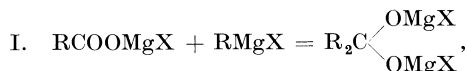
Triäthylcarbinol: $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä + COS (41).

Einwirkung von CO_2 auf Magnesyilverbindungen kann auf folgende Weise zu tertiären Alkoholen führen.⁵

Zunächst addiert sich 1 Mol AlkMgX nach dem Schema:



Dann wirken zwei weitere Mol $\text{R} \cdot \text{MgX}$ nacheinander ein:



Das Einleiten des Kohlendioxyds muß bei tiefer Temperatur geschehen, oder man verwendet festes CO_2 .

Tert. Butylalkohol: CH_3MgJ , Ä, festes CO_2 (6); *2-Methyl-5-äthylheptanol-5*: IsoamylMgBr, Ä und CO_2 0° (104); *Isobutyldiisoamylcarbinol*: IsobutylMgBr, Ä und CO_2 0° (131).

¹ GRIGNARD: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 751 (1904).

² Über die Bildung von Ketonen bei der Einwirkung von 1 Mol GRIGNARD-Verbindung auf trockenes Carbonsäuresalz: SALKIND, BEBURISCHWILI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4500 (1909).

³ GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **136**, 815 (1903).

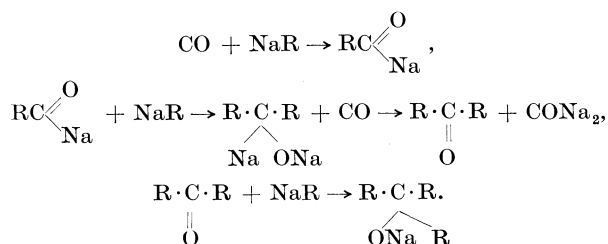
⁴ WEIGERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 1007 (1903).

⁵ GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 152 (1904). — Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 751 (1904).

Über tertiäre Alkohole aus Magnesyalsalzen von Alkylkohlenensäure ROCOOMgX siehe IWANOW: Compt. rend. Acad. Sciences **189**, 930 (1929).

Reaktion von SCHLUBACH.¹

Aus Natriumalkylen und CO können tertiäre Alkohole nach folgendem Schema entstehen:



Triäthylcarbinol: Na-Aethyl, CO.

Synthesen durch Aufspaltung.

1.12-Trimethylcyclopropan wird durch Salpetersäure-Eisessig unter Bildung von *Dimethylisopropylcarbinol* aufgesprengt (**26**).

Acetonchloroform, Acetonbromoform.

Acetonchloroform: CHCl_3 , Aceton, KOH, oder Trichloressigester, CH_3MgBr , Ä (**6**).

Acetonbromoform: CHBr_3 , Aceton, KOH (**6**).

Beschreibung der Synthesen.

1. *Aethylalkohol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Glykolsaures und essigsäures K el. A: gering.²

Nitroaethanol: 200 g Nitromethan, 1 g Paraformaldehyd zum Sieden + 0,1 g K_2CO_3 $\frac{1}{4}$ St. Wb. A: quant.³

2. *Propylalkohol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

1. Trioxymethylen, Zinkaethyl. Mit Wasser zersetzen.⁴

2. Trioxymethylen, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. Zersetzen mit Eis.⁵ Besser mit gasförmigem Formaldehyd.⁶

3. Trimethylen in H_2SO_4 lösen, mit Wasser destillieren.⁷

2-Nitropropanol-1: 60 g 17,5proz. Formalin, 25 g Nitroaethan + fest. K_2CO_3 schütteln.⁸

2-Chlor-2-nitropropanol-1:

1. Chlornitroaethan, 40proz. Formalin, KHCO_3 .⁹

¹ SCHLUBACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1913 (1919). — SCHLUBACH, GOES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 2898 (1922).

² MILLER, HOFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2428 (1895).

³ GORSKI, MAKAROW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **67**, 998 (1934).

⁴ TISCHTSCHENKO: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **19**, 483 (1887).

⁵ GRIGNARD, TISSIER: Compt. rend. Acad. Sciences **134**, 108 (1902).

⁶ ZIEGLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 737 (1921).

⁷ GUSTAVSON: Journ. prakt. Chem. (2), **36**, 301 (1887).

⁸ HENRY: Bull. Acad. Roy. Belg. (3), **33**, 115 (1897).

⁹ HENRY: Bull. Acad. Roy. Belg. (3), **33**, 412 (1897).

2. 28 g Na-Chlornitroethanol, 120 cem Methanol, 36 g CH_3J 2 Stn. Wb.¹
 2-Brom-2-nitropropanol-1: Bromnitroethan, 40proz. Formalin, KHCO_3 .²

3. *Isopropylalkohol* $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$.

1. Acetaldehyd, CH_3MgJ , Ä. Zersetzen mit Eiswasser.³ A: 67%.
2. Glykolydhydrin, Zinkmethyl (Umlagerung!).⁴
3. Ameisensäureester, 2 CH_3MgJ , Ä.⁵
- 1.1-Dichlorpropanol-2: (7,2 g Mg, 25 cem CH_3Br , 90 cem Ä) E. K., + allm. 33,9 g Dichloraldehyd, 70 cem Ä. 12 Stn. stehen. A: 57,4%.⁶
- 1.1.1-Trichlorpropanol-2: 1. Chloral, Zinkmethyl bis mit Luft keine Nebel mehr.⁷
2. Chloral, CH_3MgJ , Ä.⁸
- 1-Nitropropanol-2: Acetaldehyd, Nitromethan, Wasser + wenig festem KHCO_3 .⁹
- 1.1-Dinitropropanol-2: Dinitromethan-K, Acetaldehyd schwach erwärmen. A: fast quant.¹⁰
- 3.3.3-Trichlor-1-nitropropanol-2: 3 Mol Nitromethan, 1 Mol Chloralhydrat, Wasser, wenig K_2CO_3 .¹¹

4. *Butylalkohol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

1. Konz. abs.-alk. Ba-Aethylat Rohr 230—240°. A: gering.¹²
2. Aethylenoxyd, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹³ A: 82%.
3. Trioxymethylen, PropylMgBr, Ä, ZnCl_2 kochen. A: 70%.¹⁴
4. Trioxymethylen, Zinkpropyl.¹⁵
5. Über Mg-Aethyl bei 400—410° 2 Stn. A leiten. A: 18%.¹⁶

5. *Sek. Butylalkohol* $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$.

1. Ameisensäureester, CH_3J , $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Zn. Wb.¹⁷
2. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, Acetaldehyd $\frac{1}{2}$ St. stehen. A: 80%.¹⁸ Oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä, Paraldehyd + etwas Jod.¹⁹ A: 67%.²⁰
3. Acetaldehyd, Zinkaethyl.²¹
4. β -Jodaethylalkohol, Zinkaethyl, Benzol⁴ (Umlagerung!).
5. Methylcyclopropan in H_2SO_4 (2 : 1 Vol.).²²

¹ WILKENDORF, TRÉNEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 307 (1924).

² Siehe Note 9 auf S. 55.

³ GRIGNARD: Ann. Chim. (7), **24**, 464 (1901).

⁴ BUTLEROW, OSSOKIN: Liebigs Ann. **145**, 259 (1868). — CHARON, PAIX-SÉAILLES: Compt. rend. Acad. Sciences **130**, 1408 (1900).

⁵ GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **130**, 1322 (1900).

⁶ WOHL, ROTH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 217 (1907).

⁷ GARZAROLLI-THURNLACKH: Liebigs Ann. **210**, 77 (1881).

⁸ VITORIA: Bull. Acad. Roy. Belg. **1904**, 1087.

⁹ HENRY: Bull. Soc. chim. France (3), **13**, 999 (1895).

¹⁰ DUDEN, PONNDORF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2034 (1905).

¹¹ HENRY: Bull. Soc. chim. France (3), **15**, 1223 (1896).

¹² GUERBET: Compt. rend. Acad. Sciences **133**, 300 (1902).

¹³ GRIGNARD: Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 946 (1903). — HENRY: Compt. rend. Acad. Sciences **145**, 155 (1907).

¹⁴ MALENGREAU: Bull. Acad. Roy. Belg. **1906**, 802. — DUPONT: Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 1523 (1909).

¹⁵ TISCHTSCHENKO: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **19**, 484 (1887).

¹⁶ TERENTIEFF: Bull. Soc. chim. France (4), **35**, 1151 (1924).

¹⁷ SAIKZEW: Liebigs Ann. **175**, 374 (1875).

¹⁸ HENRY: Compt. rend. Acad. Sciences **145**, 499 (1903). — RICHE: Journ. Pharmac. Chim. (6), **29**, 57 (1909). — CLARKE: Journ. Amer. chem. Soc. **30**, 1149 (1908).

¹⁹ ODDO: Gazz. chim. Ital. **41 I**, 286 (1911).

²⁰ WOOD, SCARF: Journ. Soc. chem. Ind. **42**, 13 (1923).

²¹ WAGNER: Liebigs Ann. **181**, 261 (1876).

²² DEMJANOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 23 (1895).

4-Chlorbutanol-2: β -Chlorpropionaldehyd, CH_3MgJ , Ä .¹

1-Chlorbutanol-2-aethylester: Aethyldichloräthyläther, Ä , Zinkaethyl.²

100 g Aethyldichloräthyläther, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä , 0° . A: 70 g.³

Trichlormethyläthylcarbinol: (6 g Mg, 32 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, Ä) + 37 g Chloral, 1 Vol. Ä , $1\frac{1}{2}$ Stn. Wb. A: 14 g.⁴

1-Nitrobutanol-2: 10 g Nitromethan, 10 g Propionaldehyd, 10 g Wasser + einige Stückchen K_2CO_3 .⁵

3-Nitrobutanol-2: Nitroäthan, Acetaldehyd, Wasser + K_2CO_3 .⁵

1.1-Dinitrobutanol-2: Dinitromethan-K, Propionaldehyd, Wasser.⁶

5a. Isobutylalkohol $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$.

β -Nitroisobutylalkohol: 2-Nitropropan, Formaldehyd, wenig KHCO_3 .⁷

6. Tert. Butylalkohol $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$.

1. 3 Mol CH_3MgJ , Ä kühlen, + 1 Mol festes CO_2 1 St. E.K. 1 St. schwach erwärmen. A: 75%.⁸

2. Phosgen oder Acetylchlorid, Zinkmethyl 0° . Mit Wasser zerlegen. A: sehr gut.⁹

3. Acetylchlorid oder Acetanhydrid vorsichtig in CH_3MgJ , viel Ä tropfen E.K.¹⁰

4. Aceton, CH_3MgJ , Ä . A: 70%.¹¹

1-Chlor-2-methylpropanol-2: Methylmagnesiumbromid (J), Ä , Chloroessigester oder Chloraceton.¹²

1.1-Dichlor-2-methylpropanol-2: Dichloroessigester oder α,α -Dichloraceton, $\text{CH}_3\cdot\text{MgBr}$, Ä .¹³

1.3-Dichlor-2-methylpropanol-2: α,α' -Dichloraceton, CH_3MgBr , Ä .¹³

Acetonchloroform: 1. $\text{CCl}_3\text{COH}(\text{CH}_3)_2$, CHCl_3 , Aceton (1:1) 30° auf gepulvertes KOH tropfen. 1 St. 50° , 1 St. 60° ,¹⁴ oder 5 g Aceton, 100 g CHCl_3 E.K. in 2 Stn. + 33 g KOH, schütteln, 48 Stn. 0° .¹⁵

2. Trichloroessigester, CH_3MgBr , Ä .¹⁶

Acetonbromoform: Aceton, CHBr_3 festes Ätzkali.¹⁷

7. Amylalkohol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

1. Butylmagnesiumbromid, Ä , + Trioxymethylen 24 Stn. kochen. Vorteilhafter mit gasförmigem Formaldehyd.¹⁸

2. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä , + Trimethylenoxyd. Ä abdest., Wb., mit Wasser zersetzen. A: 30%.¹⁹

¹ FOURNEAU, RAMART-LUCAS: Bull. Soc. chim. France (4), **25**, 367 (1919).

² LIEBEN, BAUER: Liebigs Ann. **123**, 132 (1862); **146**, 188 (1868). — BOOKMAN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2111 (1895).

³ HOUBEN, FÜHRER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4994 (1907).

⁴ HOWARD: Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 774 (1926).

⁵ HENRY: Bull. Soc. chim. France (3), **15**, 1223 (1896).

⁶ DUDEN, PONNDORF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2035 (1905).

⁷ HENRY: Bull. Soc. chim. France (3), **13**, 1002 (1895).

⁸ FERRARIO, FAGETTI: Gazz. chim. Ital. **38 II**, 632 (1908).

⁹ BUTLEROW: Jahresber. Chem. **1864**, 496. — Liebigs Ann. **144**, 1 (1867).

¹⁰ TISSIER, GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 683 (1901).

¹¹ GRIGNARD: Ann. Univ. Lyon I, **6**, 53 (1901).

¹² TIFFENEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **134**, 775 (1902). — HENRY: Compt. rend. Acad. Sciences **142**, 131, 494 (1906). — Rec. Trav. chim. Pays-Bas **26**, 149 (1907).

¹³ HENRY: Compt. rend. Acad. Sciences **142**, 131 (1906).

¹⁴ GUÉDRAS: Compt. rend. Acad. Sciences **133**, 1011 (1901). — WILLGERODT, GENIESER: Journ. prakt. Chem. (2), **37**, 362 (1888).

¹⁵ SAH, LEI, MA: Sc. rep. Tsing Hua Univ., Serie A **1**, 209 (1932).

¹⁶ HENRY: Compt. rend. Acad. Sciences **142**, 131 (1906).

¹⁷ ALDRICH: Journ. Amer. chem. Soc. **33**, 387 (1911).

¹⁸ FOURNIER: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 623 (1906). — GRÜTTNER, KRAUSE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 2674 (1916).

¹⁹ BERMEJO, ARANDA: Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **27**, 798 (1929).

8. *Sek. Amylalkohol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$.

1. Acetaldehyd, PropylMgBr, Ä, kühlen, rühren. A: 70%.¹
2. Zinkpropyl, Acetylchlorid.²
3. Propylenoxyd, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, kühlen, 10 T stehen. A: 60%.³
4. Methylcyclopropylketon, Na, feucht. Ä.⁴

3.3.4-*Trichlorpentanol-2*: Butyrchloral, Ä in Zinkmethyl tropfen, mehrere Tage stehen.⁵

Trichlormethyl-propylcarbinol: (6 g Mg, 34 g Propylbromid, Ä) + 37 g Chloral, 1 Vol. Ä. $\text{P}^{1/2}$ Stn. Wb. A: II g.⁶

3-*Nitropentanol-2*: Nitropropan, Acetaldehyd, etwas Wasser, festes K_2CO_3 .⁷

1.1-*Dinitropentanol-2*: Üb. Butyraldehyd, Wasser, Dinitromethan-K.⁸

9. *Diaethylcarbinol* $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHOH}$.

1. Ameisensäureester, 4 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, gekörntes Zink und etwas Zn-Na Wb., bis zum Erstarren. Mit Wasser zerlegen. A: 24%.⁹

2. Ameisensäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: 73%.¹⁰

3. Aethylcyclopropan, 80proz. H_2SO_4 .¹¹

1-*Chlorpentanol-3*: $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, β -Chlorpropionaldehyd.¹²

2-*Nitropentanol-3*: Propionaldehyd, Nitroäthan, etwas Wasser, festes KHCO_3 .¹³

10. *Sek. Butylcarbinol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$.

1. *Sek.* Butylbromid, Ä, etwas CS_2 (zur Mäßigung der Reaktion) + Trioxy-methylen 24 Stn. kochen. A: 73%.¹⁴

2. 27 g Mg, 150 g *sek.* Butylbromid, Ä, rühren, kühlen; 38 g Formaldehyd einleiten. A: 67%.¹⁵

10a. *Methylpropylcarbinol* $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Propylenoxyd, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹⁶

11. *Amylenhydrat* $(\text{CH}_3)_2\text{COHC}_2\text{H}_5$.

1. Propionylchlorid, 2 Mol Zinkmethyl stehen. Mit Wasser kochen.¹⁷

2. Butylenoxyd, CH_3MgBr , Ä. A: sehr gut.¹⁸

¹ PICKARD, KENYON: Journ. chem. Soc. London **99**, 56 (1911). — WOOD, SCARF: Journ. Soc. chem. Ind. **42**, 13 (1923).

² MARKOWNIKOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **15**, 407 (1883). — WAGNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **16**, 333 (1884).

³ HENRY: Compt. rend. Acad. Sciences **145**, 454 (1907).

⁴ MARSHALL, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **59**, 874 (1892). — MICHIELS: Bull. Acad. Roy. Belg. **1912**, 10.

⁵ GARZAROLLI-THURNLACKH: Liebigs Ann. **223**, 149 (1884).

⁶ HOWARD: Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 774 (1926).

⁷ HENRY: Bull. Acad. Roy. Belg. (3), **33**, 412 (1897). — PAUWELS: Bull. Acad. Roy. Belg. (3), **34**, 645 (1898).

⁸ DUDEN, PONNDORF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2035 (1905).

⁹ WAGNER, SAITZEW: Liebigs Ann. **165**, 364 (1875).

¹⁰ GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 336 (1901).

¹¹ ROSANOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **48**, 180 (1916).

¹² FOURNEAU, RAMART-LUCAS: Bull. Soc. chim. France (4), **25**, 366 (1919).

¹³ HENRY: Bull. Acad. Roy. Belg. (3), **33**, 412 (1897).

¹⁴ FREUNDLER: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 110 (1906). — VORLÄNDER, JANECKE: Ztschr. physikal. Chem. **85**, 693 (1913).

¹⁵ WOOD, SCARF: Journ. Soc. chem. Ind. **42**, 13 (1923).

¹⁶ HENRY: Compt. rend. Acad. Sciences **145**, 453 (1907).

¹⁷ POPOW: Liebigs Ann. **145**, 292 (1868). — ERMOLAJEW: Ztschr. Chem. **1871**, 275. — WISCHNEGRADSKI: Liebigs Ann. **190**, 336 (1878).

¹⁸ HENRY: Compt. rend. Acad. Sciences **145**, 407 (1907).

3. Aceton, $C_2H_5MgCl(Br, J)$, \ddot{A} . Aceton langsam unter Schütteln und guter Kühlung zugeben. A: über 70%.¹

1-Chlor-2-methylbutanol-2: C_2H_5MgBr, \ddot{A} , Chloraceton. A: 72%.²

4-Chlor-2-methylbutanol-2: CH_3MgBr, \ddot{A} , β -Chlorpropionsäureester.³

1,2-Dichlor-(jod)-2-methylbutanol-2: sym. Dichlor(jod)aceton, C_2H_5MgBr, \ddot{A} .^{3, 4}

12. Methylisopropylcarbinol $CH_3CHOHCH(CH_3)_2$.

1. 146 g Mg, 250 ccm \ddot{A} + 600 g Isopropylbromid, 300 ccm \ddot{A} in $3\frac{1}{2}$ —4 Stn., 40 Min. Wb. Auf -5° + 200 g Acetaldehyd, 250 ccm \ddot{A} in 1 St. A: 54%.^{5, 6}

2. Isobutyraldehyd, CH_3MgBr, \ddot{A} .^{6, 7}

3. Chlor(Brom)acetylchlorid(bromid), Zinkmethyl + 10% CH_3J , 2 Mon. stehen. A: 92%.⁸

4. Chloracetylchlorid, 3 Mol CH_3MgBr, \ddot{A} , 4 Stn. kochen. A: gut.⁷

5. Chloraceton, 2 Mol CH_3MgBr (besser als J!), \ddot{A} .^{2, 7}

6. Isobutylenoxyd, CH_3MgBr, \ddot{A} . A: 80%.⁷

12a. Prim. Isoamylalkohol $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$.

Isobutylmagnesiumchlorid, \ddot{A} , Trioxymethylen, mehrere Stunden kochen. A: 50%.⁹
Besser mit gasförmigem Formaldehyd.¹⁰

3-Nitro-2-methylbutanol-4: 1-Nitro-2-methylpropan, 40proz. Formalin, trockenes K_2CO_3 .¹¹

3-Chlor-3-nitro-2-methylbutanol-4: Formaldehyd, Chlornitroisobutan, K_2CO_3 .¹¹

13. Tert. Butylcarbinol $(CH_3)_3CCH_2OH$.

1. Methylformiat, tert. Butylmagnesiumchlorid, \ddot{A} , -10 bis -15° . A: 4%.¹²

2. Tert. Butylmagnesiumbromid (besser als J), \ddot{A} , Trioxymethylen 1 Woche bei höchstens 15° . A: 4%.¹³ Oder mit tert. Butylmagnesiumchlorid, \ddot{A} .¹⁴

14. Hexylalkohol $CH_3[CH_2]_4CH_2OH$.

1. (4,3 g Mg, 24 g Propylbromid, \ddot{A}) + allm. 10 g Trimethylenoxyd, 25 ccm \ddot{A} . 1 St. kochen, + 100 ccm Bzl bis 70° abdest., 4 Stn. kochen, mit Wasser zersetzen. A: 10 ccm.¹⁵

2. (150 g Mg, J, 822 g Butylbromid, 2 l \ddot{A}), 278 g Aethylenoxyd in 4—6 Stn. E. K. 1 St. Wb. A: 62%.¹⁶

3. Über Mg-Propylat 400 — 410° 2 Stn. Propylalkohol leiten. A: 30%.¹⁷

¹ KYRIAKIDES: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 660 (1914). — HARRIES: Liebigs Ann. **383**, 175 (1911). — ODDO: Gazz. chim. Ital. **41 I**, 288 (1911).

² TIFFENEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **134**, 775 (1906). — FOURNEAU, TIF-FENEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **145**, 437 (1907).

³ HENRY: Compt. rend. Acad. Sciences **142**, 133 (1906).

⁴ D. R. P. 168941 (1906).

⁵ Org.-Synth. **12**, 48 (1932).

⁶ PICKARD, KENYON: Journ. chem. Soc. London **101**, 628 (1912).

⁷ HENRY: Compt. rend. Acad. Sciences **145**, 21 (1907).

⁸ WINOGRADOW: Liebigs Ann. **191**, 125 (1878). — BOGOMOLETZ: Liebigs Ann. **209**, 86 (1881).

⁹ LOCQUIN: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 599 (1904). — RAINER: Monatsh. Chem. **25**, 1037 (1904).

¹⁰ TIMMERMANS, HENNAUT-ROLAND: Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **27**, 460 (1929).

¹¹ SHAW: Bull. Acad. Roy. Belg. (3), **34**, 1019 (1897).

¹² BOUVEAULT: Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 1108 (1904).

¹³ SAMEC: Liebigs Ann. **351**, 258 (1907).

¹⁴ COURTOT: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 985 (1906).

¹⁵ DERICK, BISSEL: Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 2484 (1916).

¹⁶ Org.-Synth. I, 299 (1932).

¹⁷ TERENTIEFF: Bull. Soc. chim. France (4), **35**, 1151 (1924).

15. *Methylbutylcarbinol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$.

Acetaldehyd (mit *Hydrochinon stabilisiert*), ButylMgBr (besser als J), Ä + etwas *Methylal*. A: 54%.¹

16. *Aethylpropylcarbinol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$.

2 Mol Propionaldehyd, 2½ Mol PropylMgCl, Ä. A: 62 g.²

1-Chlorhexanol-3: PropylMgBr, Ä, + β -Chlorpropionaldehyd, E.K. A: gut.³

17. β -*Methyl- β -propylaethylalkohol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$.

1. 15 g Propylalkohol, 1 g Na 12 Stn. 220—230°. Druck ablassen, noch 12 Stn. erhitzen.⁴

2. 2-Chlorpentan, Mg, Trioxymethylen. A: 51%.⁵

3. (48 g Mg, 302 g sek. Amylbromid, Ä) rühren, kühlen. 65 g Formaldehyd einleiten. A: 53%.⁶

18. *Dimethylpropylcarbinol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.

1. 5,8 g Aceton, 14,7 g PropylMgBr (weniger gut J), 1 Vol. Ä 24 Stn. stehen. A: 50%.⁷

2. Butyrylchlorid langsam unt. Kühlen in 2 Mol Zinkmethyl, 2 T 0°, dann 20°.⁸

3. Buttersäureester, CH_3MgBr (J), Ä.⁹

1-Chlor-2-methylpentanol-2: PropylMgBr, Ä, Chloraceton.¹⁰

5-Chlor-2-methylpentanol-2: γ -Chlorbuttersäureester, CH_3MgBr , Ä.¹¹

19. *Methylisobutylcarbinol* $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

1. Acetaldehyd, IsobutylMgBr, Ä.^{12, 13}

2. Isobutyljodid, Acetanhydrid, Mg oder Zn.¹⁴

3. Isopropylalkohol, KOH (1:1) 16 Stn. 200—205°. Aus 230 g Isopropylalkohol 16 g. Oder mit Na-Isopropylat.¹⁵

4. 5 g Isovaleraldehyd, 6 g Zinkmethyl mehrere Tage stehen.¹⁶

3-Nitro-2-methylpentanol-4: Acetaldehyd, Wasser, Nitroisobutan, festes K_2CO_3 .¹⁷

5-Nitro-2-methylpentanol-4: Nitromethan, Isovaleraldehyd, 30proz. KOH.¹⁸

¹ PICKARD, KENYON: Journ. chem. Soc. London **99**, 58 (1911). — RISSEGHEM: Bull. Soc. chim. Belg. **35**, 328 (1926).

² PICKARD, KENYON: Journ. chem. Soc. London **103**, 1942 (1913).

³ FOURNEAU, RAMART-LUCAS: Bull. Soc. chim. France (4), **25**, 367 (1919).

⁴ GUERBET: Compt. rend. Acad. Sciences **133**, 1221 (1901).

⁵ PRZEWALSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **41**, 464 (1909).

⁶ WOOD, SCARF: Journ. Soc. chem. Ind. **42**, 13 (1923).

⁷ SCHREINER: Journ. prakt. Chem. (2), **82**, 292 (1910). — LEBEDEV, MERESCHKOWSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1249 (1913). — DESCHAMPS: Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 2670 (1920).

⁸ BUTLEROW: Ztschr. Chem. **1865**, 617. — IPATIEW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **27**, 367 (1905).

⁹ MASSON: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 484 (1901). — HENRY: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **26**, 94 (1907).

¹⁰ D. R. P. 169746 (1906). — FOURNEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 767 (1904).

¹¹ HENRY: Compt. rend. Acad. Sciences **142**, 133 (1906); **143**, 1223 (1906).

¹² PICKARD, KENYON: Journ. chem. Soc. London **99**, 56 (1911).

¹³ GORSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 1356 (1910).

¹⁴ WANIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **43**, 352 (1911).

¹⁵ GUERBET: Bull. Soc. chim. France (4), **11**, 279 (1912). — Compt. rend. Acad. Sciences **149**, 130 (1909).

¹⁶ RUWSCHINOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **19**, 205 (1887).

¹⁷ SHAW: Bull. Acad. Roy. Belg. (3), **34**, 1019 (1897).

¹⁸ BOUVEAULT, WAHL: Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 644 (1903).

20. Aethylisopropylcarbinol $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOHCH}_2\text{CH}_3$.

1. Isobutyrylchlorid, 2 Mol Zinkaethyl 3 T 0°, $\frac{1}{2}$ Jahr stehen.¹
2. Isobutyraldehyd, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: 27%.²

21. Isoamylcarbinol $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

IsoamylMgBr, Ä + Trioxymethylen (+ etwas ZnCl_2 zur Erleichterung der Depolymerisation).³

4-Nitro-2-methylpentanol-5: δ -Nitro- β -methylbutan, 40proz. Formalin, etwas KOH.⁴

22. Methyl diaethylcarbinol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{CH}_3$.

1. Acetylchlorid, Zinkaethyl.⁵
 2. K-Acetat, Ä + $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä.⁶
 3. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, Essigester.⁷
 4. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, Acetolacetat.⁸
 5. Diaethylketon, 3 Mol CH_3J , Zink, CO_2 -Strom 0°, 3 T stehen, 5 T Wb. A: 34%.⁹
- Chlormethyl diaethylcarbinol*: Chloressigester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹⁰

23. 3-Methylpentanol-3.

Methyläthylketon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: 65%.¹¹

2-Chlor-3-methylpentanol-3: 3-Chlorbutanon-2, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹²

3-Chlor-3-methylpentanol-3: Chloressigester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä oder mit 1-Chlorbutanon-2.^{12, 13}

24. Tert. Amylcarbinol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$.

1. Tert. AmylMgBr(Cl), Ä und Ameisensäureester.¹⁴
2. Tert. AmylMgCl, Ä. Formaldehyd einleiten.¹⁵

25. Pinakolinalkohol $\text{CH}_3\text{CHOHC}(\text{CH}_3)_3$.

Acetaldehyd, tert. ButylMgBr, Ä.¹⁶

26. Dimethylisopropylcarbinol $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.

1. Chloral, $2\frac{1}{2}$ Mol Zinkmethyl.¹⁷
2. Zinkmethyl und Dichloracetylchlorid,¹⁸ α -Brompropionylbromid¹⁹ oder Isobutyrylchlorid.²⁰

¹ GRIGOROWITSCH, PAWLOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **23**, 164 (1891).

² PICKARD, KENYON: Journ. chem. Soc. London **101**, 628 (1912).

³ GRIGNARD, TISSIER: Compt. rend. Acad. Sciences **134**, 108 (1902). — FOURNIER: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 624 (1906). — BUELENS: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **28**, 119 (1909). ⁴ MOUSSET: Bull. Acad. Roy. Belg. **1901**, 622.

⁵ BUTLEROW: Ztschr. Chem. **1865**, 615. ⁶ D. R. P. 166 899 (1906).

⁷ HENRY: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **26**, 94 (1907).

⁸ KLING: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 17 (1904).

⁹ REFORMATSKI: Journ. prakt. Chem. (2), **36**, 340 (1887).

¹⁰ SÜSSKIND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 225 (1906).

¹¹ PARISELLE, SIMON, Compt. rend. Acad. Sciences **173**, 86 (1921).

¹² FOURNEAU, TIFFENEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **145**, 438 (1907).

¹³ SÜSSKIND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 225 (1906). — DALEBROUX, WUYTS: Bull. Soc. chim. Belg. **20**, 156 (1906).

¹⁴ FAWORSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **50**, 43, 56 (1918).

¹⁵ CONANT: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1246 (1929).

¹⁶ DELACRE: Bull. Acad. Roy. Belg. **1906**, 7.

¹⁷ RIZZA: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **14**, 99 (1882).

¹⁸ BOGOMOLETZ: Liebigs Ann. **209**, 82 (1881).

¹⁹ KASCHIRSKY: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **13**, 82 (1881).

²⁰ PRIANISCHNIKOW: Ztschr. Chem. **1871**, 275.

3. Aceton, IsopropylMgBr, Ä. A: 38%.¹
4. $(\text{CH}_3)_2\text{CClCHOHCH}_3$, CH_3MgBr , Ä.²
5. Trimethyläthylenoxyd, CH_3MgBr , Ä.³
6. Isobuttersäure(methylester), üb. CH_3MgBr , Ä.⁴
7. 50 g Methylisopropylketon, CH_3MgJ , Ä. A: 30 g.⁵
8. 10 g 1.1.2-Trimethylcyclopropan mit 150 g eines Gemisches von 1 Vol. HNO_3 (1,4) und 2 Vol. Eg 4 Stn. 50°. ⁶

27. *Methylamylcarbinol* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{CHOHCH}_3$.
AmylMgBr, Ä + kl. Üb. Acetaldehyd, Ä. A: 75%.⁷

28. *2-Methyl-2-hexanol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_3$.
(6,5 Mol Mg, 6,5 Mol Butylbromid, 2500 ccm Ä) rühren + allm. 6 Mol reines Aceton, 1 Vol. Ä 12 Stn. stehen. A: 92%.⁸

29. *Dipropylcarbinol* $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CHOH}$.
1. Butyrylchlorid, Zinkpropyl.⁹
2. 50 g Butyron, 220 g Propyljodid, üb. Zink mehrere Tage stehen. A: 78 g.¹⁰
3. Ameisensäureester, PropylMgBr, Ä.¹¹

30. *α-Oxy-β-methylhexan* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$.
237 g 2-Chlorhexan, Mg, 63 g Trioxymethylen. A: 126 g.¹²

31. *Dimethylbutylcarbinol* $(\text{CH}_3)_2\text{COH}[\text{CH}_2]_3\text{CH}_3$.
Valeriansäureester, CH_3MgBr , Ä. A: gut.⁷

32. *Propylisopropylcarbinol* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Isobutyraldehyd, PropylMgBr, Ä.¹³

33. *Aethylisobutylcarbinol* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$.
Isovaleraldehyd, Zinkaethyl.¹⁴

34. *Methylisoamylcarbinol* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$.
1. Acetaldehyd, Zinkamyl.¹⁵
2. Acetaldehyddiaethylacetal, IsoamylMgBr, Ä 16 Stn. 100°. A: 26,9%.¹⁶

35. *Methyläthylpropylcarbinol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{CH}_3$.
1. Butyrylchlorid, Zinkmethyl, Zinkaethyl.¹⁷
2. 85 g Äethylpropylketon, 300 g CH_3J , Zink, 11 T stehen, 3 T Wb. A: 35 g.¹⁸
3. PropylMgBr, Ä, Methyläthylketon.¹⁹

¹ DELACRE: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 812 (1906).

² HENRY: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **26**, 430 (1907).

³ HENRY: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **26**, 420 (1907).

⁴ HENRY: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **25**, 147 (1906). — D. R. P. 166 898 (1906).

⁵ LINDNER: Monatsh. Chem. **32**, 420 (1911).

⁶ KISHNER, CHONIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1770 (1913).

⁷ HENRY, DE WAEL: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **28**, 446 (1909).

⁸ EDGAR, CALINGAERT, MARKER: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1485 (1929).

⁹ SCHTSCHERBAKOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **13**, 345 (1881). — BOGOMOLETZ: Liebigs Ann. **209**, 92 (1884).

¹⁰ USLINOFF, SAITZEW: Journ. prakt. Chem. (2), **34**, 469 (1886).

¹¹ KARVONEN: Suomen Kemistilehti **3**, 101 (1930).

¹² ZELINSKY, PRZEWAŁSKY: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **40**, 1105 (1908).

¹³ HENRY: Compt. rend. Acad. Sciences **143**, 103 (1906). — MUSET: Bull. Acad. Roy. Belg. **1906**, 775. ¹⁴ WAGNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **16**, 287 (1884).

¹⁵ SOKOLOV: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **19**, 199 (1887).

¹⁶ SPÄTH: Monatsh. Chem. **35**, 331 (1914).

¹⁷ PAWŁOW: Liebigs Ann. **188**, 122 (1877).

¹⁸ SOKOLOFF: Journ. prakt. Chem. (2), **39**, 430 (1889).

¹⁹ HALSE: Journ. prakt. Chem. (2), **89**, 452 (1914).

36. *3-Methylhexanol-4* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$.
Diaethylacetaldehyd, CH_3MgJ , Ä.¹
- 36a. *Isoheptylalkohol* $(\text{CH}_3)_2[\text{CH}_2]_4\text{CH}_2\text{OH}$.
Aethylenoxyd, IsoamylMgBr, Ä. Ä abdest., Wb. Mit Wasser zersetzen.²
37. *3-Methylhexanol-3* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Propylbromid, Mg, Ä, Methylaethylketon. A: 64%.³
38. *3-Aethyl-3-pentanol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OHCH}_2\text{CH}_3$.
Aethylbromid, Mg, Ä + $\frac{1}{2}$ Mol Propionsäureester, Ä. A: 83%.³
39. *2.4-Dimethyl-2-pentanol* $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
Kl. Üb. (Isobutylbromid, Mg, Ä) + Aceton, Ä. A: 54%.³
40. *2.3-Dimethyl-2-pentanol* $\text{CH}_3\text{CO}_4(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Sek. Butylbromid, Mg, Ä, Aceton. A: 35%.³
41. *Triaethylcarbinol* $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{COH}$.
1. 93 g Propionylchlorid langsam unter Kühlung in 250 g Zinkaethyl, 12 Stn. stehen.⁴
2. 40 g Diaethylketon, 220 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, üb. Zink mehrere Tage stehen. A: 30%.⁵
3. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä + üb. Kohlenoxysulfid. Mit verd. H_2SO_4 zerlegen. A: gering.⁶
4. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, Diaethylketon. A: über 60%.⁷
5. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, Propionsäureester.⁸
6. 3 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, 1 Mol COCl_2 . A: 50%.⁹
7. (5 ccm $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, 107 g Mg, 800 ccm Ä) + 480 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, 1 l Ä in 2 Stn., 15 Min. rühren + 159 g Chlorkohlensäureester in 3 Stn., rühren, 1 St. Wb. A: 88%.¹⁰
8. 35 g Na, 150 ccm Ä, 330 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ mit CO 12 T schütteln. Auch mit Na-Aethyl.¹¹
9. Diaethylcarbonat, AethylMgBr, Ä. A: 88%.¹²
 β -Jodtriaethylcarbinol: β -Jodpropionsäureester, AethylMgBr, Ä.¹³
42. *3.4-Dimethyl-3-pentanol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}(\text{CH}_3)_2$.
Methylaethylketon, IsopropylMgBr, Ä.¹⁴
43. *2.2.3-Trimethyl-3-butanol* $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_3$.
Üb. (tert. Butylchlorid, Mg, Ä) + Aceton. A: 28%.³
44. *Dimethylisobutylcarbinol* $(\text{CH}_3)_2\text{COHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
1. IsobutylMgBr, Ä, Aceton. A: 53%.¹⁵

¹ TIFFENEAU: Beil. I, Erg.-Bd., 207 (1928).

² GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **136**, 1260 (1903).

³ EDGAR, CALINGAERT, MARKER: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1485 (1929).

⁴ IPATIEW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **27**, 373 (1895). — NAHAPETIAN: Ztschr. Chem. **1871**, 274.

⁵ BARATAJEW, SAITZEW: Journ. prakt. Chem. (2), **34**, 463 (1886).

⁶ WEIGERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 1009 (1903).

⁷ DAVIES, KIPPING: Journ. chem. Soc. London **99**, 298 (1911).

⁸ SCHREINER: Journ. prakt. Chem. (2), **82**, 295 (1911). — BÖESEKEN, WILDSCHUT: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **51**, 168 (1932).

⁹ GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **136**, 816 (1903).

¹⁰ MAZUREWITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 1584 (1911). — Org.-Synth. **11**, 98 (1931).

¹¹ SCHLUBACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1913 (1919). — SCHLUBACH, GOES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 2898 (1922).

¹² Org.-Synth. **11**, 98 (1931).

¹³ DALEBROUX, WUYTS: Bull. Soc. chim. Belg. **20**, 156 (1906).

¹⁴ PARISELLE, SIMON: Compt. rend. Acad. Sciences **173**, 86 (1921).

¹⁵ KONOWALOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 910 (1905). — CHAVANNE, DE GRAEF: Bull. Soc. chim. Belg. **33**, 366 (1924).

2. Isovaleriansäureester, 2 Mol CH_3MgBr , Ä. A: 86%. Jodid A: 80%.^{1, 2}
3. Isovalerylchlorid, Zinkmethyl.³
4. Methylisobutylketon, 1,15 Mol CH_3MgBr , Ä. A: 94%.²

45. *Aethyl-tert.-butylcarbinol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHC}(\text{CH}_3)_3$.

Propionaldehyd, tert. ButylMgCl, Ä.⁴

46. *Pentamethylaethylalkohol* $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.

1. CH_3MgJ , Ä, Pinakolin. A: quant. Mit Trimethylessigester. A: 70%.^{5, 6}
2. Trichloracetylchlorid, 5 Mol Zinkmethyl.⁷
3. CH_3MgBr , Ä, α -Chlorisobuttersäureester.⁸
4. Trimethylacetylchlorid, 2 Mol *Zinkmethyl*, Na 3 T stehen, mehrere Stunden Rohr 60—65°. ⁹
5. α -Bromisobuttersäurebromid, Zinkmethyl.¹⁰
6. Tert. ButylMgCl(Br), Ä, Aceton.¹¹
7. Tetramethylaethylenoxyd (oder das entsprechende Chlorhydrin), CH_3MgBr , Ä.¹²

47. *Aethylamylcarbinol* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$.

Capronaldehyd, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$.¹³

48. *Dimethylamylcarbinol* $(\text{CH}_3)_2\text{COHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

1. Capronsäureester, CH_3MgJ , Ä.^{14, 15}
2. (1.5-Dibrompentan, Mg, Ä) + Aceton.¹⁶

49. *Isopropylbutylcarbinol* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

ButylMgBr, Ä, Isobutyraldehyd.^{15, 17}

50. *Propylisobutylcarbinol* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

PropylMgBr, Ä, Isovaleraldehyd.^{15, 17}

51. *Aethylisoamylcarbinol* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$.

IsoamylMgBr, Ä, Propionaldehyd.^{17, 18}

52. *2-Methylheptanol-6* $\text{CH}_3\text{CHOH}[\text{CH}_2]_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

1. 12 ccm Isopropylalkohol, 14 ccm Isoamylalkohol, 2 g Na 24 Stn. Rohr 220 bis 230°. ¹⁹
2. IsohexylMgBr, Ä, Acetaldehyd.^{17, 18}

¹ CHONIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 521 (1905); **41**, 327 (1909).

² DE GRAEF: Bull. Soc. chim. Belg. **40**, 315 (1931).

³ PAWLOW: Liebigs Ann. **173**, 192 (1874).

⁴ FAWORSKI, ASCHMANIN: Journ. prakt. Chem. (2), **88**, 675 (1913).

⁵ FAWORSKI, OEEL: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **50**, 67 (1918). — HENRY: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **26**, 436 (1907).

⁶ TOLSTOPJATOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **62**, 1813 (1930).

⁷ BOGOMOLEZ: Liebigs Ann. **209**, 78 (1881).

⁸ HENRY: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **26**, 84 (1907).

⁹ BUTLEROW: Liebigs Ann. **177**, 178 (1875).

¹⁰ KASHIRSKY: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **13**, 86 (1881).

¹¹ HENRY: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **26**, 108 (1907).

¹² HENRY: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **26**, 436 (1907).

¹³ Ber. Schimmel 1913.

¹⁴ MASSON: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 483 (1901).

¹⁵ MUSET: Bull. Acad. Roy. Belg. **1906**, 775.

¹⁶ BRAUN, SOBECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1927 (1911).

¹⁷ HENRY: Compt. rend. Acad. Sciences **143**, 102 (1907).

¹⁸ BUELENS: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **28**, 114 (1909).

¹⁹ GUERRET: Compt. rend. Acad. Sciences **154**, 1357 (1912).

53. *3-Methylheptanol-3* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Methylaethylketon, $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$, Ä.¹
54. *Methylaethylbutylcarbinol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä, Methylbutylketon. A: fast quant.²
55. *Sek. Dibutylalkohol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$.
20 g sek. Butylalkohol, 1,5 g Na 24 Stn. 200—220° oder mit gleichem Gewicht KOH 16 Stn. 220—230°.³
56. *Methyldipropylcarbinol* $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
1. 70 g Dipropylketon, 262 g CH_3J , üb. Zink mehrere Tage stehen. A: 30%.⁴
2. Benzhydriylacetat, PropylMgJ, Ä. A: 40%.⁵
3. PropylMgBr, Ä, Essigester.⁶
57. *Diaethylpropylcarbinol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$.
1. Buttersäureester in $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä eintropfen, 4—5 Stn. Wb., 12 Stn. stehen. A: 85%.⁷
2. Butyrylchlorid, Zinkaethyl.⁸
3. 70 g Aethylpropylketon, 300 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Zink. 14 T stehen, 3 T Wb. A: 40 g.⁹
4. 43 g Diaethylketon, 2 Vol. Ä auf (90 g Propyljodid, 90 g Ä, 12 g Mg) $\frac{1}{2}$ St. stehen. A: 50 g.¹⁰
58. *2.3-Dimethylhexanol-3* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
(21 g Propylbromid, 4 g Mg, 20 g Ä) kühlen + allm. 15 g 2-Methyl-3-butanon, 15 g Ä $\frac{1}{2}$ St. stehen. A: 10 g.¹¹
59. *2.3-Dimethylhexanol-2* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
57 g 3-Methylhexanon-2, 1 Vol. Ä + (12 g Mg, 80 g CH_3J , 80 g Ä) 1 St. stehen. A: 54 g.¹¹
60. *3-Aethylhexanol-4* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.
Bromacetyl bromid, 3 Mol Zinkaethyl. A: gering.¹²
61. *2.4-Dimethylhexanol-4* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{CH}_3$.
Methylisobutylketon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: 77%.¹³
62. *2.4-Dimethylhexanol-2* $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$.
4-Methylhexanon-2, Ä, CH_3MgJ . A: 90%.¹⁹
63. *Dimethylisoamylcarbinol* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
1. Aceton, IsoamylMgBr, Ä. A: 46%.¹⁴
2. 2-Methylhexanon-5, CH_3MgJ , Ä. A: fast quant.¹⁵

¹ TUOT: Compt. rend. Acad. Sciences 197, 1434 (1933).² KONOWALOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 34, 26 (1901). — CLARKE: Journ. Amer. chem. Soc. 31, 560 (1909).³ GUERBET: Bull. Soc. chim. France (4), 7, 210 (1910); 11, 280 (1912).⁴ GORTALOW, SAITZEW: Journ. prakt. Chem. (2), 33, 203 (1886).⁵ STADNIKOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 2137 (1914).⁶ HALSE: Journ. prakt. Chem. (2), 89, 453 (1914).⁷ MASSON: Compt. rend. Acad. Sciences 132, 484 (1901).⁸ BUTLEROW: Ztschr. Chem. 1865, 615.⁹ SOKOLOW: Journ. prakt. Chem. (2), 39, 440 (1889).¹⁰ CLARKE, RIEGEL: Journ. Amer. chem. Soc. 34, 677 (1912).¹¹ CLARKE: Journ. Amer. chem. Soc. 33, 528 (1911).¹² WINOGRADOW: Liebigs Ann. 191, 40 (1878).¹³ CLARKE: Journ. Amer. chem. Soc. 30, 1147 (1908).¹⁴ GRIGNARD: Ann. Univ. Lyon (2), H. 6, 1 (1901).¹⁵ CLARKE: Journ. Amer. chem. Soc. 31, 588 (1909).

64. *Isopropylisobutylcarbinol* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHOHCH}(\text{CH}_3)_2$.
Isobutyraldehyd, IsobutylMgBr, Ä. A: 47%.¹

65. *Diaethylisopropylcarbinol* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.
Isobutyrylchlorid, 2 Mol Zinkaethyl, 3 T 0°, $\frac{1}{2}$ Jahr stehen.²

66. *Methylaethyl-tert.-butylcarbinol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_3$.
50 g Pinakolin, 1 Vol. Ä + (18 g Mg, 82 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, 1 Vol. Ä). A: 34 g.³

67. *Isopropyl-tert.-butylcarbinol* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOHC}(\text{CH}_3)_3$.
Tert. ButylMgCl, Ä + Isobutyraldehyd, Ä. A: 25%.⁴

68. *2-Methyl-3-ethylpentanol-2* $(\text{CH}_3)_2\text{COHCH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.
100 g 3-Aethylpentanon-2, 1 Vol. Ä + (160 g CH_3J , 24 g Mg, 100 g Ä) 12 Stn.
stehen. A: 18 g.⁵

69. *Dibutylalkohol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.
Butylalkohol, Na-Butylat 12 Stn. 220—230°. ⁶

70. *Nonanol-1* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_7\text{CH}_2\text{OH}$.
1,2 g Na, 8 g Heptylalkohol, 10 g A 230°. A: gering.⁷

71. *Nonanol-2* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_6\text{CHOHCH}_3$.
1. Acetaldehyd, HeptylMgBr, Ä kühlen. A: 85%.⁸
2. Octanol, CH_3MgJ , Ä. A: 70%.⁹

72. *Nonanol-3* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOH}[\text{CH}_2]_5\text{CH}_3$.
1. Oenanthol, Zinkaethyl 2 Mon. stehen.¹⁰
2. 50 g Oenanthol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ (*nicht J*), Ä. A: 38 g.¹¹
3. Propionaldehyd, HexylMgJ, Ä. A: 50%.¹²

73. *Propylamylcarbinol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOH}[\text{CH}_2]_4\text{CH}_3$.
Butyraldehyd, AmylMgBr, Ä. A: 33%.¹³

74. *Propylisoamylcarbinol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
IsoamylMgBr, Ä, Butyraldehyd.¹⁴

75. *Dibutylcarbinol* $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CHOH}$.
1. Ameisensäureester, ButylMgBr, Ä. Verseifen durch Destillation über KOH.¹⁵
A: 85%.¹⁶
2. Valeraldehyd, ButylMgBr, Ä. A: 65%.¹⁵

¹ MICHELS: Bull. Acad. Roy. Belg. **1912**, 10. — FAWORSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 1384 (1912).

² GRIGOROWITSCH, PAWLOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **23**, 169 (1891).

³ CLARKE, JONES: Journ. Amer. chem. Soc. **34**, 173 (1912).

⁴ FAWORSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 1351 (1912).

⁵ CLARKE: Amer. chem. Journ. **39**, 574 (1908).

⁶ GUERBET: Compt. rend. Acad. Sciences **133**, 1222 (1901).

⁷ GUERBET: Compt. rend. Acad. Sciences **135**, 173 (1902).

⁸ VAN GYSEGEM: Bull. Acad. Roy. Belg. **1906**, 692. — HENRY: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **24**, 193 (1905).

⁹ PICKARD, KENYON: Journ. chem. Soc. London **99**, 56 (1911).

¹⁰ WAGNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **16**, 306 (1884).

¹¹ BAGARD: Bull. Soc. chim. France (4), **1**, 359 (1907). — HENRY: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **24**, 193 (1905).

¹² GÉRARD: Bull. Acad. Roy. Belg. **1906**, 790.

¹³ PETERS: Bull. Acad. Roy. Belg. **1906**, 796.

¹⁴ DOURIS: Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 57 (1913).

¹⁵ MALENGREAU: Bull. Acad. Roy. Belg. **1906**, 802.

¹⁶ DILLON, LUCAS: Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 1713 (1928).

- 76.** *Dimethylhexylcarbinol* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
Oenanthsäureester, CH_3MgJ , Ä 4 Stn. Wb., 12 Stn. stehen.¹
- 77.** *4-Methyloctanol-4* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
(90 g PropylJ, 12 g Mg, 3 Vol. Ä) + 50 g Hexanon-2, 1 Vol. Ä 10—15°. A: 22 g.²
- 78.** *Butylisobutylcarbinol* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHOH}[\text{CH}_2]_3\text{CH}_3$.
Isovaleraldehyd, ButylMgBr, Ä.³
- 79.** *Butyl-tert.-butylcarbinol*.
Trimethyllessigester, ButylMgBr, Ä.⁴
- 80.** *Aethyldipropylcarbinol* $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{COHCH}_2\text{CH}_3$.
1. 70 g Butyron, 287 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Zink mehrere Tage stehen. A: 40%.⁵
2. Propionsäureester, PropylMgBr, Ä.⁶
- 81.** *Diaethylbutylcarbinol* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$.
6-Chlor-3-äthylheptanol-3: Äthyl- γ -chlorbutylketon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.⁷
- 82.** *2,4-Dimethylheptanol-4* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
2-Methylpentanon-4, PropylMgBr, Ä.⁸
- 83.** *2,4-Dimethylheptanol-6*.
230 g Isopropylalkohol, 230 g KOH 16 Stn. 200—205° Rohr. A: 12 g.⁹
- 84.** *2,5-Dimethylheptanol-5* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
1. 91 g 2-Methylhexanon-5, 1 Vol. Ä, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: 61 g.¹⁰
2. Methyläthylketon, IsoamylMgBr, Ä. A: 23%.¹¹
- 85.** *Diisobutylcarbinol* $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_2\text{CHOH}$.
Äthylformiat, IsobutylMgBr, Ä, verseifen.¹²
- 86.** *2,6-Dimethylheptanol-2* $(\text{CH}_3)_2\text{CH}[\text{CH}_2]_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
Isoamyllessigester, CH_3MgJ , Ä.¹³
- 87.** *2-Methyl-4-äthylhexanol-4* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$.
Isovaleriansäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä.¹⁴
- 89.** *2,6-Dimethylheptanol-4* $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_2\text{CHOH}$.
1. Äthylformiat, IsobutylMgBr, Ä. Verseifen.¹²
2. Isovaleraldehyd, IsobutylMgBr, Ä. A: 55%.¹⁵
- 90.** *2,6-Dimethylheptanol-3* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}(\text{CH}_3)_2$.
Isobutyraldehyd, IsoamylMgBr, Ä.¹⁶

¹ MASSON: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 483 (1901).² CLARKE: Journ. Amer. chem. Soc. **34**, 682 (1912).³ Siehe Note 15 auf S. 66. ⁴ LEROIDE: Ann. Chim. (9), **16**, 354 (1921).⁵ TSCHIBOTAREW, SAITZEW: Journ. prakt. Chem. (2), **33**, 198 (1886).⁶ HALSE: Journ. prakt. Chem. (2), **89**, 456 (1914).⁷ WOHLGEMUTH: Ann. Chim. (9), **3**, 170 (1915).⁸ BODROUX, TABOURY: Bull. Soc. chim. France (4), **5**, 813 (1909).⁹ GUERBET: Bull. Soc. chim. France (4), **11**, 279 (1912).¹⁰ CLARKE, BEGGS: Journ. Amer. chem. Soc. **34**, 58 (1912).¹¹ KONOWALOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **36**, 228 (1904).¹² GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 337 (1901).¹³ KISHNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 969 (1913).¹⁴ MASSON: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 483 (1901).¹⁵ GRIGNARD: Ann. Univ. Lyon (2), H. 6, 1 (1901).¹⁶ MICHELS: Bull. Acad. Roy. Belg. **1912**, 10.

91. *3.3.4-Trimethylhexanol-4* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{CH}_3$.
Methylaethylketon, tert. AmylMgBr, Ä.¹

92. *Decanol-4* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Oenanthol, Zinkpropyl 3 Wochen stehen.²

93. *2-Methylnonanol-1* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_6\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$.
Na-Heptylalkoholat, Propylalkohol 230°.³

94. *2-Methylnonanol-2* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_6\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
Methylheptylketon, CH_3MgJ , Ä 0°. A: fast quant.⁴

95. *3-Aethyloctanol-3* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$.
Capronsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä.⁵

96. *5-Methylnonanol-5* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
ButylMgJ, Ä, Benzhydrylacetat 0°.⁶

97. *2.5-Dimethyloctanol-5* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
IsoamylMgBr, Ä, Methylpropylketon.⁷

98. *2.6-Dimethyloctanol-6* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2]_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, Isoamylacetat.⁸

99. *2.7-Dimethyloctanol-3* $(\text{CH}_3)_2\text{CH}[\text{CH}_2]_3\text{CHOH}(\text{CH}_3)_2$.
Isobutyraldehyd, IsohexylMgBr, Ä.⁹

100. *4-Propylheptanol-4* $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{COH}$.

1. Buttersäureester, PropylMgBr, Ä.¹⁰
2. Chlorameisensäureester, PropylMgBr, Ä.¹¹
3. 3 Mol PropylMgBr, Ä, 1 Mol COCl_2 , Toluol.¹²
4. Dipropylketon, PropylMgJ, Ä.¹³

101. *2-Methyl-3-äthylheptanol-3* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
2-Methylheptanon-3, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä.¹⁴

102. *2.3.6-Trimethylheptanol-2* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2$.
2-Methylhexancarbonsäure-5-methylester, CH_3MgJ , Ä.¹⁵

103. *2.3.6-Trimethylheptanol-6* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
Dihydrothujaketon, CH_3MgJ , Ä.¹⁶

¹ KONOWALOW, MILLER, TIMTSCHENKO: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **38**, 447 (1906). ² WAGNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **16**, 329 (1884).

³ GUERBET: Compt. rend. Acad. Sciences **135**, 174 (1902).

⁴ HOUBEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 3589 (1932).

⁵ Siehe Note 14 auf S. 67.

⁶ STADNIKOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 2138 (1914).

⁷ GUERBET: Bull. Soc. chim. France (4), **11**, 537 (1912).

⁸ BARBIER, LOCQUIN: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 1557 (1914). — WALLACH: Liebig's Ann. **408**, 186 (1915). ⁹ MICHIELS: Bull. Acad. Roy. Belg. **1912**, 10.

¹⁰ HALSE: Journ. prakt. Chem. (2), **89**, 458 (1914).

¹¹ MAZUREWITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 1582 (1910).

¹² GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **136**, 816 (1903).

¹³ KONOWALOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **34**, 26 (1902).

¹⁴ WALLACH, GRÖPPEL: Liebig's Ann. **408**, 201 (1915).

¹⁵ BARBIER, LOCQUIN: Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 1445 (1913).

¹⁶ WALLACH: Liebig's Ann. **381**, 82 (1911).

104. 2-Methyl-5-äthylheptanol-5 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$.

1 Mol IsoamylMgBr, Ä 0° mit CO_2 sättigen, ganz kurz Wb., wieder 0° + 1 $\frac{1}{2}$ Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä 12 Stn. stehen, mehrere Stunden Wb.¹

105. Diamylalkohol $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

1. Isovaleraldehyd, Na 0°²
2. Isoamylalkohol, Na-Isoamylat 24 Stn. Rohr 300—330°.³ Besser 10 g Na, 75 g Isoamylalkohol Rückfluß, Bad 300—330° 8 Stn. A: 13,15 g.⁴
3. 48 g Ameisensäureester, 40 g Na-Isoamylat 8 Stn. 160—170°. A: 5,6 g.⁵
4. 450 g Na-Isoamylat 14 T 180—190° mit CO. A: 25 g.⁶

106. 2.4.6-Trimethylheptanol-4 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

1. 2-Methylheptanon-4, IsobutylMgBr, Ä.⁷
2. Essigester, IsobutylMgBr, Ä.⁸

107. Undecanol-5 $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{CHOH}[\text{CH}_2]_3\text{CH}_3$.

280 g Oenanthol (458 g Butyljodid, 60 g Mg, Ä). A: 110 g.¹²

108. Tripropylcarbinol $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{COH}$.

1. Diaethylcarbonat, PropylMgBr, Ä. A: 75%.⁹
2. Chlorkohlensäureester, PropylMgBr, Ä.¹⁰
3. Phosgen, PropylMgBr, Ä.¹¹

109. 3-Propyloctanol-2 $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CHOHCH}_3$.

Propylalkohol, Methylhexylcarbinol, Na Rohr 230°.¹³

110. Dipropylisobutylcarbinol $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$.

1. Dipropylketon, IsobutylMgCl, Ä. A: 20%.¹⁴
2. Isovaleriansäureester, PropylMgBr, Ä. A: gut.¹⁵

111. Diisoamylcarbinol $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2]_2\text{CHOH}$.

Ameisensäureester, IsoamylMgBr, Ä. Verseifen mit alk. Lauge.¹⁶

112. as. Diisobutylisopropylalkohol $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_2\text{CHCHOHCH}_3$.

Diisobutylacetaldehyd, CH_3MgJ , Ä.¹⁷

113. Diisopropylisobutylcarbinol $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{COHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Diisopropylketon, IsobutylMgCl, Ä. A: 20%.¹⁸

114. Dodecanol-3 $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_9\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$.

88 g Decylaldehyd, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: 85 g.¹⁹

¹ GRIGNARD: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 752 (1904).

² BORODIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**, 480 (1872).

³ GUERBET: Ann. Chim. (7), **27**, 73 (1902).

⁴ NEF: Liebigs Ann. **318**, 172 (1901).

⁵ NEF: Liebigs Ann. **318**, 151 (1901).

⁶ BEATTY: Amer. chem. Journ. **30**, 227, 231 (1903).

⁷ BODROUX, TABOURY: Bull. Soc. chim. France (4), **5**, 813 (1909).

⁸ Siehe Note 10 auf S. 68. ⁹ Org.-Synth. **11**, 98 (1931).

¹⁰ MAZUREWITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 1582 (1910).

¹¹ GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **136**, 815 (1903).

¹² BYRTSCHENKO: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 876 (1910).

¹³ GUERBET: Compt. rend. Acad. Sciences **154**, 1359 (1912).

¹⁴ AMOUROUX, MURAT: Compt. rend. Acad. Sciences **154**, 993 (1912).

¹⁵ Siehe Note 10 auf S. 68.

¹⁶ GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 337 (1901).

¹⁷ FREYLON: Ann. Chim. (8), **20**, 97 (1910).

¹⁸ MURAT, AMOUROUX: Journ. Pharmac. Chim. (7), **9**, 114 (1914).

¹⁹ PICKARD, KENYON: Journ. chem. Soc. London **103**, 1947 (1913).

115. *2-Methylundecanol-2* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_8\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.

1. Methylonylketon, CH_3MgJ , Ä. A: fast quant.¹
2. Caprinsäureester, CH_3MgJ , Ä.²

116. *2.5.8-Trimethylnonanol-5* $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2]_2\text{COHCH}_3$.
Essigsäuremethylester, IsoamylMgBr, Ä.³

117. *4-Propyl-4-methyloctanol-5*.
Methyldipropylelessigester, PropylMgBr, Ä.⁴

118. *2-Methylundecanol-5* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
Oenanthaldehyd, IsoamylMgBr, Ä.⁵

119. *Sek. Tributylalkohol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$.
20 g sek. Butylalkohol, 1,5 g Na 200—220° oder mit 20 g KOH Rohr 16 Stn.
200—220°.⁶

120. *2-Methyl-5-propyloctanol-5* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$.
Butyron, IsoamylMgCl, Ä.⁷

121. *Diisopropylisoamylcarbinol* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$.
Diisopropylketon, IsoamylMgBr, Ä.⁸

122. *Dimethyldiisobutylmethylester* $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_2\text{CHCOH}(\text{CH}_3)_2$.
Diisobutylelessigester, CH_3MgJ , Ä.⁹

122a. *Tributylcarbinol* $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{COH}$.
Diaethylcarbonat, ButylMgX, Ä. A: 84%.¹⁰

123. *Triisobutylcarbinol* $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_3\text{COH}$.
IsobutylMgBr, Ä, Isovaleriansäureester mehrere Stunden Wb.¹¹

124. *3-Methyldodecanol-3* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_8\text{COH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Methylonylketon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹²

125. *Decyldimethylcarbinol*.
(11 g Mg, 2 g CH_3J , 160 ccm Ä) + 40,8 g Undecansäuremethylester, 58 g CH_3J ,
250 ccm Ä. A: 88%.¹³

126. *2.8-Dimethyl-5-äthylnonanol-5* $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2]_2\text{COHCH}_2\text{CH}_3$.
Propionsäureäthylester, IsoamylMgBr, Ä. A: recht gut.¹⁴

127. *3-Äthylundecanol-3* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_7\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
Pelargonsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä.¹⁵

¹ HOUBEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 3591 (1902).

² BARBIER, LOCQUIN: Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 1445 (1913).

³ GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 337 (1901).

⁴ LEROIDE: Ann. Chim. (9), **16**, 354 (1921).

⁵ WANIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 1094 (1915).

⁶ GUERBET: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 212 (1910); **11**, 280 (1912).

⁷ MURAT, AMOUROUX: Journ. Pharm. Chim. (7), **5**, 473 (1912). — WANIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1155 (1913).

⁸ MURAT, AMOUROUX: Bull. Soc. chim. France (4), **15**, 160 (1914).

⁹ FREYLLON: Ann. Chim. (8), **20**, 84 (1910).

¹⁰ Org.-Synth. **11**, 98 (1931).

¹¹ SKRAUP, FREUNDLICH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 1078 (1922).

¹² SAITZEW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **43**, 351 (1911).

¹³ ROBINSON: Journ. chem. Soc. London **125**, 227 (1924).

¹⁴ HALSE: Journ. prakt. Chem. (2), **89**, 461 (1914).

¹⁵ MASSON: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 483 (1901).

- 128. Methylpropylnonylcarbinol** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_9\text{H}_{19})\text{OH}$.
(5,3 g Mg, 27,5 g Propyljodid, Ä), 34 g Methylnonylketon.¹
- 129. 2,8-Dimethyl-5-propylnonan-5** $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2]_2\text{COHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Buttersäureester, IsoamylMgBr, Ä. A: gut.²
- 130. Pentadecanol-3** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{11}\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$.
48 g Tridecanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: 36 g.³
- 131. Isobutyldiisoamylcarbinol** $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2]_2\text{COHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
1. Isovaleriansäureester, IsoamylMgBr, Ä.²
2. IsobutylMgBr, Ä 0° mit CO_2 sättigen, ganz kurz Wb., abkühlen + $1\frac{1}{2}$ Mol IsoamylMgBr, Ä 12 Stn. stehen, mehrere Stunden Wb. A: ziemlich gut.⁴
3. Isovaleriansäure, IsoamylMgBr, Ä.⁵
- 132. Dicaprylalkohol** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHOH}[\text{CH}_2]_5\text{CH}_3$.
33 g Na, 420 g Octanol-2 6 Stn. 200—250°. A: 80 g.⁶ Oder 260 g Caprylalkohol, 130 g KOH 220° Rückflußkühler 8 Stn. A: 59 g.^{7, 8}
- 132a. Triamylcarbinol** $(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{COH}$.
1. Diaethylcarbonat, AmylMgX, Ä. A: 75%.⁹
2. Phosgen, IsoamylMgX, Ä.¹⁰
- 133. 2-Methylheptadecanol-2** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{14}\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
1. Palmitinsäuremethylester, CH_3MgJ , Ä.¹¹ Palmitinsäureester, CH_3MgBr , Ä.¹²
2. 258 g Zinkmethyl, 258 g Palmitylchlorid kühlen. A: gut.¹³
- 134. 2-Methylnonadecanol-2** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{16}\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
Stearinsäuremethylester, CH_3MgJ , Ä.¹¹
- 135. 3-Aethyloctadecanol-3** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{14}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$.
Palmitinsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä.¹¹
- 136. Trioenanthylalkohol** $(\text{CH}_3[\text{CH}_2]_6)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})[\text{CH}_2]_3\text{CH}_3$.
400 g Heptylalkohol, 30 g Na 12 Stn. 220°. A: 8 g.¹⁴
- 137. 3-Aethyleikosan-3** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{16}\text{COH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.
Stearinsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹¹
- 138. 4-Propylheneikosan-4** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{16}\text{COH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$.
Stearinsäuremethylester, PropylMgJ, Ä.¹¹
- 139. 18-Aethylpentatriacontanol**.
Stearon, viel $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä.¹⁵

¹ THOMS, AMBRUS: Arch. Pharmaz. **263**, 266 (1925).² HALSE: Journ. prakt. Chem. (2), **89**, 463 (1914).³ PICKARD, KENYON: Journ. chem. Soc. London **103**, 1951 (1913).⁴ GRIGNARD: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 755 (1904).⁵ GRIGNARD: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 751 (1904).⁶ GUERBET: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 686 (1901).⁷ GUERBET: Bull. Soc. chim. France (4), **11**, 282 (1912).⁸ MARKOWNIKOW, ZUBOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 3246 (1901).⁹ Org.-Synth. **11**, 98 (1931).¹⁰ GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **136**, 815 (1903).¹¹ RYAN, DILLON: Proceed. Irish Acad. **29 B**, 235 (1912).¹² LANDA, RIEDL: Trav. chim. Tchecoslov. **2**, 520 (1930).¹³ IPATIEW, GRAME: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **33**, 495 (1901).¹⁴ GUERBET: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 209 (1901).¹⁵ STAUDINGER, KEEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 377 (1933).

140. *Triheptylcarbinol* (C₇H₁₅)₃COH.Diaethylcarbonat, HeptylMgX, Ä. A: 72%.¹141. *Dimethylheptadecylcarbinol*.Stearinsäureester, CH₃MgJ, Ä.²142. *2-Methyltricosanol-2*.Behensäureester, CH₃MgJ, Ä.³

D. Alkenole.

Die Darstellungsmethoden für ungesättigte Alkohole sind ganz allgemein die gleichen wie für die gesättigten Verbindungen.

Im einzelnen ist folgendes zu bemerken:

a) *Primäre Alkenole*

sind nur selten synthetisiert worden.

Allylcarbinol: aus Allyljodid, Trioxymethylen und Zink. A: nur 5%. Die Reaktion erfolgt viel schneller und mit besserer Ausbeute (25%) beim Ersatz des Zinks durch Magnesium und des Allyljodids durch Bromid (2).

2,3-Dimethylhexen-5-ol-3: aus Methylisopropylketon, Allyljodid, Zink (32).

b) *Sekundäre Alkenole*.

Aus Zinkalkylen und Aldehyden.

Vinylaethylcarbinol: Acrolein, Zinkaethyl (3); *2-Methylhexen-5-ol-3*: Isobutyraldehyd, Allylbromid auf Zink⁴ (18); *Decen-1-ol-4*: Oenanthol, Allylbromid auf Zink (43); *Aethylallylcarbinol*: Propionaldehyd, Allylbromid auf Zink (8).

Dienole: *Heptadien-1,5-ol-4*: Crotonaldehyd, Ä, Allylbromid auf Zinkwolle (62); *3-Methylheptadien-2,6-ol-4*: Tiglinaldehyd, Allylbromid, Ä auf Zink (64); *4-Methyloctadien-3,7-ol-5*: 4-Methyl-β-aethylacrolein, Allylbromid, Ä auf Zink (66).

Auch hier pflegen am besten die *Alkylbromide* zu reagieren.⁵

Zinkalkyle und Ameisensäureester.

Heptadien-1,6-ol-4: Ameisensäureester, Allyljodid, Zink (63).

Reaktion von GRIGNARD.

Mit Aldehyden. *Methylvinylcarbinol*: Acrolein, CH₃MgBr, Ä (1), analog *Methylbromvinylcarbinol* (1); *Isocrotylmethylcarbinol*: Acetaldehyd, Isocrotyl-MgBr, Ä (6);⁶ *Vinylaethylcarbinol*:⁷ Acrolein, C₂H₅MgBr, Ä (3), analog *Propyl-, vinylcarbinol*;⁷ *Methylallylcarbinol*: Acetaldehyd, AllylMgBr, Ä (4); *Methylpropenylcarbinol*: Crotonaldehyd, CH₃MgJ, Ä (5); *Isopropylisocrotylcarbinol*: Isobutyraldehyd, IsocrotylMgBr, Ä (7); *Aethylpropenylcarbinol*: Crotonaldehyd, C₂H₅MgBr, Ä (9); *3-Methylpenten-2-ol-4*: Tiglinaldehyd, Ä + CH₃MgBr, Ä (12);

¹ Siehe Note 9 auf S. 71.

² MESSER: Chem. News 138, 292 (1929).

³ Siehe Note 12 auf S. 71.

⁴ Das Zink wird am besten als Zinkwolle verwendet. ENKLAAR: Ber. Dtsch. chem. Ges. 49, 211 (1916).

⁵ FOURNIER: Bull. Soc. chim. France (3), 11, 124 (1894).

⁶ KRESTINSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 2759 (1922).

⁷ PRÉVOST: Ann. Chim. (10), 10, 113, 147, 356 (1929). — BOUIS: Ann. Chim. (10), 9, 402 (1928).

Propenylpropylcarbinol: Crotonaldehyd, PropylMgBr, Ä (14); *Propenylisopropylcarbinol*: Crotonaldehyd, IsopropylMgBr, Ä (15); *2-Methylhexen-5-ol-4*: Acrolein, IsobutylMgBr, Ä (17); *3-Methylhexen-3-ol-2*: Methylaethylacrolein, CH_3MgJ , Ä (19); *3-Methylhexen-2-ol-4*: Tiglinaldehyd, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (20); *3-Methylhepten-2-ol-4*: Tiglinaldehyd, PropylMgBr, Ä (26); *4-Methylhepten-3-ol-5*: α -Methyl- β -aethylacrolein, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (28); *2.4-Dimethylhexen-4-ol-3*: Tiglinaldehyd, IsopropylMgBr, Ä (29); *2-Methylocten-6-ol-5*: Crotonaldehyd, IsoamylMgBr, Ä (35); *4-Methylocten-3-ol-5*: α -Methyl- β -aethylacrolein, PropylMgCl, Ä (37); *2.5-Dimethylhepten-5-ol-4*: Tiglinaldehyd, IsobutylMgBr, Ä (40); *2-Aethylhepten-3-ol-2*: Aethylpropylacrolein, CH_3MgBr , Ä (42); *Decen-1-ol-4*: Oenanthol, AllylMgBr, Ä (48); *2.5-Dimethylocten-5-ol-4*: α -Methyl- β -aethylacrolein, IsobutylMgBr, Ä (49); *2.6-Dimethylocten-6-ol-5*: Tiglinaldehyd, IsoamylMgBr, Ä (51); *Aethyl-4-octen-4-ol-3*: Aethylpropylacrolein, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (54); *2.6-Dimethylnonen-6-ol-5*: α -Methyl- β -aethylacrolein, IsoamylMgBr, Ä (60); *2.6-Dimethylnonadien-2.6-ol-8*: Citral, CH_3MgBr , Ä (71); *2.6-Dimethyldecadien-2.6-ol-8*: Citral, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (75); *2.6-Dimethylnonen-2-ol-7*: Propionaldehyd, MethylheptenylMgBr, Ä (60a); *1-Methylcitronellol*: Citronellal, CH_3MgJ , Ä.¹

α , β -unges. Aldehyde + RMgX geben im wesentlichen die durch 1.2-Addition gebildeten sek. Carbinole. Es kann aber auch unter Umständen 1.4-Addition unter Bildung eines gesättigten Aldehyds erfolgen. Bei den Chloriden und Bromiden mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, C_2H_5 , n- und iso- C_3H_7 und Allyl ist die 1.4-Addition sehr gering (bis 0,3%), bei tert. C_4H_9 und tert. C_5H_{11} 20,3—22,6% Carbinol. So entsteht β , γ , γ -Trimethylvaleraldehyd $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO}$ neben *Propenyl-tert.-butylcarbinol* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CHCHOHC}(\text{CH}_3)_3$ aus Crotonaldehyd und tert. $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$.²

c) Tertiäre ungesättigte Alkohole.

Zinkalkyle und Fettsäureester.³

Methylallylcarbinol: Essigester, Allyljodid, Zink (65); *Diallylpropylcarbinol*: Buttersäureester, Allyljodid, Zink (68); *Diallylisopropylcarbinol*: Isobuttersäureester, Allyljodid, Zink (69); *4-Aethylheptadien-1.6-ol-4*: Propionsäureester, Allyljodid, Zink (67).

Triallylcarbinol: Chlorkohlensäureester, Allyljodid, Ä auf Zink, Ä (76); *Diallylallylalomethylcarbinol*: Chloressigester, Allyljodid, Ä auf Zink, Ä (77).

Zinkalkyle und Säurechloride.

Dimethylallylcarbinol: Crotonsäurechlorid, Zinkmethyl (10).

Zinkalkyle und Säureanhydride.

4-Methylheptadien-1.6-ol-4: Acetanhydrid, Allyljodid, Ä auf Zink (65).

4-Aethylheptadien-1.6-ol-4: Propionsäureanhydrid, Allyljodid, Zink (67).

4-Propylheptadien-1.6-ol-4: Buttersäureanhydrid, Allyljodid, Zink (68).

4-Methoethylheptadien-1.6-ol-4: Isobuttersäureanhydrid, Allyljodid, Zink (69).

Zinkalkyle und Ketone.

Dimethylallylcarbinol: Aceton, Allyljodid (Bromid, Chlorid), Zink (11); *3-Methylhexen-5-ol-3*: Methylaethylketon, Allyljodid, Zink (23); *4-Methyl-*

¹ RUPE, PFEIFFER, SPLITTGERBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 2813 (1907). Analog *Aethyl-, Propyl-, Butyl-, Allyl-citronellol*. RUPE: Liebigs Ann. **402**, 149 (1914). — GILMAN, SCHULZ: Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 3588 (1930).

² STEVENS: Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 1112 (1935). ³ S. 48.

hepten-1-ol-4: Methylpropylketon, Allyljodid, Zink (30); *3-Aethylhexen-5-ol-3*: Diaethylketon, Allyl, Zink (31); *2.3-Dimethylhexen-5-ol-3*: Methylisopropylketon, Allyljodid, Zink (32); *4-Methylocten-1-ol-4*: Methylbutylketon, Allyljodid, Zink (36); *2.4-Dimethylhepten-6-ol-4*: Methylisobutylketon, Allyljodid, Zink (41); *2.2.3-Trimethylhexen-5-ol-3*: Pinakolin, Allyljodid, Zink (47); *4-Propylhepten-1-ol-4*: Butyron, Allyljodid, Zink (56); *2-Methyl-3-methoethylhexen-5-ol-3*: Isobutyron, Allyljodid, Zink (57); *4-Methyldecen-1-ol-4*: Methylhexylketon, Allyljodid, Zink (59); *2.5-Dimethylnonadien-2.8-ol-6*: Methylheptenon, Allyljodid, Zink (72).

Reaktion von GRIGNARD.

Mit Estern:¹ *Dimethylisopropenylcarbinol*: Methacrylsäureester, Ä auf CH_3MgJ , Ä (13).

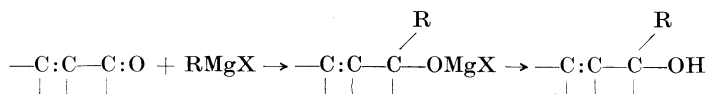
2-Methylhexen-5-ol-2: Allylessigester, CH_3MgJ , Ä (16); *2.4-Dimethylpenten-2-ol-4*: $\beta\beta$ -Dimethylacrylsäureester, Ä + CH_3MgJ , Ä (24); *2-Methyl-3-ethylpenten-1-ol-3*: Methacrylsäureester, Ä + $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (33); *2-Methyl-3-ethylhexen-5-ol-2*: Aethylallylessigester, CH_3MgJ , Ä (46).

2-Methyldodecen-11-ol-2: Decen-1-carbonsäure-10-methylester, CH_3MgJ , Ä (61).

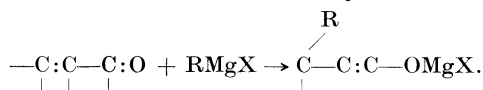
Isobutyldiallylcarbinol: Isovaleriansäureester, Allylbromid, Mg (74).

Mit freier Carbonsäure: *2-Methyldecen-3-ol-2*: Octen-1-carbonsäure-1, CH_3MgJ , Ä (58).

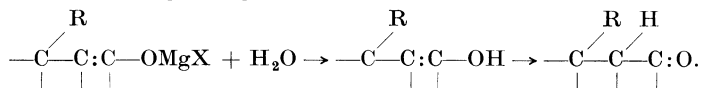
Mit Ketonen: Die Synthese verläuft normal, wenn die Doppelbindung des Ketons sich *nicht* in Nachbarstellung zur Carbonylgruppe befindet. Sind dagegen konjugierte Doppelbindungen vorhanden, so läuft neben der normalen Reaktion



(1.2-Addition) noch eine *Addition in 1.4-Stellung*:



Bei der Spaltung durch Wasser würde sich eine Hydroxylgruppe am doppelt gebundenen C-Atom ergeben. Es tritt aber Umlagerung zur Carbonylverbindung ein und es entsteht ein gesättigtes Keton:



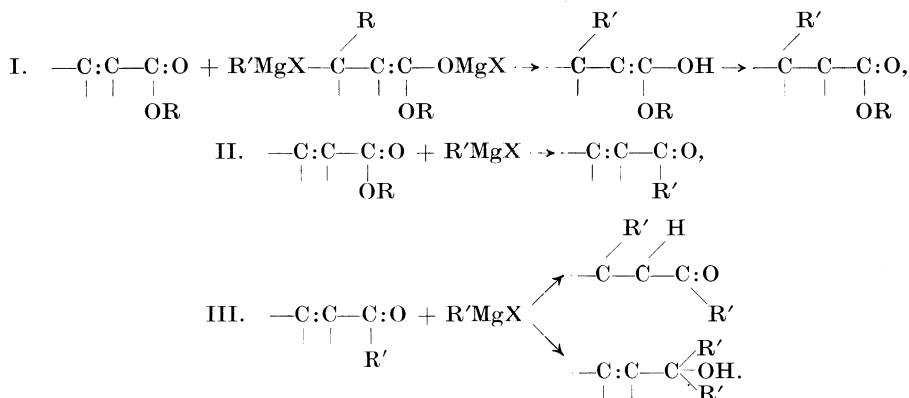
Der Reaktionsverlauf hängt von Art und Zahl der Alkylreste, von der Art der GRIGNARDVERBINDUNG, von Temperatur, Konzentration und Lösungsmittel ab.²

Wenn in aliphatischen α -Aethylenketonen das C-Atom 1 ein zweites Alkyl trägt, erfolgt keine 1.4-Addition. Alkyl an C-Atom 2 bei Abwesenheit eines zweiten Alkyls an C-1 begünstigt 1.4-Addition. Bei gleichzeitiger Substitution an C-2 und zweiter Substitution an C-1 nur CO-Reaktion. Auch unter den günstigsten Bedingungen erfolgt überwiegend 1.2-Addition.³

¹ Siehe auch unter „Ketone“.

² KOHLER: Amer. chem. Journ. 38, 511 (1907). — KOHLER, BURNLEY: Amer. chem. Journ. 43, 412 (1910). — MEYER: Helv. chim. Acta 18, 467 (1935). Oxy-methylenketone. ³ COLONGE: Bull. Soc. chim. France (5) 2, 754 (1935).

Noch komplizierter ist das Verhalten der ungesättigten Ester.



Reaktion I liefert den Ester einer gesättigten Säure, nach II tritt Ersatz der Alkoxygruppe durch Alkyl ein, schließlich kann dann nach III sowohl ein gesättigtes Keton als auch ein tertiärer ungesättigter Alkohol entstehen.

Aus Methacrylsäureester und CH_3MgJ resultieren dementsprechend:¹

1. ein ungesättigtes Keton:



2. ein ungesättigter Alkohol:



3. ein gesättigtes Keton (1.4-Addition):



AethylMgJ liefert nach 1 und 2 nur *Diaethylpropenylcarbinol*. Analog sind die Verhältnisse beim 2.2-Dimethylacrylsäureester.

Dimethylpropenylcarbinol: Aethylidenaceton, $\text{CH}_3\text{MgBr}(\text{J})$, Ä (10); *2-Methylhexen-5-ol-2*: Allylaceton, CH_3MgJ , Ä (16); *3-Methylhexen-4-ol-9*: Aethylidenaceton, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (21); *5-Methylhexen-3-ol-5*: Propylidenaceton, CH_3MgBr , Ä (22); *2.4-Dimethylpenten-2-ol-4*: Mesityloxyd, CH_3MgJ , Ä (24); *2-Methyl-3-heptenol-2*: Butylidenaceton, CH_3MgJ , Ä (25); *3-Methylhepten-6-ol-3*: Allylaceton, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (27); *4-Methylhepten-1-ol-4*: Methylpropylketon, Allylbromid auf Mg, Ä (30); *5-Methylhepten-3-ol-5*: Propylidenaceton, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (34); *2.3-Dimethylhepten-5-ol-3*: 2-Methylhepten-5-on-3, CH_3MgJ , Ä (38); *2.4-Dimethylhepten-5-ol-4*: Aethylidenaceton, IsobutylMgCl, Ä (39); *2.4-Dimethylhepten-6-ol-4*: Methylisobutylketon, AllylMgBr, Ä (41); *2.6-Dimethylhepten-2-ol-6*: 2-Methylhepten-2-on-6, CH_3MgJ , Ä (43); *2.6-Dimethylhepten-3-ol-6*: Isoamylidenaceton, CH_3MgBr , Ä (44); *2.6-Dimethylocten-2-ol-6*: Methylheptenon, CH_3MgJ , Ä (50); *2-Methyl-3-aethylhepten-5-on-3*: $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (52); *2.5-Dimethylocten-6-ol-5*: Aethylidenaceton, IsoamylMgBr, Ä (53); *2.6-Dimethylocten-4-ol-6*: Isoamylidenaceton, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (55); *2.4.6-Trimethylheptadien-2.5-ol-4*: Phoron, CH_3MgJ , Ä (70); *2.6-Dimethylnonadien-2.8-ol-6*: Methylheptenon, AllylMgBr, Ä (72); *5-Aethylnonadien-1.8-ol-5*: sym. Diallylaceton, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (73).

¹ BLAISE, COURTOT: Compt. rend. Acad. Sciences 140, 370 (1905). — KOHLER: Amer. chem. Journ. 36, 529 (1907).

Beschreibung der Synthesen.

1. *Methylvinylcarbinol* $\text{CH}_2:\text{CHCHOHCH}_3$.

(48,8 g Mg, 500 ccm Ä, Jod, 1 g CH_3J , 200 g CH_3Br) 1 St. Wb., rühren 30° + in $\frac{1}{2}$ St. 112 g Acrolein, 150 ccm Ä $\frac{1}{2}$ St. Wb. A: 73%.¹

Methylbromvinylcarbinol: Bromacrolein, CH_3MgJ , Ä.²

2. *Allylcarbinol* $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

1. Trioxymethylen, Allyljodid, Zink bei monatelangem Stehen. A: 5%.³

2. 12 g Mg, 15 g Trioxymethylen, Ä + allm. 120 g Allylbromid, Ä schütteln. 6 Stn. Wb. A: 25%.⁴

3. *Vinyläthylcarbinol* $\text{CH}_2:\text{CHCHOHC}_2\text{H}_5$.

1. Acrolein, Zinkaethyl.⁵

2. 100 g Acrolein, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä E.K. A: 122 g.⁶

4. *Methylallylcarbinol* $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{CHOH}(\text{CH}_3)$.

1. Acetaldehyd, Allyljodid kühlen, auf Zn-Späne tropfen.⁷

2. Acetaldehyd, AllylMgBr , Ä E.K., dann 4—5 Stn. Wb. A: mittelgut.⁸

5. *Methylpropenylcarbinol* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CHCHOHCH}_3$.

Crotonaldehyd, CH_3MgJ , Ä gut kühlen, stark schütteln. A: 90%.^{9,10}

6. *Methylisocrotylcarbinol*.

195 g Isocrotylbromid, 37 g Mg(+ J), 100 g Acetaldehyd, Ä kühlen. A: 20 g.¹¹

7. *Isopropylisocrotylcarbinol*.

45 g Isocrotylbromid, 29 g Mg, 88 g Isobutyraldehyd, Ä kühlen. A: 22 g.¹¹

8. *Aethylallylcarbinol* $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{CHOHC}_2\text{H}_5$.

Auf 40 g Zinkspäne 30 g Propionaldehyd, 60 g Allylbromid (besser als Jodid), 30 g Ä tropfen. Anwärmen, dann kühlen. Wenn $\frac{3}{4}$ dieser Mischung eingetragen, 40—50 ccm Ä zugeben. 1 St. 50° . A: 45%.¹²

9. *Aethylpropenylcarbinol* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CHCHOHCH}_2\text{CH}_3$.

AethylMgBr, Ä, Crotonaldehyd gut kühlen und schütteln. A: 90%.^{10,13}

10. *Dimethylpropenylcarbinol* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.

1. Crotonsäurechlorid, Zinkmethyl.¹⁴

2. Aethylidenaceton, $\text{CH}_3\text{MgBr}(\text{J})$, Ä gut kühlen, schütteln. A: 90%.^{10,15}

¹ WOHL, LOSANITSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 3621 (1908). — LESPIEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 113 (1910). — BAUDRENTHIEN: Bull. Soc. chim. Belge **31**, 160 (1922). — CLAISEN, TIETZE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2348 (1926).

² LESPIEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 113 (1910).

³ CARRÉ: Compt. rend. Acad. Sciences **146**, 1283 (1908).

⁴ PARISELE: Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 849 (1909).

⁵ WAGNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **16**, 319 (1884).

⁶ KOHLER: Amer. chem. Journ. **38**, 525 (1907). — LESPIEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 879 (1911).

⁷ WAGNER, KUNSCHINOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 3350 (1888).

⁸ PARISELE: Compt. rend. Acad. Sciences **154**, 710 (1912).

⁹ GRIGNARD: Ann. Univ. Lyon (2), H. 6, 1 (1901).

¹⁰ KYRIAKIDES: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 663 (1914).

¹¹ KRESTINSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 2762 (1922).

¹² FOURNIER: Bull. Soc. chim. France (3), **11**, 124 (1894).

¹³ REIF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1604 (1906); **41**, 2742 (1908).

¹⁴ PAWLOWSKI: Jahresber. Chem. **1872**, 349.

¹⁵ KOHLER: Amer. chem. Journ. **38**, 526 (1907). — GRY: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 378 (1908).

11. *Dimethylallylcarbinol* $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
 1. Aceton, Allyljodid, Zink 0° . A: 25%.¹
 2. Allylchlorid(bromid, jodid), Aceton, Zink. A: 52%.²
12. *3-Methylpenten-2-ol-4* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHOHCH}_3$.
 Tiglinaldehyd, 1 Vol. Ä + CH_3MgBr , Ä.³
13. *Dimethylisopropenylcarbinol* $(\text{CH}_3)_2\text{COHC}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$.
 Methacrylsäureester, 2—3 Vol. Ä auf 2 Mol CH_3MgJ , Ä tropfen 12 Stn. 0° .¹
14. *Propenylpropylcarbinol* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CHCHOHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
 1 Mol PropylMgBr, 250 g Ä auf 1 Mol Crotonaldehyd, 1 Mol Ä tropfen, 12 Stn. stehen. A: 44%.⁴
15. *Propenylisopropylcarbinol* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CHCHOHCH}(\text{CH}_3)_2$.
 IsopropylMgBr, Ä, Crotonaldehyd, Ä.⁴
16. *2-Methylhexen-5-ol-2* $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
 1. 30 g Allylessigester auf (23 g Mg, CH_3J , Ä) 12 Stn. stehen. A: 23 g.⁵
 2. Allylaceton, CH_3MgJ , Ä.⁶
17. *2-Methylhexen-5-ol-4* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHOHCH}:\text{CH}_2$.
 Acrolein, IsobutylMgBr, Ä.⁷
18. *2-Methylhexen-5-ol-3* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOHCH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.
 32 g Isobutyraldehyd, 54 g Allylbromid, 90 g Ä auf 35 g *sehr feine* Zn-Späne tropfen, anwärmen, 2 Stn. stehen. A: 50%.
19. *3-Methylhexen-3-ol-2* $\text{CH}_3\text{CHOHC}(\text{CH}_3):\text{CHCH}_2\text{CH}_3$.
 Methylaethylacrolein, CH_3MgJ , Ä. A: 65%.⁸
20. *3-Methylhexen-2-ol-4* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$.
 Tiglinaldehyd, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.⁹
21. *3-Methylhexen-4-ol-3* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{CH}_3$.
 Aethylidenaceton in $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹⁰
22. *5-Methylhexen-3-ol-5* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}:\text{CHCOH}(\text{CH}_3)_2$.
 Propylidenaceton, CH_3MgBr , Ä. A: 80%.¹¹
23. *3-Methylhexen-5-ol-3* $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{CH}_3$.
 300 g Methylaethylketon, 750 g Allyljodid 0° auf gekörntes Zink tropfen, 1 T stehen.¹²
24. *2,4-Dimethylpenten-2-ol-4* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
 1. 50 g Mesityloxyd, 12,2 g Mg, 72,4 g CH_3J , Ä. A: 61%.¹³
 2. β - β -Dimethylacrylsäureester, Ä, CH_3MgJ , Ä 0° .¹⁴
- ¹ SAITZEW: Liebigs Ann. **185**, 151 (1877). — COURTOT: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 978 (1906).
² JAWORSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 436 (1909). S. a. BACON, FARMER: Journ. chem. Soc. London **1937**, 1065. ³ ABELMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4589 (1907).
⁴ Siehe Note 13 auf S. 76.
⁵ PERKIN, PICKLES: Journ. chem. Soc. London **87**, 657 (1905).
⁶ HARRIES: Liebigs Ann. **343**, 347 (1905).
⁷ DOURIS: Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 57 (1913).
⁸ GRIGNARD: Ann. Univ. Lyon (2), H. 6, 1 (1901).
⁹ ABELMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4590 (1907).
¹⁰ GRY: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 379 (1908).
¹¹ PASTUREAU, ZAMENHOF: Bull. Soc. chim. France (4), **39**, 1433 (1926).
¹² SAITZEW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **24**, 469 (1892).
¹³ FELLEBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3578 (1904). — PASTUREAU, BERNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **177**, 327 (1923).
¹⁴ COURTOT: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 984 (1906).

25. *2-Methyl-3-heptenol-2* $(\text{CH}_3)_2\text{COHCH}:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Butylidenaceton, CH_3MgJ , Ä.¹
26. *3-Methylhepten-2-ol-4* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Tiglaldehyd, PropylMgBr, Ä. A: 48%.²
27. *3-Methylhepten-6-ol-3* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.
Allylaceton, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: fast quant.³
28. *4-Methylhepten-3-ol-5* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$.
 α -Methyl- β -aethylacrolein, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.⁴
29. *2,4-Dimethylhexen-4-ol-3* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHOHCH}(\text{CH}_3)_2$.
Tiglaldehyd, IsopropylMgBr, Ä. A: 49%.²
30. *4-Methylhepten-1-ol-4* $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
1. Methylpropylketon, Allyljodid, Zink stehen. A: 30%.⁵
2. Methylpropylketon, Allylbromid tropfen auf unter Ä befindliches Mg-Band
(mit *Jod- [Brom-] allyl angeätzt*). Gut kühlen. A: 88%.⁶
31. *3-Aethylhexen-5-ol-3* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.
Diaethylketon, Allyljodid, Zink. A: 30%.⁷
32. *2,3-Dimethylhexen-5-ol-3* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}:\text{CH}_2$.
Methylisopropylketon, Allyljodid, Zink. A: 40%.⁸
33. *2-Methyl-3-aethylpenten-1-ol-3* $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OHC}_2\text{H}_5$.
Methacrylsäureester, Ä, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä.⁹
34. *5-Methylhepten-3-ol-5* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}:\text{CHC}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}$.
Propylidenaceton, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: 80%.¹⁰
35. *2-Methylocten-6-ol-5* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}:\text{CHCH}_3$.
Crotonaldehyd, IsoamylMgBr, Ä. A: 45%.¹¹
36. *4-Methylocten-1-ol-4* $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Methylbutylketon, Allyljodid auf Zink tropfen.¹²
37. *4-Methylocten-3-ol-5* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
 α -Methyl- β -aethylacrolein, PropylMgCl, Ä. A: 83%.¹³
38. *2,3-Dimethylhepten-5-ol-3* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}(\text{CH}_3)_2$.
2-Methylhepten-5-on-3, CH_3MgJ , Ä.¹⁴

¹ GRIGNARD, DUBIEN: Ann. Chim. (10), **2**, 282 (1924).

² ABELMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1581 (1910).

³ SAND, SINGER: Liebigs Ann. **329**, 176 (1903).

⁴ BJELOUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1581 (1910).

⁵ SEMLJANITZIN: Journ. prakt. Chem. (2), **23**, 264 (1881).

⁶ JAWORSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 437 (1909).

⁷ SCHIROKOW, SAITZEW: Liebigs Ann. **196**, 113 (1879).

⁸ SCHRYVER: Journ. chem. Soc. London **63**, 1336 (1893). — WAGNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **32**, 794 (1901).

⁹ COURTOT: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 982 (1906).

¹⁰ PASTUREAU, ZAMENHOF: Bull. Soc. chim. France (4), **39**, 1433 (1926).

¹¹ GRIGNARD: Ann. Univ. Lyon (2), H. 6, 1 (1901).

¹² TALIEV: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **33**, 26 (1901).

¹³ BJELOUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 625 (1912).

¹⁴ WALLACH: Liebigs Ann. **408**, 200 (1915).

39. 2.4-Dimethylhepten-5-ol-4 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}:\text{CHCH}_3$.
Aethylidenaceton, IsobutylMgCl, Ä.¹

40. 2.5-Dimethylhepten-5-ol-4 $\text{CH}_3\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHOHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
Tiglinaledehyd, IsobutylMgBr, Ä. A: 45%.²

41. 2.4-Dimethylhepten-6-ol-4 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.
1. Methylisobutylketon, $1\frac{1}{2}$ Mol Allyljodid, $\frac{1}{10}$ Vol. Ä abkühlen, auf Zink tropfen. A: 15,5%.³
2. Methylisobutylketon, Allylbromid, Mg, Ä. A: 60%.⁴

42. 2-Aethylhepten-3-ol-2.
Üb. CH_3MgBr , Ä + Aethylpropylacrolein, 1 Vol. Ä 2 Stn. Wb. A: 70%.⁵

43. 2.6-Dimethylhepten-2-ol-6 $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
100 g 2-Methylhepten-2-on-6 + (20 g Mg, 113 g CH_3J , 150 g Ä) gut kühlen, zutropfen. A: quant.⁶

44. 2.6-Dimethylhepten-3-ol-6 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}:\text{CHCOH}(\text{CH}_3)_2$.
Isoamylidenaceton, CH_3MgBr , Ä. A: 80%.⁷

45. 3.4-Dimethylhepten-6-ol-4 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.
Allyljodid, Methyl-sek.-butylketon, Zink. A: 49%.⁸

46. 2-Methyl-3-aethylhexen-5-ol-2 $(\text{CH}_3)_2\text{COHCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.
Aethylallylessigester, CH_3MgJ , Ä.⁹

47. 2.2.3-Trimethylhexen-5-ol-3 $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.
95 g Pinakolin, 107 g Allyljodid, Zink 0°. A: 28%.¹⁰

48. Decen-1-ol-4 $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{CHOH}[\text{CH}_2]_5\text{CH}_3$.
1. 25 g Oenanthol, 27 g Allylbromid, 35 g Ä auf schwach erwärmte Zinkspäne tropfen. A: 50%.¹¹
2. Oenanthol, Allylbromid auf (mit *Allyljodid[bromid]* angeätztes) Mg, Ä. A: 48%.¹²

49. 2.5-Dimethylocten-5-ol-4 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHOHC}(\text{CH}_3):\text{CHCH}_2\text{CH}_3$.
 α -Methyl- β -aethylacrolein, IsobutylMgBr, Ä.¹³

50. 2.6-Dimethylocten-2-ol-6 $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$.
(8 g Mg, 53 g CH_3J , 240 g Ä) 0° + allm. 27 g Methylheptenon. Mehrere Stunden Wb. A: 17 g.¹⁴

51. 2.6-Dimethylocten-6-ol-5 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CHOHC}(\text{CH}_3):\text{CHCH}_3$.
Tiglinaledehyd, IsoamylMgBr, Ä.¹⁵

¹ GRY: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 380 (1908).

² ABELMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1582 (1910).

³ MARKO: Journ. prakt. Chem. (2), **71**, 258 (1905).

⁴ BODROUX, TABOURY: Bull. Soc. chim. France (4), **5**, 813 (1909).

⁵ GRIGNARD, VESTERMANN: Bull. Soc. chim. France (4), **37**, 426 (1925).

⁶ RUPE, SCHLOCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 1500 (1905). — SAND, SINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 3183 (1902).

⁷ Siehe Note 10 auf S. 78.

⁸ Siehe Note 12 auf S. 78.

⁹ PERKIN, PICKLES: Journ. chem. Soc. London **87**, 659 (1905).

¹⁰ GREDIN: Journ. prakt. Chem. (2), **57**, 104 (1898).

¹¹ FOURNIER: Bull. Soc. chim. France (3), **11**, 161 (1894).

¹² JAWORSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **40**, 782 (1908).

¹³ BJELOUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 2331 (1910).

¹⁴ ENKLAAR: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **27**, 415 (1908).

¹⁵ ABELMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4590 (1907).

52. *2-Methyl-3-äthylhepten-5-ol-3* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OHCH}(\text{CH}_3)_2$.
2-Methylhepten-5-on-3, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä.¹
53. *2.5-Dimethylocten-6-ol-5* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}:\text{CHCH}_3$.
Äthylidenaceton, IsoamylMgBr, Ä.²
54. *Äthyl-4-octen-4-ol-3*.
25% Üb. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä auf Äthylpropylacrolein, Ä. A: 70%.³
55. *2.6-Dimethylocten-4-ol-6*.
Isoamylidenaceton, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: 80%.⁴
56. *4-Propylhepten-1-ol-4* $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Butyron, Allyljodid, Zink. A: 30%.⁵
57. *2-Methyl-3-methoxyäthylhexen-5-ol-3* $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{OHCH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.
Isobutyron, Allyljodid, Zink. A: nicht gut.⁶
58. *2-Methyldecen-3-ol-2* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{CH}:\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
Octen-1-carbonsäure-1, CH_3MgJ , Ä 2 Stn. stehen. A: 30%.⁷
59. *4-Methyldecen-1-ol-4* $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OH}[\text{CH}_2]_5\text{CH}_3$.
98 g Methylhexylketon, 130 g Allyljodid 0° auf Zink tropfen.⁸
60. *2.6-Dimethylnonen-6-ol-5* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
IsoamylMgBr, Ä, α -Methyl- β -äthylacrolein. A: 80%.⁹
- 60a. *2.6-Dimethylnonen-2-ol-7*.
Propionaldehyd, MethylheptenylMgBr, Ä.¹⁰
61. *2-Methyldodecen-11-ol-2* $\text{CH}_3:\text{CH}[\text{CH}_2]_8\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
30 g Decen-1-carbonsäure-10-methylester, 50 g CH_3MgJ , Ä.⁷

Dienole.

62. *Heptadien-1.5-ol-4* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CHCHOHCH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.
36,6 g Allylbromid (besser als -jodid, siehe auch FOURNIER: Bull. Soc. chim. France [3], 11, 124 [1894]), 21,2 g Crotonaldehyd in 1 Vol. Ä allm. zu 19,7 g Zinkwolfe in CO_2 . Anwärmen, dann kühlhalten, zuletzt $\frac{1}{2}$ St. kochen. A: 48,7%.¹¹
63. *Heptadien-1.6-ol-4* $(\text{CH}_2:\text{CHCH}_2)_2\text{CHOH}$.
Ameisensäureester, Allyljodid, Zink.¹²
64. *3-Methylheptadien-2.6-ol-4* $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{CHOHC}(\text{CH}_3):\text{CHCH}_3$.
Tiglinlaldehyd, Allylbromid, Ä, Zink.¹³

¹ WALLACH: Liebig's Ann. 408, 201 (1915).² GRY: Bull. Soc. chim. France (4), 3, 380 (1908).³ GRIGNARD, VESTERMANN: Bull. Soc. chim. France (4), 37, 426 (1925).⁴ PASTUREAU, ZAMENHOF: Bull. Soc. chim. France (4), 39, 1433 (1926).⁵ SAITZEW: Liebig's Ann. 196, 109 (1879).⁶ LEBEDINSKY: Journ. prakt. Chem. (2), 23, 22 (1881).⁷ HARDING, WALSH, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London 99, 449 (1911).⁸ BOJANUS: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 24, 472 (1892).⁹ BJELOUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 2331 (1910).¹⁰ DOEVRE: Bull. Soc. chim. France (4), 45, 710 (1929).¹¹ ENKLAAR: Ber. Dtsch. chem. Ges. 49, 211 (1916).¹² SAITZEW: Liebig's Ann. 185, 129 (1877). — KANONNIKOFF, SAITZEW: Liebig's Ann. 185, 148 (1877).¹³ ENKLAAR: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 36, 224 (1917).

65. *4-Methylheptadien-1.6-ol-4* $(\text{CH}_2:\text{CHCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OH}$.

1. 2 Mol Allyljodid, 1 Mol Essigester E.K. langsam auf Zink. Rückflußkühler mit Hg-Ventil. 24 Stn. stehen, einige Stunden kochen. A: 16%.¹
2. 50 g Acetanhydrid, 2 Mol Allyljodid, $\frac{1}{2}$ Vol. Ä auf 2mal die ber. Menge Zink, Ä kühlen. Mehrere Tage stehen. A: 24 g.²

66. *4-Methyloctadien-3.7-ol-5* $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{CHOHC}(\text{CH}_3):\text{CHCH}_2\text{CH}_3$.
 α -Methyl- β -aethylacrolein, Allylbromid, Ä, Zink.³67. *4-Aethylheptadien-1.6-ol-4* $(\text{CH}_2:\text{CHCH}_2)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}$.

1. Propionsäureester, Allyljodid, Zink.⁴
2. 50 g Propionsäureanhydrid, 130 g Allyljodid, 360 g Zink, Ä. A: 39%.⁵

68. *4-Propylheptadien-1.6-ol-4* $(\text{CH}_2:\text{CHCH}_2)_2\text{COHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

1. 400 g Buttersäureester, 1160 g Allyljodid in 2 T 0° auf Zink, noch 1 T stehen. A: 20%.⁶
2. 50 g Buttersäureanhydrid, 103 g Allyljodid, Zink, Ä kühlen. A: 41%.⁵

69. *4-Methoethylheptadien-1.6-ol-4* $(\text{CH}_2:\text{CHCH}_2)_2\text{COHCH}(\text{CH}_3)_2$.

1. Isobuttersäureester, Allyljodid, Zink. A: nicht gut.⁷
2. 97 g Isobuttersäureanhydrid, 215 g Allyljodid, $\frac{1}{2}$ Vol. Ä + 3mal 90 g Zinkspäne. A: 37%.⁵

70. *2.4.6-Trimethylheptadien-2.5-ol-4* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{OHCH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$.
Phoron, CH_3MgJ , Ä. A: 2,5%.⁸71. *2.6-Dimethylnonadien-2.6-ol-8* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHCHOHCH}_3$.
Citral, CH_3MgBr , Ä.⁹72. *2.6-Dimethylnonadien-2.8-ol-6* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.

1. 150 g Allyljodid, 120 g Methylheptenon in 2 Stn. in Zink eintr. 40—50°, dann 12 Stn. stehen. A: 80%.¹⁰
2. 12,6 g Methylheptenon, 12,1 g Allylbromid in 3 Stn. zu 2,4 g Mg (mit CH_3J angeätzt), 30 ccm Ä. Rückflußkühler. A: 9 g.¹¹

73. *5-Aethylnonadien-1.8-ol-5* $(\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{CH}_2)_2\text{COHCH}_2\text{CH}_3$.Sym. Diallylaceton, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä. A: sehr gut.¹¹74. *Isobutyldiallylcarbinol* $(\text{CH}_2:\text{CHCH}_2)_2\text{COHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.16,1 g Isovaleriansäureester, 30 g Allylbromid, 5,94 g Mg. A: 72%.¹²75. *2.6-Dimethyldecadien-2.6-ol-8* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$.
Citral, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.⁹¹ SOROKIN: Liebigs Ann. **185**, 170 (1877).² SAITZEW: Journ. prakt. Chem. (2), **76**, 100 (1097).³ ENKLAAR: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **36**, 230 (1917).⁴ SMIRENSKY: Journ. prakt. Chem. (2), **25**, 59 (1882).⁵ SAITZEW: Journ. prakt. Chem. (2), **76**, 101 (1907).⁶ SAITZEW: Liebigs Ann. **193**, 362 (1878).⁷ RJABININ, SAITZEW: Liebigs Ann. **197**, 70 (1879).⁸ FELLEBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3579 (1904).⁹ D. R. P. 153120 (1904), 154656 (1904).¹⁰ TIEMANN, SCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 693 (1896). — BARBIER, BOUVEAULT: Compt. rend. Acad. Sciences **122**, 843 (1896).¹¹ AUWERS, MOOSBRUGGER: Liebigs Ann. **387**, 190 (1912).¹² MOSKALENKO: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 1862 (1912).

76. Triallylcarbinol $(\text{CH}_2:\text{CHCH}_2)_3\text{COH}$.

200 g Chlorkohlensäureester, 930 g Allyljodid, 2 Vol. Ä 0° langsam auf Zink, Ä. 10 Stn. 0°. A: 192 g.¹

77. Diallylallylalomethylcarbinol $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COH}(\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2)_2$.

200 g Chloressigester, 830 g Allyljodid, 2 Vol. Ä kühlen, langsam auf Zn, Ä. 3 Mon. stehen. A: 51 g.¹

E. Acetylenalkohole.**Primäre Alkohole**

erhält man aus den Na-Verbindungen der Acetylenkohlenwasserstoffe mit Formaldehyd in Aether.² Es empfiehlt sich, im N_2 -Strom zu arbeiten.³ Reaktionsdauer 20—30 Min. A: 70—90%.³

Octin-2-ol-1: Amylacetylen-Na, Trioxymethylen, Ä (9).

Octinol-1: Heptin-Na, Formaldehyd, Ä (10).

Nonin-2-ol-2: Hexylacetylen-Na, Trioxymethylen, Ä (11).

Auch nach der

Methode von GRIGNARD

können solche Alkohole erhalten werden, wenn AcetylenMgHaloide mit Formaldehyd umgesetzt werden.

Aethylpropargylalkohol: ButinylMgCl, Ä + Formaldehyddampf (4).

Octinol-1: HeptinylMgBr, Ä, Formaldehyd (10).

Nonylpropargylalkohol: UndecinylMgBr, Ä, Formaldehyd (18).

Mit *Chlordimethylaether* entstehen die *Methylaether* von Acetylenalkoholen.

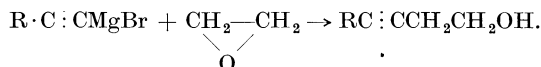
Butin-2-ol-1-methylaether: AllylenMgBr, Ä, Chlordimethylaether (2).

Dimethoxy-1.4-butin-2: AcetylendiMgBr, Chlordimethylaether.⁴

Heptadin-1.5-ol-7: DipropargyldiMgBr, Ä, Chlordimethylaether (20).

Siehe ferner LESPIEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 1761 (1910); **157**, 1439 (1913).

Mit *Aethylenoxyd* reagieren die Mg-Verbindungen der Acetylene nach dem Schema:



1,5 Mol Aethylenoxyd, Ä in 1 Mol $\text{R}\cdot\text{C}:\text{CMgBr}$, Ä bei 20°, dann Wb. A: zirka 40% (Butin-1-ole-4).⁵

Butin-2-ol-1-methylaether: Vinylacetylen, methylalk. Na-Methylat. Analog *Homologe* (2).

Sekundäre Alkohole

aus den Na-Acetylenen und Aldehyden (mit Ausnahme des Formaldehyds).⁶

Butin-1-ol-3: Acetylen-Na, Ä, Acetaldehyd (1).

¹ REFORMATSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 4086 (1908).

² MOUREU, DESMOTS: Bull. Soc. chim. France (3), **27**, 360 (1902).

³ GUEST: Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 862 (1925). Siehe dazu LAI: Bull. Soc. chim. France (4) **53**, 682 (1933).

⁴ GAUTHIER: Ann. Chim. (8), **16**, 289 (1909).

⁵ FAUCONNAU: Compt. rend. Acad. Sciences **199**, 605 (1934).

⁶ MOUREU, DESMOTS: Compt. rend. Acad. Sciences **134**, 355 (1902). — MOUREU: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 151 (1905).

Oder nach GRIGNARD:

2-Methylpentin-4-ol-3: AcetylenMgBr, Ä, Isobutyraldehyd (5a).

Nonin-3-ol-2: AmylacetylenMgBr,¹ Ä, Acetaldehyd (12).

2-Methylundecin-5-ol-4: AmylacetylenMgBr, Ä, Isovaleraldehyd (17).

Tertiäre Alkohole.

1. Aus Ketonen mit Acetylen-Na oder Acetylen + Na, K oder NaNH₂.

3-Aethylpentin-1-ol-3: Diaethylketon, Acetylen, Na (7).

Dehydrolinalool: Methylheptonon, NaNH₂, Acetylen (19).

2. Aus Ketonenolaten und Acetylen:²



Das Acetylen wird unter Druck eingeleitet. Lösungsmittel Ä oder Bzl.³

Methylisohexylaethylcarbinol: Methylisohexylketon-Na, Ä (Bzl) (16).

3. Aus Ketonen und AcetylenMgBr, Ä.

2-Methylhexin-3-ol-2: Aceton, AethylacetylenMgBr, Ä (6).

2.2.3-Trimethylhexin-4-ol-3: Pinakolin, MethylacetylenMgBr, Ä (13).

2-Methylnonin-3-ol-2: Aceton, AmylacetylenMgBr, Ä (15).

4. Aus Säurederivaten.

4-Methylheptadiin-2.5-ol-4: AllylenMgBr, Ä, Essigester (22).

Triallylencarbinol: AllylenMgBr, Ä mit Diaethylcarbonat oder Chlorameisensäureester (23).

Beschreibung der Synthesen.

1. Butin-1-ol-3 CH₃CHOHC:CH.

20—25 g Acetaldehyd — 30° + 2 g aetherfeuchtes Acetylen-Na. Rückfluß Wb. A: 0,23 g.⁴

2. Butin-2-ol-1 CH₃C:CCH₂OH.

Methylaether: 1. AllylenMgBr, Ä, Chlordimethylaether.⁵

2. Vinylacetylen, Methanol, wenig Na-Methylat 105°. A: gut. Analog *Homologe*.⁶

3. 2-Methylbutin-3-ol-2 CH:C(CH₃)₂OH.

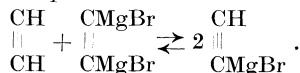
1. Acetylen, Na(K)-Aceton, Ä — 20°. ⁷

2. Aceton, Na(Na₂)-Acetylen, Ä — 20° oder in flüss. NH₃. A: quant.^{4, 8}

¹ Zur Darstellung des AcetylenmonoMgBr muß schon bei der Darstellung der Magnesyilverbindung Acetylen eingeleitet und die fertige Verbindung unter Acetylen stehen gelassen werden. JOZITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **38**, 253 (1906). — KRESTINSKI, MARJIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 866 (1927).

² D. R. P. 280226 (1914). — SCHEIBLER, FISCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 2903 (1922). — RUPE, RINDERKNECHT: Liebigs Ann. **442**, 72 (1925).

³ LOCQUIN, WOUSSENG: Compt. rend. Acad. Sciences **174**, 1427 (1922).



⁴ HESS, MUNDERLOH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 381 (1918).

⁵ JOZITSCH, ORELKIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 373 (1910).

⁶ JACOBSON, DYKSTRA, CAROTHERS: Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 1169 (1934).

⁷ D. R. P. 280226 (1914), 284764 (1915).

⁸ D. R. P. 285770 (1915); siehe auch D. R. P. 286920 (1915), 291185 (1916), 293059 (1916).

4. *Aethylpropargylalkohol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}:\text{CCH}_2\text{OH}$.
ButinylMgCl, Ä (aus 20 g Butin) 0° rühren, + 30 g Formaldehyddampf in 20 Min.
1 St. Wb. A: 70%.¹
5. *3-Methylpentin-1-ol-3* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHC}:\text{CH}$.
Methylaethylketon, Acetylen-Na oder Acetylen + NaNH_2 oder Na-Aethylat.^{2, 6}
- 5a. *2-Methylpentin-4-ol-3* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOHC}:\text{CH}$.
43 g Mg, 210 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, 500 ccm Ä. E.K. 50 l Acetylen einleiten + 135 g Iso-
butyraldehyd 12 Stn. stehen. A: 15 g.⁴
6. *2-Methylhexin-3-ol-2* $(\text{CH}_3)_2\text{COHC}:\text{CC}_2\text{H}_5$.
Aceton, AethylacetylenMgBr, Ä. A: 75%.⁵
7. *3-Aethylpentin-1-ol-3* $\text{CH}:\text{CC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$.
Diaethylketon, Acetylen-Na, oder Acetylen + Na, K oder NaNH_2 .^{2, 3}
8. *Methyl-tert.-butylaethylcarbinol*.
1 Mol Pinakolin-Na, 250 ccm Ä, 0° . 11 l Acetylen in 1 St., $\frac{1}{2}$ at Überdruck,
einleiten.⁶
9. *Octin-2-ol-1* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{C}:\text{CCH}_2\text{OH}$.
Amylacetylen-Na, Trioxymethylen, Ä.⁷
10. *Octinol-1*.
1. (37 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, 8 g Mg, 200 g Ä) + 33 g 70proz. Heptin 1 St. stehen, Ä abdest.,
E.K. Formaldehyd 4 Stn. im N_2 -Strom einleiten, 12 Stn. 0° . A: 83%.⁸
2. Heptin-Na, Ä, Formaldehyd, N_2 -Strom. A: 18%.⁸
11. *Nonin-2-ol-2* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{C}:\text{CCH}_2\text{OH}$.
Hexylacetylen-Na, Trioxymethylen, Ä.⁹
12. *Nonin-3-ol-2* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{C}:\text{CCHOHCH}_3$.
Acetaldehyd + (Amylacetylen, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä).¹⁰
13. *2.2.3-Trimethylhexin-4-ol-3* $\text{CH}_3\text{C}:\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHC}(\text{CH}_3)_3$.
MethylacetylenMgBr, Ä, Pinakolin.¹¹
14. *Dipropylaethylcarbinol*.
Dipropylketon-Na, Ä 0° . $\frac{1}{2}$ at Überdruck Acetylen einleiten.¹²
15. *2-Methylnonin-3-ol-2* $(\text{CH}_3)_2\text{COHC}:\text{C}[\text{CH}_2]_4\text{CH}_3$.
AmylacetylenMgBr, Ä, Aceton. A: 80%.¹³
16. *Methylisohexylaethylcarbinol*.
Methylisohexylketon-Na, Ä (oder Bzl) 0° . $\frac{1}{2}$ at Überdruck Acetylen einleiten.¹²
17. *2-Methylundecin-5-ol-4* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHOHC}:\text{C}[\text{CH}_2]_4\text{CH}_3$.
Isovaleraldehyd + (Amylacetylen, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä).¹⁰

¹ LAI: Bull. Soc. chim. France (4), 53, 682 (1933).² Siehe Note 6 auf S. 82.³ D. R. P. 289 800 (1916).⁴ KRESTINSKI, MARJIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1867 (1927).⁵ DUPONT: Compt. rend. Acad. Sciences 148, 1524 (1909).⁶ LOCQUIN, WOUSENG: Compt. rend. Acad. Sciences 174, 1427 (1922).⁷ MOUREU, DESMOTS: Bull. Soc. chim. France (3), 27, 361 (1902).⁸ GUEST: Journ. Amer. chem. Soc. 47, 862 (1925).⁹ MOUREU, DESMOTS: Bull. Soc. chim. France (3), 27, 363 (1902).¹⁰ MOUREU: Bull. Soc. chim. France (3), 33, 155 (1905).¹¹ JOZITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 35, 1270 (1903).¹² LOCQUIN, WOUSENG: Compt. rend. Acad. Sciences 174, 1427 (1922).¹³ JOZITSCH: Bull. Soc. chim. France (3), 28, 923 (1902).

18. *Nonylpropargylalkohol* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_8\text{C}:\text{CCH}_2\text{OH}$.
 (24 g Mg, 110 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, 200 g Ä), 155 g Undecin 1 St. Wb. + 60 g Formaldehyd-
 dampf in $\frac{1}{2}$ St. A: 90%.¹
19. *Dehydrolinalool* $\text{CH}:\text{CC}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$.
 30 g Methylheptenon. 150 g Ä, E.K. langsam auf 18 g NaNH_2 , Ä, andauernd
 kühlen, 24 Stn. Acetylen einleiten. A: 80%.²
20. *Heptadiin-1.5-ol-7* $\text{CH}:\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}:\text{CCH}_2\text{OH}$.
Methyläther: Chlordimethyläther + (Dipropargyl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä).³
21. *Heptadiin-2.5-ol-4* $(\text{CH}_3\text{C}:\text{C})_2\text{CHOH}$.
 AllylenMgBr, Ä + 3 Mol Ameisensäureester — 25°.⁴
22. *4-Methylheptadiin-2.5-ol-4* $\text{CH}_3\text{C}:\text{CC}(\text{CH}_3)\text{OHC}:\text{CCH}_3$.
 AllylenMgBr, Ä, Essigester.³
23. *Triallylencarbinol* $(\text{CH}_3\text{C}:\text{C})_3\text{COH}$.
 AllylenMgBr, Ä + Diaethylcarbonat oder Chlorameisensäureester.³

F. Glykole.

a) Primäre Glykole.

Bei der Kondensation von Formaldehyd mit aliphatischen Aldehyden durch Alkalien.

2.2-Dimethylpropandiol-1.3: Isobutyraldehyd, Formalin, Kalkmilch oder alk. KOH (14).

2-Methyl-2-propylpropandiol-1.3: Methylpropylacetaldehyd, Formalin, Kalilauge (37).

Nitroderivate der diprimären Glykole entstehen bei der Kondensation von 2 Mol Formaldehyd mit Nitroparaffinen durch geringe Mengen von Alkalien.

2-Nitropropandiol-1.3: Nitromethan, Trioxymethylen, methylalk. KOH (1).

2-Brom-2-nitropropandiol-1.3: Bromnitromethan, Formaldehyd (1).

2-Nitro-2-methylpropandiol-1.3: Nitroäthan, Formaldehyd, wenig wäss. KHCO_3 (6).

2-Nitro-2-methylolbutanol-1: Nitropropan, Formaldehyd oder Nitrobutanal, Formaldehyd und Pottasche (13).

2-Nitro-3-methyl-2-methylolbutanol-1: Nitroisobutan, Formaldehyd, wäss. K_2CO_3 (27).

2-Nitro-4-methyl-2-methylolpentanol-1: 4-Nitro-2-methylbutan, Formalin, Spur KOH (41).

Dialkyläther der diprimären Glykole entstehen:

Aus Halogendialkyläther und GRIGNARDverbindungen:

Butandiol-1.4-dimethyläther: Bromdimethyläther, Ä, Methyl- γ -Jodpropyläther-Mg, Ä (3).

Pentandiol-1.5-diisoamyläther: Brommethylisoamyläther, δ -Brombutylisoamyläther-Mg, Ä (8).

¹ LAI: Bull. Soc. chim. France (4), **53**, 682 (1933).

² RUZICKA, FORNASIR: Helv. chim. Acta **2**, 184 (1919).

³ LESPIEAU: Ann. Chim. (9), **2**, 290 (1914).

⁴ JOZITSCH, LEBEDEV: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 1494 (1910). — VIGNIER: Ann. Chim. (8), **28**, 525 (1913).

Nonandiol-1.9-dimethylaether: Chlormethylaether, (1.7-Dibrompentan, 2 Mg, Ä) (58).

Ebenso entstehen die *Acetylglykolderivate*:

Pentin-2-diol-1.5-dimethylaether: Chlordimethylaether, Butin-1-ol-4-methylaether, MgBr, Ä (112).

Octadiin-2.6-diol-1.8-dimethylaether: Chlordimethylaether, DipropargyldiMgBr, Ä (127).

Butin-2-diol-1.4-dimethylaether: Chlordimethylaether, AcetylenMgBr, Ä (111).

Durch Wurtzreaktion mit Natrium oder Magnesium:¹

Hexandiol-1.6-diaethylaether: Aethyl- γ -brompropylaether, Ä, Natrium beim Kochen (15).

Heptandiol-1.7-dimethylaether: Pentamethylenbromid, Chlor(Brom)dimethylaether, Mg (28).

Octandiol-1.8-dimethylaether: Hexamethylenbromid, Chlordimethylaether, Mg (43).

Dodecandiol-1.12-dimethylaether: 6-Jodhexanol-1-methylaether, Natrium (85).

Undecandiol-1.11-dimethylaether: 1,9-Dibromnonan, Chlordimethylaether, Mg (79).

Durch Elektrolyse von Alkoxy-carbonsäuren:

Butandiol-1.4-diisoamylaether: β -Isoamyloxypropionsaures K in Wasser elektrolysieren (3).

Hexandiol-1.6-diaethylaether: γ -Äthoxybuttersaures K in wenig Wasser bei 0° an Pt-Elektroden elektrolysieren (15).

Butin-2-diol-1.4: entsteht aus Trioxymethylen und AcetylendiMgBr, Ä (111).

Hexadiin-2.4-diol-1.6: aus Propargyl-Kupfer durch Ferricyankalium (126).

b) Primär-sekundäre Glykole.

1. Reduktion von Aldehyden.

Butandiol-1.3: 2 Mol Acetaldehyd, Ä oder Bzl in CO₂Atmosphäre auf 2proz. *Magnesiumamalgam*. Die Ausbeute ist gering, noch schlechter in Wasser mit 1proz. Na-Amalgam (2).

2-Methylpentandiol-1.3: Propionaldehyd, 2proz. Mg-Amalgam (20).

2. Einwirkung des Sonnenlichtes.

2-Methylpropandiol-1.2: Aceton, Methanol belichten (5).

3. Elektrolyse.

Butandiol-1.3: Elektrolyse eines Gemisches von Aceton und Formaldehyd (2).

Nitroderivate der primär-sekundären Glykole entstehen aus Nitroalkoholen beim Stehen mit Aldehyden und wenig wäss. Alkali.

2-Chlor-2-nitrobutandiol-1.3: Chlornitroäthylalkohol, Acetaldehyd, Wasser und wenig K₂CO₃ (2).

2-Brom-2-nitrobutandiol-1.3: Bromnitroisopropylalkohol, Formalin (2).

¹ Bromide sind auch hier den Jodiden vorzuziehen. NOYES: Amer. chem. Journ. 19, 773 (1897). — DIONNEAU: Ann. Chim. (9), 3, 217 (1915).

2-Nitro-2-methylbutandiol-1.3: Nitrobutanol-2, Formalin, etwas wäss. K_2CO_3 (12).

5-Nitro-2-methylhexandiol-4.6: 5-Nitro-2-methylpentanol-4, Formalin, etwas Kalilauge (31).

Aether der primär-sekundären Glykole können nach der

4. Methode von GRIGNARD

erhalten werden.

2-Methylpropandiol-1.2-methylaether-1: Methoxyessigester, CH_3MgJ , Ä (5).

2-Aethylbutandiol-1.2-methylaether-1: Methoxyessigester, C_2H_5MgJ , Ä (21).

ε.ε.ε-Trichlor-δ-oxxy-α-methoxypentan: Chloral, 1-Methoxy-3-jodpentan-Mg, Ä (7).

Aus *Aldolen* entstehen die freien Glykole.

2.2-Dimethylbutandiol-1.3: Formisobutyraldol, Ä und CH_3MgJ , Ä (25).

2.2-Dimethylpentandiol-1.3:¹ Formisobutyraldol, Ä und C_2H_5MgJ , Ä (34a). Analog die *Isoamyl*-, *Isohexyl*- und *Heptylverbindungen*.²

5. Kondensation von Aldehyden durch Kalilauge, Kalkmilch oder KCN:

2.2.5-Trimethylhexandiol-1.3: Isobutyraldehyd, Isovaleraldehyd, alk. KOH (62).

2.2.4-Trimethylpentandiol-2.3: Isobutyraldehyd, alk. KCN, Wb. (53).³

c) Disekundäre Glykole.

1. Reduktion von Aldehyden.

Diese kann mit *Magnesiumamalgam*,⁴ schlechter mit *Natriumamalgam*,⁵ oder mit dem *Zink-Kupfer-Paar*⁶ oder *Zink*⁷ oder endlich *elektrolytisch*⁸ vorgenommen werden.

Butandiol-2.3: Acetaldehyd in verd. H_2SO_4 bei 60° el. reduzieren oder in Ä mit 2proz. Mg-Amalgam (4).

Hexandiol-3.4: Propionaldehyd, Ä, 2proz. Mg-Amalgam (18).

Tetradecandiol-7.8: Heptylalkohol in verd. H_2SO_4 bei 15—20° el. reduzieren oder in Eisessig mit Na-Amalgam (94).

Hexadien-1.5-diol-3.4: Acrolein in verd. Essigsäure mit Zn-Cu reduzieren (106).

Citralglykol: Citral in Eisessig, A und Wasser mit Zink (110).

2. Reduktion von Estern.

Hexadecandiol-8.9: Caprylsäuremethylester, A, Na. A: sehr gering (100).

3. *Disekundäre Glykole* aus Aldehyden und Ketonen durch Belichtung.

Durch andauerndes Stehen im Sonnenlicht:

Butandiol-2.3: aus Acetaldehyd und Alkohol oder aus Aceton und Acetaldehyd (4).

2.7-Dimethyloctandiol-4.5: aus Aceton und Isoamylalkohol (70).

¹ Auch aus Oxypivalinsäureester, C_2H_5MgBr , Ä. LETELLIER: Compt. rend. Acad. Sciences 146, 344 (1908).

² SABETAY, BLÉGER: Bull. Soc. chim. France (4), 47, 885 (1930).

³ Weniger gut in der Kälte mit $Ca(OH)_2$ oder Lauge. FRANKE: Monatsh. Chem. 17, 673 (1896).

⁴ CIUSA, MILANI: Gazz. chim. Ital. 45 I, 83 (1915).

⁵ BÖESEKEN, VAN SENDEN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 32, 26 (1913).

⁶ GRINER: Ann. Chim. (6), 26, 369 (1892).

⁷ VERLEY: Bull. Soc. chim. France (3), 21, 412 (1899).

⁸ D. R. P. 277392 (1914).

4. Nach GRIGNARD:

Aus Aldolen mit 2—2,5 Mol von GRIGNARDS Reagens:

Pentandiol-2.4: Acetaldol, CH_3MgJ , Ä (9).

Hexandiol-2.4: Acetaldol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (16).

3-Methylpentandiol-2.4: 2-Methylbutanol-3-al-1, CH_3MgJ , Ä (23).

3-Methylhexandiol-2.4: Propionaldol, Ä, CH_3MgJ , Ä oder 2-Methylbutanol-3-al-1, Ä, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Mg}$, Ä (32).

3-Methylheptandiol-2.4: Acetpropionaldol, PropylMgBr , Ä (46).

Aus Aldehyden,¹ Dialdehyden oder Oxysäureestern:

4-Methylheptandiol-3.5: Propionaldehyd, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (50).

Hexyldimethylglykol: Hexylglykolsäureester, CH_3MgJ , Ä (57).²

Aethyl-3-heptandiol-2.4: Dibutanal, 2 Mol CH_3MgBr , Ä (66).

2.7-Dimethyloctandiol-4.5: Isovaleraldehyd, PropylMgJ , feuchter Ä (70).

Hexin-3-diol-2.5: Acetaldehyd, AcetylendiMgBr, Ä (113).

Hexachlor-(brom)-hexin-3-diol-2.5: Chloral (Bromal), Acetylen diMgBr, Ä (113).

2.7-Dimethyloctin-4-diol-3.6: Isobutyraldehyd, AcetylendiMgBr, Ä (116).

2.9-Dimethyldecin-5-diol-4.7: Isovaleraldehyd, AcetylendiMgBr, Ä (117).

Hexadecin-8-diol-7.10: Oenanthol, AcetylendiMgBr, Ä (121).

Octadien-1.7-in-4-diol-3.6: Acrolein, AcetylendiMgBr, Ä (129).

Hexachlordecadiin-3.7-diol-2.9: Chloral, DipropargyldiMgBr, Ä (130).

Decadien-2.8-in-5-diol-4.7: Crotonaldehyd, Acetylen bis MgBr, Ä (131).

Aether der diskundären Glykole:

Hexandiol-2.5-methylaether: γ -Methoxyvaleraldehyd, CH_3MgJ , Ä (17).

Hexin-3-diol-2.5-dimethylaether: α -Chloraethylmethylaether, AcetylendiMgBr, Ä (113).

Hexin-3-diol-2.5-diaethylaether: α -Chloraethylallylaether oder Aethyl- α . β -dichloraethylaether, AcetylendiMgBr, Ä (113).

2-Chlor-2-nitropentandiol-2.4: Chlornitroethylalkohol, Propionaldehyd (9).

Octadiin-3.5-diol-2.7: Entsteht aus Methylacetylenylcarbinol-Kupfer mit Ferricyankalium (128).

d) Primärtertiäre Glykole.

Nach GRIGNARD.

Aus Oxyketonen, Oxysäuren und Lactonen.³ Für die Hydroxylgruppe muß 1 Mol Reagens in Rechnung gestellt werden.

2-Methylpentandiol-2.5: γ -Oxybuttersäurelacton, Ä mit CH_3MgJ , Ä (22).

3-Dimethoethylolpentanol-3: Oxypivalinsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (64).

2-Methylbutandiol-1.2: Acetol, Ä, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (11).

2-Methylhexandiol-2.6: δ -Acetobutylalkohol, CH_3MgJ , Ä (29).

2.5-Dimethylhexandiol-1.2: entsteht aus Glycerin- α -chlorhydrin mit 4 Mol IsoamylMgBr, Ä unter Umlagerung (49).

¹ Bei einer dieser Synthesen wird die Anwendung von feuchtem Aether vorgeschrieben. CLARKE: Journ. Amer. chem. Soc. **31**, 115 (1909). — Auch SCHMALFUSS, WETZEL: Journ. prakt. Chem. (2), **109**, 158 (1925), geben an, daß Feuchtigkeit durch einen entsprechenden Überschuß an Reagens unschädlich gemacht werden kann.

² Analog *Isobutyldimethyl-, Diaethyl-dipropylglykol*. NICOLLE: Bull. Soc. chim. France (4), **39**, 55 (1926).

³ HOUBEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 489 (1904).

Aether der primär-tertiären Glykole werden nach GRIGNARDS Methode erhalten:

1. Aus *Alkoxyketonen*:
 - 2-Methylbutandiol-1.2-*Aethylaether*-1: Aethoxyaceton, C_2H_5MgBr , Ä (11).
 - 2-Methylpentandiol-1.2-*aethylaether*-1: Aethoxyaceton, $PropylMgCl(J)$, Ä (19).
 - 3-Methylhexandiol-1.2-*aethylaether*: Aethoxymethylaethylketon, $PropylMgCl$, Ä (33).
 - 2-Methyloctandiol-1.2-*aethylaether*: Aethoxyaceton, $HexylMgBr$, Ä (60).
 - 2-Methylnonandiol-1.2-*aethylaether*: Aethoxyaceton, $HeptylMgBr$, Ä (68).
 - 2-Methyl-5-methylolactanol-5-*aethylaether*: Aethoxypentanon, $IsoamylMgBr$, Ä (69).
 - 2-Methyl-4-methylolhexanol-4-*aethylaether*: Aethoxymethylaethylketon, $IsobutylMgCl$, Ä (48).
2. Aus *Alkoxyessigsäureestern*:
 - 3-Methylolpentanol-3-*aethylaether*: Aethoxyessigester, C_2H_5MgBr , Ä (24).
 - 2-Propylpentandiol-1.2-methyl(*aethyl*)*aether*: Methoxy(Aethoxy)essigester, $PropylMgJ$, Ä (45).
 - 2.6-Dimethyl-4-methylolheptanol-4-*aethylaether*: Aethoxyessigester, $IsobutylMgBr$, Ä (73).
 - 2.8-Dimethyl-5-methylolnonanol-5-*aethylaether*: Aethoxyessigester, $IsoamylMgBr$, Ä (87).
 - 4-Methylolheptadien-1.6-ol-4-*aethylaether*: Aethoxyessigester, $AllylMgBr$, Ä (107).
3. Durch die Einwirkung von Zink, Magnesium, Magnesiumamalgam oder dem Kupferzinkpaar auf Ketone und Chlormethylaethylaether:
 - 2-Methyloctandiol-1.2-*aethylaether*: Methylhexylketon, Chlormethylaethylaether, Ä und Mg mit etwas $HgCl_2$ (60).
 - 2-Methylnonandiol-1.2-*aethylaether*: Methylheptylketon, Chlormethylaethylaether, Ä und Mg + $HgCl_2$ (68).
 - 2-Methyldecandiol-1.2-*aethylaether*: Methyloctylketon, Chlormethylaethylaether, Ä und Zn, Mg oder Cu-Zn (80).
 - 2-Methyldodecandiol-1.2-*aethylaether*: Methyldecylketon, Chlormethylaethylaether, Ä mit Zink, Magnesium usw. (93).
 - 2-Methylundecandiol-1.2-*aethylaether*: entsteht aus Methylnonylketon, Mg (+ $HgCl_2$), Ä und $IsoamylMgBr$, Ä (84).

e) Sekundärtertiäre Glykole.

1: Durch die Einwirkung von Sonnenlicht auf Aceton und Alkohole:

- 2-Methylbutandiol-2.3: Aceton, Alkohol im Licht (10).
- 2.5-Dimethylhexandiol-2.3: Aceton, Isoamylalkohol im Sonnenlicht (47).

2. Nach GRIGNARD.

Aus *Oxyketonen*. Mit 2 Mol Reagens:

- 3-Aethylpentandiol-2.3: Pentanol-2-on-3, C_2H_5MgBr , Ä (34).
- 5-Methylhexandiol-3.5: Hexanol-3-on-5, CH_3MgBr , Ä (39).
- 2-Methyl-2.4-heptandiol: Heptanol-4-on-2, CH_3MgJ , Ä (55).
- 5-Methyl-3.5-heptandiol: Hexanol-3-on-5, C_2H_5MgBr , Ä (56).
- 2.6-Dimethylheptandiol-4.6: 2-Methylheptanol-4-on-6, CH_3MgBr , Ä (67).

Aus α -Oxysäureestern. Mit stark überschüssigem Reagens:

2-Methylhexandiol-2.3: α -Oxyisobuttersäuremethylester, PropylMgBr, Ä (30).

3-Aethylpentandiol-2.3: Milchsäureester, C_2H_5MgBr , Ä (34).

2.4-Dimethylpentandiol-2.3: α -Oxyisovaleriansäureester, CH_3MgJ , Ä (35).

Propyldiaethylglykol: α -Oxypentansäureester, C_2H_5MgBr , Ä (42).

2-Methylheptandiol-2.3: α -Oxyisobuttersäuremethylester, ButylMgBr, Ä (44).

Hexyldiaethylglykol: Hexylglykolsäureester, C_2H_5MgBr , Ä (78).

Aus Lactonen:

2-Methylhexandiol-2.5: γ -Valerolacton, CH_3MgJ , Ä (36).

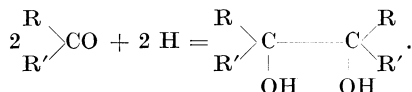
f) Ditertiäre Glykole.

1. α -Glykole (Pinakone).

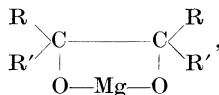
Pinakone entstehen durch Reduktion von Ketonen mit *Natrium* und reinem Wasser, 20—30proz. K_2CO_3 -Lösung oder oft besser 30proz. KOH.¹ Das Keton wird dazu, in Aether, Benzol oder Ligroin gelöst, über das Natrium usw. geschichtet. Oder man schüttelt mit *Na-Amalgam*, Wasser oder wässrigem Alkohol oder feuchtem Aether.

Ebenso kann man mit *Magnesiumamalgam*² reduzieren, das besonders wirkungsvoll ist, wenn es durch Einwirken einer Sublimatlösung in Aceton auf sehr dünnen Mg-Draht hergestellt wurde.³ Man löst das Keton in Benzol und erhitzt auf dem Wasserbad.

Die Bildungsgleichung für Pinakone ist:



Mit Magnesium entsteht primär die Verbindung



die durch kochendes Wasser zerlegt wird.

*Calciumamalgam*⁴ gibt schlechte Ausbeuten, dagegen scheint *Aluminiumamalgam*, namentlich bei Gegenwart von etwas *Jod*, sogar dem Mg-Amalgam überlegen zu sein. Man arbeitet ohne Lösungsmittel⁵ oder in CCl_4 oder Benzol.⁶

Die *elektrolytische Reduktion* in saurer Lösung an Sn- oder Cu-haltigen Pb-Kathoden⁷ ist hier nicht zu empfehlen.

2.3-Dimethylbutandiol-2.3 (Pinakon): aus Aceton nach allen vorstehend beschriebenen Methoden (26).

3.4-Dimethylhexandiol-3.4: Diaethylketon mit Na-Amalgam (A: schlecht) oder mit Aluminiumamalgam oder Magnesiumamalgam (A: gut) (52).

¹ THIELE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 454 (1894).

² COUTURIER, MEUNIER: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 454 (1905).

³ HOLLEMAN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **25**, 206 (1906).

⁴ KYRIAKIDES: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 536 (1914).

⁵ D. R. P. 241 896 (1911).

⁶ D. R. P. 251 330 (1912), 251 331 (1912). — BRAUN, KITTEL: Monatsh. Chem. **27**, 804 (1906).

⁷ ELBS, BRAND: Ztschr. Elektrochem. **8**, 784 (1902). — GOLDBERGER, TANDLER: Monatsh. Chem. **26**, 1474 (1905). — D. R. P. 113 719 (1900), 252 759 (1912), 306 523 (1918).

4.5-Dimethyloctandiol-4.5: Methylpropylketon mit Na-, Mg- oder Al-Amalgam (72).

3.4-Diaethylhexandiol-3.4: Diaethylketon mit Na und 20proz. K_2CO_3 oder mit Al- oder Mg-Amalgam (76).

2.3.4.5-Tetramethylhexandiol-3.4: Methylisopropylketon, Bzl mit Na, Wasser (77).

4.5-Diaethyloctandiol-4.5: Aethylpropylketon, Na, Wasser. Oder el. Reduktion (89).

2.4.5.7-Tetramethyloctandiol-4.5: Methylisobutylketon, Ä, Na, Wasser (90).

3.4.5.6-Tetramethyloctandiol-4.5: Methyl-sek.-butylketon, Ä, Na, Wasser (91).

2.2.3.4.5.5-Hexamethylhexandiol-3.4: Pinakolin, Ä, Na, Wasser (92).

2.5.6.9-Tetramethyldecandiol-5.6: Methylisoamylketon, Ä, Na, Wasser (95).

4.5-Dipropyloctandiol-4.5: Butyron, Na, wenig Wasser (96).

2.6.7.11-Tetramethyldodecandiol-6.7: Methylisohexylketon, Ä, Na, Wasser (101).

5.6-Diisopropyldecandiol-5.6: Isopropylbutylketon, Na, feuchter Ä (103).

10.11-Dimethyleikosandiol-10.11: Methylnonylketon, Ä, Wasser, Na (105).

5.6-Dimethyldecadien-1.9-diol-5.6: Allylacetone, Na-Amalgam (108).

Nach GRIGNARD mit α -Oxysäureestern:

Pinakon: α -Oxybuttersäureester, CH_3MgJ , Ä (26).

2.3-Dimethylpentandiol-2.3: Methylaethylglykolsäuremethylester, Ä, CH_3MgJ , Ä (38).

2-Methyl-3-aethylpentandiol-2.3: α -Oxyisobuttersäureester, Ä, C_2H_5MgBr , Ä (54).

2.2.3.4-Tetramethylpentandiol-3.4: Tetramethylmilchsäuremethylester, CH_3MgJ , Ä (59).

2-Methyl-3-propylhexandiol-2.3: α -Oxyisobuttersäureester, PropylMgBr, Ä (74).

2-Methyl-3-butylheptandiol-2.3: α -Oxyisobuttersäuremethylester, ButylMgBr, Ä (86).

α,α -Dimethyl- α,α' -diisoamylaethylenglykol: α -Oxyisobuttersäureester, IsoamylMgBr, Ä (99).

Nach GRIGNARD mit Ketonalkoholen:

4-Propyl-5-methylhexandiol-4.5: 3-Propyl-3-hexanolon-2, CH_3MgJ , Ä.¹

4-Propyl-5-methyloctandiol-4.5: 3-Propyl-3-hexanolon-2, PropylMgBr, Ä.¹

3-Butyl-2-methylbutandiol-2.3: 3-Butyl-3-butanolon-2, CH_3MgJ , Ä.¹

Nach GRIGNARD mit α -Diketonen oder Oxalsäureester.

Mit 4 Mol Reagens.

Pinakon: Diacetyl, CH_3MgJ , Ä (26); Oxalsäureester, CH_3MgJ , Ä (26).

3.4-Dimethylhexandiol-3.4: Dimethyloxalat, C_2H_5MgJ , Ä (52).

Tetraallylenylaethylenglykol: Oxalsäureester, AllylenMgBr, Ä (134).

Methylaethylpinakon: Diacetyl, AethylMgBr, Ä.² Analog *Methylpropylpinakon*.²

Durch Sonnenlicht:

Pinakon: Aceton, Isopropylalkohol (26).

¹ LOCQUIN, WOUSENG: Compt. rend. Acad. Sciences 176, 682 (1923).

² PACE: Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (6), 8, 309 (1929).

Disjunkte ditertiäre Glykole.

Die Synthesen von ditertiären Glykolen, denen Hydroxyle sich nicht in 1.2-Stellung befinden, erfolgt ausschließlich mittels Organomagnesiumverbindungen.

Aus Diketonen:

2.5-Dimethylhexandiol-2.5: Acetylaceton, CH_3MgJ , Ä (51).

Aus Ketonsäureestern. Mit drei Molekülen Reagens:

2.5-Dimethylhexandiol-2.5: Lävulinsäureester, CH_3MgBr , Ä (51).

2.3.3.4-Tetramethylpentandiol-2.4: Dimethylacetessigester, CH_3MgJ , Ä (63).

2-Methyl-3-methoxyethylol-3-pentanol-2: Aethylacetessigester, CH_3MgJ , Ä (65).

3-Methyl-6-aethylol-3.6: Lävulinsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (83).

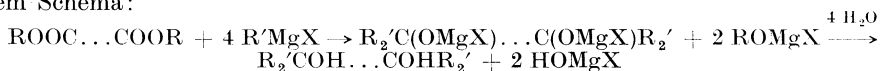
2.5.11-Trimethyl-8-methobutylododecandiol-5.8: Lävulinsäureester, IsoamylMg-Br, Ä (102).

α -Methyl- α . α' . α' -triallylenyltetramethylenglykol: Lävulinsäureester, Allylen-MgBr, Ä (133).

Nach der Methode von BARBIER:

4-Methyl-7-allyldecadien-1.9-diol-4.7: Lävulinsäureester, Allylbromid + Mg (109).

Aus Dicarbonsäureestern¹ (mit Ausnahme der Oxalsäureester).² Nach dem Schema:



werden 4 Mol Reagens verbraucht.

2.5-Dimethylhexandiol-2.5: Bernsteinsäureester, CH_3MgJ , Ä (51).

3.6-Diaethyloctandiol-3.6: Bernsteinsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (88).

2.6-Dimethylheptandiol-2.6: Glutansäure, CH_3MgBr , Ä (61).

2.7-Dimethyloctandiol-2.7: Adipinsäureester, CH_3MgBr , Ä (71).

3.8-Diaethyldecandiol-3.8: Adipinsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (98).

4.9-Dipropyldodecandiol-4.9: Adipinsäureester, PropylMgJ, Ä (104).

2.4.7-Trimethyloctandiol-2.7: β -Methyladipinsäuredimethylester, CH_3MgJ , Ä (81).

2.11-Dimethyldodecandiol-2.11: Sebacinsäureester, CH_3MgJ , Ä (97).

3.12-Diaethyltetradecandiol-3.12: Sebacinsäureester, 100% üb. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, viel Ä.³

Aus Ketonalkoholen. Mit 2 Mol Reagens:

2.4-Dimethylpentandiol-2.4: Diacetonalkohol, $\text{CH}_3\text{MgBr}(\text{J})$, Ä (40).

Aus Dimagnesiumverbindungen und Ketonen:

2.8-Dimethylnonandiol-2.8: 1.5-PentandiMgBr, Ä, Aceton (82).

2.5-Dimethylhexin-3-diol-2.5: AcetylendiMgBr, Ä, Aceton (114).

3.6-Dimethyloctin-4-diol-3.6: AcetylendiMgBr, Ä, Methylaethylketon (115).

¹ VALEUR: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 833 (1901); **135**, 694 (1903). — Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 683 (1903). — DILTHEY, LAST: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2639 (1904). — HEPWORTH: Journ. chem. Soc. London **115**, 1203 (1919).

² Über Derivate aus Malonsäureabkömmlingen: VALEUR: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 833 (1901). — EGOROWA: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **41**, 1454 (1909). — SLAWJANOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **39**, 140 (1907). — KALISCHEW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 427 (1914).

³ LANDA, HABADA: Coll. Trav. chim. Tchecoslovaquie **8**, 473 (1936).

- 3.6-Diaethyloctin-4-diol-3.6: AcetylendiMgBr(J), Ä, Diaethylketon (118).
 5.8-Dimethyldodecin-6-diol-5.8: AcetylendiMgJ, Ä, Methylbutylketon (119).
 2.2.3.6.7.7-Hexamethyloctin-4-diol-3.6: Pinakolin, AcetylendiMgBr, Ä (120).
 4.7-Dipropyldecin-5-diol-4.7: Dipropylketon, AcetylendiMgBr, Ä (122).
 2.7-Dimethyl-3.6-diisopropyloctin-4-diol-3.6: Diisopropylketon, AcetylendiMgJ, Ä (123).
 7.10-Dimethylhexadecin-3.6-diisopropyloctin-4-diol-3.6: AcetylendiMgJ, Ä, Methylhexylketon (124).
 2.2.7.7-Tetramethyl-3.6-diisopropyloctin-4-diol-3.6: Isopropyl-tert.-butylketon, AcetylendiMgJ, Ä (125).
 2.4.7.9-Tetramethyldecadien-2.8-in-5-diol-4.7: Mesityloxyd, AcetylendiMgJ, Ä (132).
 1.1.20.20-Tetramethyldihydrobixinol: Dihydromethylbixin, 60 Mol CH_3MgJ , Ä, Benzol (135).

Diacetylanglykole.

Bei der Kondensation von tert. Acetylenalkoholen in Gegenwart von Cuprosalzen bilden sich nach dem Schema:



ditertiäre Glykole.

Dimethyl-2.7-octadiin-3.5-diol-2.7: Methyl-2-butin-3-ol-2, Cu_2Cl_2 , wäss. NH_3 . Man leitet Sauerstoff ein, der als H_2 -Acceptor wirkt (136).

Beschreibung der Synthesen.

1. Propandiol-1.3 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

2-Nitropropandiol-1.3: 83 g Trioxymethylen, 48,8 g Nitromethan, 750 ccm Methanol, 15 Tr. 33proz. KOH Wb. schütteln, bis Sieden, filtrieren. 0° turbieren, in $\frac{1}{2}$ St. + 23 g Na, 400 ccm Methanol $\frac{1}{4}$ St. weiterturbieren, mehrere Stunden 0° . A: 91%.¹

2-Brom-2-nitropropandiol-1.3: Bromnitromethan, Methanal.²

2. Butandiol-1.3 $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

1. 2 Mol Acetaldehyd in Bzl oder Ä auf unter CO_2 befindliches 2proz. Mg-Amalgam unter Kühlung tropfen. A: 15%.³ Noch schlechter in Wasser mit Iproz. Na-Amalgam.⁴

2. Formaldehyd + Aceton el.⁵

2-Chlor-2-nitrobutandiol-1.3: 6,3 g Chlornitroaethanol, 30 ccm Wasser, 2,2 g Acetaldehyd, wenige Tropfen gesättigte K_2CO_3 stehen.⁶

2-Brom-2-nitrobutandiol-1.3: Nitrobromisopropylalkohol, Formaldehyd.⁷

3. Butandiol-1.4 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Dimethylaether: Bromdimethylaether, 1 Vol. Ä auf (Methyl- γ -jodpropylaether, Mg, Ä) kühlen.⁸

Disoamylaether: Elektrolyse von wäss. β -isoamyloxypropionsaurem Kalium. A: 50%.⁸

¹ SCHMIDT, WILKENDORF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 395 (1919).

² HENRY: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **16**, 251 (1897). — MAAS: Bull. Acad. Roy. Belg. (3), **36**, 294 (1898).

³ KLING, ROY: Bull. Soc. chim. France (4), **1**, 697 (1907). — MEUNIER: Compt. rend. Acad. Sciences **134**, 473 (1902).

⁴ KEKULÉ: Liebigs Ann. **162**, 310 (1872).

⁵ E. P. 156145 (1921).

⁶ WILKENDORF, TRÉNEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 307 (1924).

⁷ MAAS: Bull. Acad. Roy. Belg. (3), **36**, 294 (1898).

⁸ HAMONET: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 528 (1905).

4. *Butandiol-2.3* $\text{CH}_3\text{CHOHCHOHCH}_3$.

1. 900 T. 30proz. H_2SO_4 0°, 1000 T. Acetaldehyd einrühren, auf 3000 T. auffüllen, im Kathodenraum eines Hg-Elektrolyseurs bei 15—20° 60 Stn. reduzieren.¹

2. Acetaldehyd, Mg-Amalgam, Ä 0°.²

3. 50 ccm Acetaldehyd, 345 ccm A mehrere Monate belichten. A: 13 g. Ebenso aus Aceton, Acetaldehyd.³

5. *2-Methylpropandiol-1.2* $(\text{CH}_3)_2\text{COHCH}_2\text{OH}$.

20 g Aceton, 10 g Methanol belichten.⁴

Methylaether: Methoxyessigester, CH_3MgJ , Ä.⁵

6. *2-Methylpropandiol-1.3* $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$.

2-Nitro-2-methylpropandiol-1.3: Nitroaethan, Formaldehyd, Wasser, wenig KHCO_3 .⁶

7. *Pentandiol-1.4* $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

ε.ε.ε-Trichlor-δ-oxy-α-methoxypentan: Chloral, (1-Methoxy-3-jodpropan, Mg, Ä).⁷

8. *Pentandiol-1.5* $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Diisoamylaether: Brommethylisoamylaether, (*δ*-Brombutylisoamylaether, Mg, Ä).⁸

9. *Pentandiol-2.4* $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CHOHCH}_3$.

Aldol, Ä in $2\frac{1}{4}$ Mol CH_3MgJ , Ä eintropfen. A: 70%.⁹

2-Chlor-2-nitropentandiol-1.3: Chlornitroaethanol, Propionaldehyd 2 Stn. 45°.¹⁰

10. *2-Methylbutandiol-2.3* $\text{CH}_3\text{CHOHC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.

10 g Aceton, 20 g A belichten.⁴

11. *2-Methylbutandiol-1.2* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{OH}$.

1-Acetol, 2 Vol. Ä, 2 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä.¹¹

1-Aethylaether: Aethoxyaceton, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä kühlen.¹²

12. *2-Methylbutandiol-1.3* $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHOHCH}_3$.

2-Nitro-2-methylbutandiol-1.3: 2 Mol Formaldehyd, 1 Mol 3-Nitrobutanol-2, Wasser, etwas K_2CO_3 .¹³

13. *2-Methylolbutanal-1* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$.

2-Nitro-2-methylolbutanal-1: Nitropropan, 2 Mol Methanal oder Nitrobutanal, Methanol + K_2CO_3 .¹⁴

¹ D. R. P. 277 392 (1914).

² CIUSA, MILANI: Gazz. chim. Ital. **45** I, 83 (1915).

³ CIAMICIAN, SILBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1285 (1911); **48**, 195 (1915). — PATERNO, PERRER: Gazz. chim. Ital. **44** I, 152 (1914).

⁴ CIAMICIAN, SILBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 945 (1910); **44**, 1281 (1911).

⁵ D. R. P. 177 615 (1906). — PALOMAA: Ann. Acad. Sci. Fennicae, Serie A **10**, Nr. 16, 1 (1917). ⁶ HENRY: Bull. Soc. chim. France (3), **13**, 1002 (1895).

⁷ HAMONET: Compt. rend. Acad. Sciences **142**, 210 (1906).

⁸ HAMONET: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 529 (1905).

⁹ FRANKE, KOHN: Monatsh. Chem. **27**, 1108 (1906).

¹⁰ WILKENDORF, TRÉNEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 307 (1924).

¹¹ KLING: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 18 (1904).

¹² SOMMELET: Bull. Soc. chim. France (4), **1**, 392 (1907).

¹³ HENRY: Bull. Soc. chim. France (3), **15**, 1224 (1896).

¹⁴ PAUWELLS: Bull. Acad. Roy. Belg. (3), **34**, 645 (1898).

14. 2,2-Dimethylpropandiol-1,3 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$.

1. 50 g Isobutyraldehyd, 220 g 40proz. Formaldehyd, 3250 g Wasser, 75 g CaO (als Kalkmilch) schütteln, 18 T stehen, mehrere Stunden Wb.¹
2. 10 g Isobutyraldehyd, 20,8 g Formalin, 64,83 g alk. 12proz. KOH. A: bis quant.²

15. Hexandiol-1,6 $\text{HOCH}_2[\text{CH}_2]_4\text{CH}_2\text{OH}$.

- Diaethylaether*: 1. γ -Aethoxybuttersaures K, wenig Wasser 0° 1 $\frac{1}{2}$ Stn. zwischen Pt-Elektroden el. A: 20%.³
2. Aethyl- γ -brom- (*besser als Jod*) propylaether zu 1 $\frac{1}{2}$ fachem d. Th. an Na, Ä. Mehrere Stunden kochen. A: 28%.³

16. Hexandiol-2,4 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{CHOHCH}_3$.

2 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä + 1 Mol Acetaldol.⁴

17. Hexandiol-2,5 $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$.

Monomethylaether: γ -Methoxyvaleraldehyd + CH_3MgJ , Ä in 3 Stn. A: 73%.⁵

18. Hexandiol-3,4 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCHOHCH}_2\text{CH}_3$.

Propionaldehyd, 2proz. Mg-Amalgam, Ä 0°. ⁶

19. 2-Methylpentandiol-1,2 $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Aethylaether: Aethoxyaceton, PropylMgCl(J), Ä, kühlen.⁷

20. 2-Methylpentandiol-1,3 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$.

Propionaldehyd, 2proz. Mg-Amalgam.⁸

21. 2-Aethylbutandiol-1,2 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COHCH}_2\text{OH}$.

1-Methylaether: Methoxyessigester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä.⁹

22. 2-Methylpentandiol-2,5 $(\text{CH}_3)_2\text{COHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

1. γ -Oxybuttersäurelacton, Ä, CH_3MgJ , Ä.¹⁰
2. 2 $\frac{1}{2}$ Mol CH_3MgJ , 2 l Ä kühlen, 1 Mol Acetopropylalkohol langsam zutropfen. A: 75 g.¹¹

23. 3-Methylpentandiol-2,4 $\text{CH}_3\text{CHOHCH}(\text{CH}_3)\text{CHOHCH}_3$.

2-Methylbutanol-3-al-1, CH_3MgJ , Ä. A: 50%.¹²

24. 3-Methylolpentanol-3 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COHCH}_2\text{OH}$.

Aethylaether: Aethoxyessigester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹³

25. 2,2-Dimethylbutandiol-1,3 $\text{CH}_3\text{CHOHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$.

25 g Formisobutyraldol, Ä auf (15 g Mg, 88 g CH_3J , 800 ccm Ä) tropfen. A: 18 g.¹⁴

¹ APEL, TOLLENS: Liebigs Ann. **289**, 38 (1895).

² JUST: Monatsh. Chem. **17**, 77 (1896). — FRANKE, MEYERSBERG: Monatsh. Chem. **26**, 43 (1905).

³ NOYES: Amer. chem. Journ. **19**, 773 (1897). — DIONNEAU: Ann. Chim. (9), **3**, 217 (1915). ⁴ Siehe Note 9 auf S. 94.

⁵ HELFERICH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1808 (1919).

⁶ CIUSA, MILANI: Gazz. chim. Ital. **45** I, 84 (1915).

⁷ SOMMELET: Bull. Soc. chim. France (4), **1**, 392 (1907).

⁸ KLING, ROY: Bull. Soc. chim. France (4), **1**, 698 (1907).

⁹ PALOMAA: Ann. Acad. Sci. Fennicae, Serie A **10**, Nr. 17, 1 (1918).

¹⁰ HENRY: Compt. rend. Acad. Sciences **143**, 1221 (1906).

¹¹ FRANKE, KOHN: Monatsh. Chem. **28**, 1006 (1907).

¹² ABELMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 2503 (1909). — E. P. 156145 (1921).

¹³ BÉHAL, SOMMELET: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 303 (1904).

¹⁴ FRANKE, KOHN: Monatsh. Chem. **27**, 1100 (1906).

26. 2,3-Dimethylbutandiol-2,3 (Pinakon) $\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.

1. Aceton in Ä oder Ligroin, Na + NaOH 32 Bé. 13°. A: gut.¹
2. 80 g Mg, 800 ccm Bzl + 90 g HgCl_2 , 400 g Aceton + 200 ccm Bzl, 200 g Aceton. 3 Stn. Wb. rühren + 200 ccm Wasser, 1 St. Wb. A: 50%.²
3. Aceton, Ca-Amalgam 24 Stn. Wb. A: über 20%.³
4. 50 g Al, 500 g Aceton, 10 g HgCl_2 1 St. kochen, rühren. In 10 Stn. 20 g HgCl_2 , 500 g Aceton zutropfen. 2 Stn. kochen. Zusatz von Jod förderlich. A: 60%.⁴
5. Aceton in saurer Lösung an Sn- oder Cu-haltiger Pb-Kathode red.⁵
6. 250 ccm Aceton, 250 g Isopropylalkohol Sonnenlicht. A: 41 g.⁶
7. α -Oxyisobuttersäureester, CH_3MgJ , Ä. A: 70%.⁷
8. Oxalsäureester, CH_3MgJ , Ä. A: gut.⁸
9. Diacetyl, 2 Mol CH_3MgJ , Ä. A: gut.⁹

27. 3-Methyl-2-methylolbutanol-1 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$.

2-Nitro-3-methyl-2-methylolbutanol-1: Nitroisobutan, 2 Mol Formaldehyd, Wasser, K_2CO_3 .¹⁰

28. Heptandiol-1,7 $\text{HOCH}_2[\text{CH}_2]_5\text{CH}_2\text{OH}$.

Dimethylaether: Pentamethylenbromid, Mg, Chlor(Brom)dimethylaether. A: 47%.¹¹

29. 2-Methylhexandiol-2,6 $(\text{CH}_3)_2\text{COHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

90 g δ -Acetobutylalkohol, CH_3MgJ , Ä kühlen. A: 100 g.¹²

30. 2-Methylhexandiol-2,3 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOHC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.

α -Oxyisobuttersäuremethylester, 4 Mol PropylMgBr, Ä.¹³

31. 2-Methylhexandiol-4,6 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

5-Nitroderivat: 5-Nitro-2-methylpentanol-4, Formaldehyd, etwas KOH.¹⁴

32. 3-Methylhexandiol-2,4 $\text{CH}_3\text{CHOHCH}(\text{CH}_3)\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$:

1. 2,5 Mol CH_3MgJ , viel Ä, 1 Mol Propionaldol, Ä.¹⁵
2. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä + 2-Methylbutanol-3-al-1, Ä.¹⁶

33. 3-Methylhexanol-3 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Monoäthyläther: Äthoxymethyläthylketon, PropylMgCl, Ä.¹⁷

¹ D. R. P. 248 252 (1912). — THIELE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 455 (1894).

² Org.-Synth. I, 448 (1932). — COUTURIER, MEUNIER: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 455 (1905). — RICHARD, LANGLAIS: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 454 (1910). — D. R. P. 233 894 (1911). — CLARKE, JONES: Journ. Amer. chem. Soc. **34**, 172 (1912). — KING, STUART: Trans. Nova Scot. Inst. Sc. **17**, 262 (1930).

³ KYRIAKIDES: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 536 (1914).

⁴ D. R. P. 241 896 (1911).

⁵ ELBS, BRAND: Ztschr. Elektrochem. **8**, 784 (1902). — D. R. P. 113 719 (1900). 252 759 (1912), 306 523 (1918).

⁶ CIAMICIAN, SILBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1288 (1911).

⁷ MEERWEIN, UNKEL: Liebigs Ann. **376**, 159 (1910).

⁸ VALEUR: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 834 (1901).

⁹ ZELINSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2138 (1902).

¹⁰ SHAW: Bull. Acad. Roy. Belg. (3), **34**, 1019 (1897).

¹¹ DIONNEAU: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 328 (1910).

¹² Siehe Note 11 auf S. 95. ¹³ MEERWEIN: Liebigs Ann. **419**, 136 (1919).

¹⁴ MOUSSET: Bull. Acad. Roy. Belg. **1901**, 622 (1901).

¹⁵ Siehe Note 14 auf S. 95. ¹⁶ Siehe Note 12 auf S. 95.

¹⁷ BÉHAL, SOMMELET: Bull. Soc. chim. France (4), **1**, 393 (1907).

34. 3-Aethylpentandiol-2.3 $(C_2H_5)_2COHCHOHCH_3$.

1. C_2H_5MgBr , Ä, Milchsäureester.¹
2. Pentanol-2-on-3, C_2H_5MgBr , Ä.²

34a. 2.2-Dimethylpentandiol-1.3 $HOCH_2C(CH_3)_2CHOHCH_2CH_3$.

1. 15,8 g Formisobutyraldol, (49 g C_2H_5J , 7,6 g Mg, 800 ccm Ä). A: 10 g.³
2. Oxypivalinsäureester, C_2H_5MgBr , Ä.⁴

35. 2.4-Dimethylpentandiol-2.3 $(CH_3)_2CHCHOHCOH(CH_3)_2$.

α -Oxyisovaleriansäureester, CH_3MgJ , Ä.⁵

36. 2-Methylhexandiol-2.5 $CH_3CHOHCH_2CH_2C(CH_3)_2OH$.

γ -Valerolacton, CH_3MgJ , Ä.⁶

37. 2-Methyl-2-propylpropandiol-1.3 $CH_3CH_2CH_2C(CH_3)(CH_2OH)_2$.

45 g Methylpropylacetaldehyd, 56 ccm 32proz. Formalin, 16,8 g KOH. A: 87%.⁷

38. 2.3-Dimethylpentandiol-2.3 $CH_3CH_2COH(CH_3)COH(CH_3)_2$.

132 g Methylaethylglykolsäuremethylester, 350 ccm Ä in (568 g CH_3J , 96 g Mg, 1 l Ä). A: 56%.⁸

39. 5-Methylhexandiol-3.5 $CH_3CH_2CHOHCH_2COH(CH_3)_2$.

Hexanol-3-on-5, 2 Mol CH_3MgBr , Ä.⁹

40. 2.4-Dimethylpentandiol-2.4 $HOC(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2OH$.

2 Mol $CH_3MgBr(J)$, viel Ä + 1 Mol Diacetonalkohol, Ä kühlen, schütteln. A: 75%.¹⁰

41. 4-Methyl-2-methylolpentanol-1 $(CH_3)_2CHCH_2CH(CH_2OH)_2$.

2-Nitroderivat: 4-Nitro-2-methylbutan, 2 Mol 40proz. Formalin, Spur KOH.¹¹

42. Propyldiaethylglykol $C_3H_7CHOHCOH(C_2H_5)_2$.

(67 g C_2H_5Br , 15 g Mg, Ä) + 23 g α -Oxypentansäureester mehrere Stunden Wb.¹²

43. Octandiol-1.8 $HOCH_2[CH_2]_6CH_2OH$.

Dimethylaether: Hexamethylenbromid, Mg, Chlordimethylaether. A: 43%.¹³

44. 2-Methylheptandiol-2.3 $CH_3[CH_2]_3CHOHC(CH_3)_2OH$.

α -Oxyisobuttersäuremethylester, ButylMgBr, Ä. A: gering.¹⁴

45. 2-Propylpentandiol-1.2 $(CH_3CH_2CH_2)_2COHCH_2OH$.

Monomethyl(aethyl)aether: Methoxy(aethoxy)essigester, PropylMgJ, Ä.¹⁵

¹ TIEFFENEAU, DORLENCOURT: Compt. rend. Acad. Sciences **143**, 127 (1906).

² GAUTHIER: Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 1101 (1911).

³ FRANKE, KOHN: Monatsh. Chem. **27**, 1104 (1906).

⁴ LETELLIER: Compt. rend. Acad. Sciences **146**, 344 (1908).

⁵ BLAISE, HERMAN: Ann. Chim. (8), **20**, 178 (1910).

⁶ LOSANTSCH: Compt. rend. Acad. Sciences **153**, 392 (1911).

⁷ FRANKE: Monatsh. Chem. **34**, 1904 (1913).

⁸ MEERWEIN: Liebigs Ann. **396**, 255 (1913).

⁹ PASTUREAU, ZAMENHOF: Bull. Soc. chim. France (4), **39**, 1433 (1926).

¹⁰ FRANKE, KOHN: Monatsh. Chem. **28**, 1001 (1907). — LEMAIRE: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **29**, 72 (1910).

¹¹ MOUSSET: Bull. Acad. Roy. Belg. **1901**, 622.

¹² NICOLLE: Bull. Soc. chim. France (4), **39**, 57 (1926).

¹³ DIONNEAU: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 328 (1910).

¹⁴ MEERWEIN: Liebigs Ann. **419**, 145 (1919).

¹⁵ BÉHAL, SOMMELET: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 303 (1904). — PALOMAA: Ann. Acad. Sci. Fennicae, Serie A **10**, Nr. 17, 1 (1918).

46. *3-Methylheptandiol-2.4* $\text{CH}_3\text{CHOHCH}(\text{CH}_3)\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Acetpropionaldol, PropylMgBr, Ä.¹

47. *2.5-Dimethylhexandiol-2.3* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHOHC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
Isoamylalkohol, Aceton, Sonnenlicht.²

48. *2-Methyl-4-methylolhexanol-4* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Monoäthyläther: Äthoxymethyläthylketon, IsobutylMgCl, Ä.³

49. *2.5-Dimethylhexandiol-1.2* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{OH}$.
Glycerin- α -chlorhydrin, 4 Mol IsoamylMgBr, Ä (Umlagerung).⁴

50. *4-Methylheptandiol-3.5* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}(\text{CH}_3)\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$.
Propionaldehyd, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä, kühlen. A: 70%.⁵

51. *2.5-Dimethylhexandiol-2.5* $\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.

1. Acetylaceton, CH_3MgJ , Ä. A: quant.⁶
2. Lävulinsäureester, CH_3MgBr , Ä. A: sehr gut.⁷
3. Bernsteinsäureester, CH_3MgJ , Ä. A: 45%.⁸

52. *3.4-Dimethylhexandiol-3.4* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHC}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{CH}_3$.
1. 360 g Al + allm. 250 g HgCl_2 , 2840 g Diaethylketon einrühren + 1600 g Bzl mehrere Stunden 30° rühren. A: gut. Ebenso mit Al-Amalgam und CCl_4 (kochen) oder Mg-Amalgam. — Mit Na A: 10—12%.⁹
2. Dimethyloxalat, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä.¹⁰

53. *2.2.4-Trimethylpentandiol-2.3* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$.
25 g Isobutyraldehyd, 2 g KCN, A 10 Stn. Wb. A: 80%.¹¹ Weniger gut in der Kälte mit $\text{K}(\text{Na})\text{OH}$ oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$.¹²

54. *2-Methyl-3-äthylpentandiol-2.3* $\text{HOC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
 α -Oxyisobuttersäureester, 3 Vol. Ä, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä E.K. turbinieren. A: 72%.¹³

55. *2-Methyl-2.4-heptandiol* $(\text{CH}_3)_2\text{COHCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
4.2-Heptanol, CH_3MgJ , Ä.¹⁴

56. *5-Methyl-3.5-heptandiol*.
Hexanol-3-on-5, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹⁵

57. *Hexyldimethylglykol* $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHOHCHOH}(\text{CH}_3)_2$.
(9,6 g Mg, 56 g CH_3J , Ä) + 18 g Hexylglykolsäureester. A: 18,5 g.¹⁶

¹ ABELMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 2504 (1909).

² SERNAGIOTTO: Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (5), **28 I**, 435 (1919).

³ SOMMELET: Bull. Soc. chim. France (4), **1**, 393 (1907).

⁴ GRIGNARD: Ann. Chim. (8), **10**, 35 (1907).

⁵ FRANKE, KOHN: Monatsh. Chem. **27**, 1123 (1906).

⁶ ZELINSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2139 (1902). — PACE: Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (6), **7**, 757 (1928).

⁷ HENRY: Compt. rend. Acad. Sciences **143**, 496 (1906).

⁸ POGORJELSKY: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **35**, 882 (1904). — HARRIES: Liebig's Ann. **343**, 364 (1905).

⁹ D. R. P. 251330 (1912), 251331 (1912). — BRAUN, KITTEL: Monatsh. Chem. **27**, 804 (1906).

¹⁰ FRUMINA: Bull. Acad. Roy. Belg. **1909**, 1151.

¹¹ TAIPALE: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **41**, 815 (1909).

¹² FRANKE: Monatsh. Chem. **17**, 673 (1896). — BRAUCHBAR: Monatsh. Chem. **17**, 641 (1896).

¹³ PARRY: Journ. chem. Soc. London **99**, 1170 (1911). — MEERWEIN: Liebig's Ann. **396**, 251 (1913).

¹⁴ GRIGNARD, DUBIEN: Ann. Chim. (10), **2**, 282 (1924).

¹⁵ PASTUREAU, ZAMENHOF: Bull. Soc. chim. France (4), **39**, 1433 (1926).

¹⁶ NICOLLE: Bull. Soc. chim. France (4), **39**, 57 (1926).

58. *Nonandiol-1.9* HOCH₂[CH₂]₇CH₂OH.
Dimethylaether: (1.7-Dibrompentan, 2 Atome Mg, Ä) kühlen, Chlormethylaether eintropfen. A: 50%.¹
59. *2.2.3.4-Tetramethylpentandiol-3.4* (CH₃)₃C·C(CH₃)OHC(CH₃)₂OH.
 Tetramethylmilchsäuremethylester, CH₃MgJ, Ä.²
60. *2-Methyloctandiol-1.2* CH₃[CH₂]₅C(CH₃)OHCH₂OH.
Monoethylaether: 1. Aethoxyaceton, HexylMgBr, Ä.³
 2. Methylhexylketon, Chlormethylaethylaether, Ä, Mg + etwas HgCl₂ kühlen.⁴
61. *2.6-Dimethylheptandiol-2.6* (CH₃)₂COHCH₂CH₂CH₂COH(CH₃)₂.
 Glutarsäureester, CH₃MgBr, Ä. A: recht gut.⁵
62. *2.2.5-Trimethylhexandiol-1.3* (CH₃)₂CHCH₂CHOHC(CH₃)₂CH₂OH.
 55,5 g Isobutyraldehyd, 33,3 g Isovaleraldehyd, 200 g 13,5proz. alk. KOH stehen.⁶
63. *2.3.3.4-Tetramethylpentandiol-2.4* HOC(CH₃)₂C(CH₃)₂C(CH₃)₂OH.
 Dimethylacetessigester, CH₃MgJ, Ä 5 Stn. Wb.⁷
64. *3-Dimethoethylolpentanol-3* HOC(C₂H₅)₂C(CH₃)₂CH₂OH.
 Oxypivalinsäureester, C₂H₅MgBr, Ä.⁸
65. *2-Methyl-3-methoethylol-3-pentanol-2* HOC(CH₃)₂CH(C₂H₅)C(CH₃)₂OH.
 1 Mol CH₃MgJ, Ä + $\frac{1}{3}$ Mol Aethylacetessigester 2 T Wb.⁹
66. *Aethyl-3-heptandiol-2.4*.
 2 Mol CH₃MgBr, Ä, Dibutanal. A: 75%.¹⁰
67. *2.6-Dimethylheptandiol-4.6*.
 2-Methylheptanol-4-on-6, CH₃MgBr, Ä.¹¹
68. *2-Methylnonandiol-1.2* CH₃[CH₂]₆C(CH₃)OHCH₂OH.
 1. *Monoethylaether*: Aethoxyaceton, HeptylMgBr, Ä.¹²
 2. 94 g Methylheptylketon, Chlormethylaethylaether, Mg (etwas HgCl₂), Ä. A: 36 g.¹³
69. *2-Methyl-5-methyloctanol-5* (CH₃)₂CHCH₂CH₂COH(CH₂OH)CH₂CH₂CH₃.
Monoethylaether: Aethoxypentanon, IsoamylMgBr, Ä.¹⁴
70. *2.7-Dimethyloctandiol-4.5* (CH₃)₂CHCH₂CHOHCHOHCH₂CH(CH₃)₂.
 1. Isovaleraldehyd, PropylMgJ mit *feuchtem* Ä.¹⁵
 2. Aceton, Isoamylalkohol, Sonnenlicht.¹⁶

¹ BRAUN, DANZIGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1973 (1912).² RICHARD: Ann. Chim. (8), **21**, 386 (1910).³ BÉHAL, SOMMELET: Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 92 (1904).⁴ SOMMELET: Bull. Soc. chim. France (4), **1**, 397 (1907).⁵ BRUYLANTS: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **29**, 130 (1910).⁶ LILIENFELD, TAUS: Monatsh. Chem. **19**, 61 (1898).⁷ SLAWJANOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **39**, 140 (1907).⁸ LETELLIER: Compt. rend. Acad. Sciences **146**, 344 (1908).⁹ GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **134**, 850 (1902).¹⁰ GRIGNARD, KESTERMAN: Bull. Soc. chim. France (4), **37**, 426 (1925).¹¹ Siehe Note 15 auf S. 98.¹² SOMMELET: Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 92 (1904).¹³ SOMMELET: Bull. Soc. chim. France (4), **1**, 398 (1907).¹⁴ BÉHAL, SOMMELET: Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 92 (1904).¹⁵ CLARKE: Journ. Amer. chem. Soc. **31**, 115 (1909).¹⁶ SERNAGIOTTO: Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (5), **28 I**, 436 (1919).

- 71.** *2.7-Dimethyloctandiol-2.7* $\text{HOC}(\text{CH}_3)_2[\text{CH}_2]_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
Adipinsäureester, CH_3MgBr , Ä.¹
- 72.** *4.5-Dimethyloctandiol-4.5* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHC}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
1. Methylpropylketon, Na-Amalgam, Wasser (oder wäss. A oder Ä) 30°. A: 30%.²
2. Methylpropylketon, Mg- oder Al-Amalgam.³
- 73.** *2.6-Dimethyl-4-methylheptanol-4* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
Monoethyläther: Aethoxyessigester, IsobutylMgBr, Ä.⁴
- 74.** *2-Methyl-3-propylhexandiol-2.3* $\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
 α -Oxyisobuttersäureester, PropylMgBr, Ä.⁵
- 75.** *Aethyl-4-octandiol-3.5*.
Analog Aethyl-3-heptandiol-2.4. A: 70%.⁶
- 76.** *3.4-Diaethylhexandiol-3.4* $\text{HOC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$.
Diaethylketon, 1 Vol. Ä, Na, 20proz. K_2CO_3 , 3 T kühlen, oder in Bzl oder CCl_4 mit Al- oder Mg-Amalgam.⁷
- 77.** *2.3.4.5-Tetramethylhexandiol-3.4* $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{OHC}(\text{CH}_3)\text{OHCH}(\text{CH}_3)_2$.
Methylisopropylketon in Bzl, Na, Wasser.⁸
- 78.** *Hexyldiaethylglykol* $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHOHCOH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.
47 g Hexylglykolsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: 50%.⁹
- 79.** *Undecandiol-1.11* $\text{HOCH}_2[\text{CH}_2]_9\text{CH}_2\text{OH}$.
Dimethyläther: 1.9-Dibromnonan, Mg, Chlordimethyläther. A: 50%.¹⁰
- 80.** *2-Methyldecandiol-1.2* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_7\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{OH}$.
Monoethyläther: Methyl-octylketon, Chlormethyläthyläther mit Zn, Mg oder Cu-Zn.¹¹
- 81.** *2.4.7-Trimethyloctandiol-2.7* $\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
 β -Methyladipinsäuredimethylester, CH_3MgJ , Ä.¹²
- 82.** *2.8-Dimethylnonandiol-2.8* $(\text{CH}_3)_2\text{COH}[\text{CH}_2]_5\text{COH}(\text{CH}_3)_2$.
(1.5-Dibrompentan, Mg, Ä), Aceton.¹³
- 83.** *3-Methyl-6-aethyloctandiol-3.6* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{COH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.
1 Mol Lävulinsäureester, 3 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹⁴

¹ ZELINSKY: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **38**, 931 (1906). — MICHELS: Bull. Soc. chim. Belg. **27**, 25 (1913).

² MARSHALL, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **59**, 875 (1891). — MICHELS: Bull. Acad. Roy. Belg. **1912**, 10. ⁸ D. R. P. 251 330 (1912), 251 331 (1912).

³ BÉHAL, SOMMELET: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 303 (1904).

⁴ PARRY: Journ. chem. Soc. London **99**, 1171 (1911). — MEERWEIN: Liebigs Ann. **419**, 136 (1919).

⁵ GRIGNARD, VESTERMAN: Bull. Soc. chim. France (4), **37**, 426 (1925).

⁶ KOHN: Monatsh. Chem. **26**, 112 (1905). — SAMEC: Monatsh. Chem. **28**, 741 (1907). — D. R. P. 251 330 (1912), 251 331 (1912).

⁷ BEAUME: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **35**, 197 (1903).

⁸ NICOLLE: Bull. Soc. chim. France (4), **39**, 57 (1926).

⁹ BRAUN, DANZIGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1977 (1912).

¹⁰ D. R. P. 180 202 (1907).

¹¹ BARBIER, LOCQUIN: Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 1445 (1913).

¹² BRAUN: WALLACH-Festschr. **313** (1909).

¹³ GRIGNARD: Ann. Chim. (7), **27**, 560 (1902).

- 84. 2-Methylundecandiol-1.2** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{10}\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{OH}$.
Monoäthyläther: 34 g Methylnonylketon, Mg, HgCl_2 , Ä, IsoamylMgBr, Ä.
 A: 18 g.¹
- 85. Dodecandiol-1.12** $\text{HOCH}_2[\text{CH}_2]_{10}\text{CH}_2\text{OH}$.
Dimethyläther: 6-Jodhexanol-1-methyläther, Na.²
- 86. 2-Methyl-3-butylheptandiol-2.3** $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{COHC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
 α -Oxyisobuttersäuremethylester, ButylMgBr, Ä. A: 56%.³
- 87. 2.8-Dimethyl-5-methylonnanol-5** $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2]_2\text{COHCH}_2\text{OH}$.
Monoäthyläther: Äthoxyessigester, IsoamylMgBr, Ä.⁴
- 88. 3.6-Diaethyloctandiol-3.6** $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COHCH}_2\text{CH}_2\text{COH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.
 Bernsteinsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä.⁵
- 89. 4.5-Diaethyloctandiol-4.5** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OHC}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
 250 g Äthylpropylketon mit reinem Wasser unterschichten, Na. A: 70 g. — El.
 Reduktion. A: schlecht.⁶
- 90. 2.4.5.7-Tetramethyloctandiol-4.5** $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHC}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\cdot$
 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
 Methylisobutylketon, Ä, Na, Wasser.⁷
- 91. 3.4.5.6-Tetramethyloctandiol-4.5** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHC}(\text{CH}_3)\text{OH}\cdot$
 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$.
 Methyl-*sek.*-butylketon, Ä, Na, Wasser.⁸
- 92. 2.2.3.4.5.5-Hexamethylhexandiol-3.4** $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHC}(\text{CH}_3)\text{OHC}(\text{CH}_3)_3$.
 Pinakolin, Ä, Na, Wasser. A: 15%.⁹
- 93. 2-Methyldodecandiol-1.2** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_9\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{OH}$.
Monoäthyläther: Methyldecylketon, Chlormethyläthyläther + Zn, Mg usw.¹⁰
- 94. Tetradecandiol-7.8** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{CHOHCHOH}[\text{CH}_2]_5\text{CH}_3$.
 100 g Heptylalkohol, 300 g 30proz. H_2SO_4 + A auf 1000 g, bei 15—20° 200 Amp.-
 Stunden an Hg-El. reduzieren.¹¹
 Reduktion in Eg mit Na-Amalgam. A: gering.¹²
- 95. 2.5.6.9-Tetramethyldecandiol-5.6** $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHC}(\text{CH}_3)\text{OH}\cdot$
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
 Methylisoamylketon, Ä, Na, Wasser.¹³
- 96. 4.5-Dipropyloctandiol-4.5** $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{COHCOH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$.
 Butyron, Na, wenig Wasser.¹⁴

¹ SOMMELET: Bull. Soc. chim. France (4), **1**, 398 (1907). — D. R. P. 180202 (1907).² BAUDOUIN: Ann. Chim. (9), **3**, 261 (1915).³ MEERWEIN: Liebigs Ann. **419**, 144 (1919).⁴ BÉHAL, SOMMELET: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 304 (1904).⁵ VALEUR: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 834 (1901).⁶ GOLDBERGER, TANDLER: Monatsh. Chem. **26**, 1474 (1905).⁷ CLARK, SHREVE: Amer. chem. Journ. **35**, 515 (1906).⁸ WISLICENUS: Liebigs Ann. **219**, 310 (1883).⁹ DELACRE: Bull. Soc. chim. France (4), **1**, 539 (1907).¹⁰ D. R. P. 180202 (1907). ¹¹ D. R. P. 277392 (1914).¹² BÖESEKEN, VAN SENDEN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **32**, 26 (1913).¹³ ROHN: Liebigs Ann. **190**, 311 (1878). — PURDIE: Journ. chem. Soc. London **39**, 468 (1881).¹⁴ KURTZ: Liebigs Ann. **161**, 215 (1872).

- 97. 2.11-Dimethyldodecandiol-2.11** $\text{HOC}(\text{CH}_3)_2[\text{CH}_2]_8\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
50 g Sebacinsäureester, (152 g CH_3J , 25 g Mg, Ä). A: 83%.¹
- 98. 3.8-Diaethyldecandiol-3.8** $\text{HOC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2[\text{CH}_2]_4\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$.
20,2 g Adipinsäureester, 100 ccm Ä, (62,4 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, 9,6 g Mg, 200 ccm Ä). A: 70%.²
- 99. α,α -Dimethyl- α,α' -diisoamylaethylenglykol** $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2]_2\text{COHC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
 α -Oxyisobuttersäureester, IsoamylMgBr, Ä. A: 52%.³
- 100. Hexadecandiol-8.9** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_6\text{CHOHCHOH}[\text{CH}_2]_6$.
Caprylsäuremethylester, A, Na. A: 5%.⁴
- 101. 2.6.7.11-Tetramethyldodecandiol-6.7** $(\text{CH}_3)_2\text{CH}[\text{CH}_2]_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\text{OH}[\text{CH}_2]_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
60 g Methylisohexylketon, 120 g Ä, 30 g Na, 110 g Wasser. A: 8 g.⁵
- 102. 2.5.11-Trimethyl-8-methobutyldecandiol-5.8** $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{COH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_2$.
Lävulinsäureester, IsoamylMgBr, Ä. A: 63%.⁶
- 103. 5.6-Diisopropyldecandiol-5.6** $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{OHC}(\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{OHCH}(\text{CH}_3)_2$.
Isopropylbutylketon, Na, feuchter Ä.⁷
- 104. 4.9-Dipropyldodecandiol-4.9** $\text{HOC}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2[\text{CH}_2]_4\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
Adipinsäureester, PropylMgJ, Ä.⁸
- 105. 10.11-Dimethyleikosandiol-10.11** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_8\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHC}(\text{CH}_3)\text{OH}[\text{CH}_2]_8\cdot\text{CH}_3$.
Methylnonylketon in wäss. alk. Lösung, Na. A: 15%.⁹
- 106. Hexadien-1.5-diol-3.4** $\text{CH}_2:\text{CHCHOHCHOHCH}:\text{CH}_2$.
200 g Acrolein, 800 g Wasser 0°, 250 g Zn (mit 2proz. Kupfervitriol behandelt) 0° + 350 g Eg 12 Stn. stehen.¹⁰
- 107. 4-Methylheptadien-1.6-ol-4** $(\text{CH}_2:\text{CHCH}_2)_2\text{COHCH}_2\text{OH}$.
Monoethylaether: Aethoxyessigester, AllylMgBr, Ä.¹¹
- 108. 5.6-Dimethyldecadien-1.9-diol-5.6** $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHC}(\text{CH}_3)\cdot\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.
Allylacetone, Na-Amalgam.¹²
- 109. 4-Methyl-7-allyldecadien-1.9-diol-4.7** $(\text{CH}_2:\text{CHCH}_2)_2\text{COHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{OHCH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.
10 g Lävulinsäureester, 25,2 g Allylbromid, 5,1 g Mg 12 Stn. stehen.¹³

¹ KISSLOWSKAJA: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1975 (1913).² BOUVET: Bull. Soc. chim. France (4), **17**, 206 (1915).³ PARRY: Journ. chem. Soc. London **107**, 113 (1915).⁴ BOUVEAULT, BLANC: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 670 (1904).⁵ CLARKE: Journ. Amer. chem. Soc. **31**, 111 (1909).⁶ GRIGNARD: Ann. Chim. (7), **27**, 561 (1902).⁷ WALLACH: Liebigs Ann. **408**, 199 (1915).⁸ BOUVET: Bull. Soc. chim. France (4), **17**, 207 (1915).⁹ HOUBEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 3591 (1902).¹⁰ GRINER: Ann. Chim. (6), **26**, 369 (1892).¹¹ BÉHAL, SOMMELET: Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 91 (1904).¹² KABLUKOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **19**, 513 (1887).¹³ SCHTSCHERIZA: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 1853 (1912).

- 110. Citralglykol** $[(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHCHOH}]_2$.
500 g Citral, 1250 g Eg + A (1:1) mit Wasser bis Trübung + 400 g Zn 3 Stn. kühlen + 500 g Eg-A, nach 24 Stn. nochmals. A: 155 g.¹
- 111. Butin-2-diol-1.4** $\text{HOCH}_2\text{C}:\text{CCH}_2\text{OH}$.
AcetylendiMgBr, Ä, Trioxymethylen.²
Dimethylaether: Chlormethylaether, AcetylendiMgBr, Ä.³
- 112. Pentin-2-diol-1.5** $\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{C}:\text{CCH}_2\text{OH}$.
Dimethylaether: Chlordimethylaether, (Butin-1-ol-4-methylaetherBrMg, Ä).⁴
- 113. Hexin-3-diol-2.5** $\text{CH}_3\text{CHOHC}:\text{CCHOHCH}_3$.
AcetylendiMgBr, Ä, Acetaldehyd.⁵
Dimethylaether: α -Chloraethylmethylaether, AcetylendiMgBr, Ä.³
Diaethylaether: α -Chloraethylallylaether oder Aethyl- α - β -dichloraethylaether, AcetylendiMgBr, Ä.^{3, 6}
1.1.1-Hexachlor-(brom)-derivat: Chloral(Bromal), AcetylendiMgBr, Ä.⁷
- 114. 2.5-Dimethylhexin-3-diol-2.5** $(\text{CH}_3)_2\text{COHC}:\text{CCOH}(\text{CH}_3)_2$.
Aceton, AcetylendiMgBr, Ä.⁷
- 115. 3.6-Dimethyloctin-4-diol-3.6** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHC}:\text{CC}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{CH}_3$.
Methylaethylketon, AcetylendiMgBr, Ä.⁸
- 116. 2.7-Dimethyloctin-4-diol-3.6** $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOHC}:\text{CCHOHCH}(\text{CH}_3)_2$.
Isobutyraldehyd, AcetylendiMgBr, Ä.⁹
- 117. 2.9-Dimethyldecin-5-diol-4.7** $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHOHC}:\text{CCHOHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
Isovaleraldehyd, AcetylendiMgBr, Ä.⁸
- 118. 3.6-Diaethyloctin-4-diol-3.6** $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COHC}:\text{CCOH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.
Diaethylketon, AcetylendiMgBr(J), Ä.^{10, 11, 12}
- 119. 5.8-Dimethyldodecin-6-diol-5.8** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHC}:\text{CCOH}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2]_3\text{CH}_3$.
Methylbutylketon, AcetylendiMgJ, Ä.¹⁰
- 120. 2.2.3.6.7.7-Hexamethyloctin-4-diol-3.6** $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHC}:\text{CC}(\text{CH}_3)\cdot\text{OHC}(\text{CH}_3)_3$.
Pinakolin, AcetylendiMgBr, Ä.¹³

¹ VERLEY: Bull. Soc. chim. France (3), **21**, 412 (1899).² JOZITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **38**, 252 (1906). — LESPIEAU: Ann. Chim. (8), **27**, 171 (1912). ³ GAUTHIER: Ann. Chim. (8), **16**, 336 (1909).⁴ LESPIEAU: Ann. Chim. (8), **27**, 174 (1912).⁵ JOZITSCH: Bull. Soc. chim. France (3), **32**, 552 (1904). — DUPONT: Compt. rend. Acad. Sciences **149**, 1381 (1909).⁶ LESPIEAU, BRESCH: Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 710 (1913).⁷ JOZITSCH: Bull. Soc. chim. France (3), **30**, 210 (1903). — Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **38**, 656 (1906). — DUPONT: Ann. Chim. (8), **30**, 505 (1913).⁸ JOZITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **35**, 1273 (1903). — DUPONT: Ann. Chim. (8), **30**, 495 (1913). — SALKIND, MARKARJAN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **48**, 538 (1916). ⁹ JOZITSCH: Bull. Soc. chim. France (3), **30**, 211 (1903).¹⁰ JOZITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **38**, 657 (1906).¹¹ DUPONT: Ann. Chim. (8), **30**, 496 (1913).¹² SALKIND: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 680 (1915).¹³ JOZITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **34**, 243 (1902); **35**, 1275 (1903).

- 121.** *Hexadecin-8-diol-7.10* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{CHOHC}:\text{CCHOH}[\text{CH}_2]_5$.
Oenanthol, AcetylendiMgBr, Ä.^{1, 2}
- 122.** *4.7-Dipropyldecin-5-diol-4.7* $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{COHC}:\text{CCOH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$.
Dipropylketon, AcetylendiMgBr, Ä.²
- 123.** *2.7-Dimethyl-3.6-diisopropyloctin-4-diol-3.6* $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{COHC}:\text{CCOH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$.
Diisopropylketon, AcetylendiMgJ, Ä.¹
- 124.** *7.10-Dimethylhexadecin-8-diol-7.10* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{C}(\text{CH}_3)\text{OH}:\text{CCC}(\text{CH}_3)\text{OH}[\text{CH}_2]_5\text{CH}_3$.
Methylhexylketon, AcetylendiMgJ, Ä.¹
- 125.** *2.2.7.7-Tetramethyl-3.6-diisopropyloctin-4-diol-3.6* $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{OHC}:\text{CC}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{OHC}(\text{CH}_3)_3$.
Isopropyl-tert.-butylketon, AcetylendiMgJ, Ä.¹
- 126.** *Hexadiin-2.4-diol-1.6* $\text{HOCH}_2\text{C}:\text{CC}:\text{CCH}_2\text{OH}$.
Propargylalkohol-Cu, Ferricyankalium.³
- 127.** *Octadiin-2.6-diol-1.8* $\text{HOCH}_2\text{C}:\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}:\text{CCH}_2\text{OH}$.
Dimethylaether: Chlordimethylaether, DipropargyldiMgBr, Ä.⁴
- 128.** *Octadiin-3.5-diol-2.7* $\text{CH}_3\text{CHOHC}:\text{C}\cdot\text{C}:\text{CCHOHCH}_3$.
Methylacetylenylcarbinol-Cu, Ferricyankalium.⁴
- 129.** *Octadien-1.7-in-4-diol-3.6* $\text{CH}_2:\text{CHCHOHC}:\text{CCHOHCH}:\text{CH}_2$.
Acrolein, AcetylendiMgBr, Ä.⁵
- 130.** *Decadiin-3.7-diol-2.9* $\text{CH}_3\text{CHOHC}:\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}:\text{CCHOHCH}_3$.
Hexachlorderivat: Chloral, DipropargyldiMgBr, Ä.¹
- 131.** *Decadien-2.8-in-5-diol-4.7* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CHCHOHC}:\text{CCHOHCH}:\text{CHCH}_3$.
Crotonaldehyd, AcetylendiMgBr, Ä.⁵
- 132.** *2.4.7.9-Tetramethyldecadien-2.8-in-5-diol-4.7* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{OHC}:\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$.
Mesityloxyd, AcetylendiMgJ, Ä.¹
- 133.** *α -Methyl- α . α' . α' -triallylengtetramethylenglykol* $(\text{CH}_3\text{C}:\text{C})_2\text{COHCH}_2\text{CH}_2\cdot\text{COH}(\text{CH}_3)\text{C}:\text{CCH}_3$.
Lävulinsäureester, AllylenMgBr, Ä.⁶
- 134.** *Tetraallylenyläthylenglykol* $(\text{CH}_3\text{C}:\text{C})_2\text{COHCOH}(\text{C}:\text{CCH}_3)_2$.
Diaethyloxalat, AllylenMgBr, Ä.⁷
- 135.** *1.1.20.20-Tetramethyldihydrobixinol*

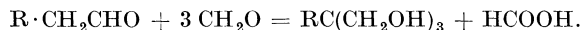
$$(\text{CH}_3)_2\text{COHCH}_2\text{CH}:\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{CH}:\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{CHCH}:\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{CHCH}:\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{CHCH}:\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{CHCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)_2$$
- 1 g Dihydromethylbixin, Bzl auf 60 Mol CH_3MgJ , Bzl, 1 St. kochen.⁸

¹ Siehe Note 10 auf S. 103.² Siehe Note 11 auf S. 103.³ LESPIEAU: Ann. Chim. (7), **11**, 281 (1897).⁴ LESPIEAU: Ann. Chim. (8), **27**, 176 (1912); (9), **2**, 291 (1914).⁵ DUPONT: Ann. Chim. (8), **30**, 498 (1913).⁶ JOZITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 149 (1910).⁷ JOZITSCH, TOKARSKI, SCHIBAJEW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 1494 (1910).⁸ KARRER, RÜBER: Helv. chim. Acta **17**, 774 (1934).

136. *Dimethyl-2.7-octadin-3.5-diol-2.7* $(\text{CH}_3)_2\text{COHC}:\text{C}:\text{C}:\text{CCOH}(\text{CH}_3)_2$.
2 g Methyl-2-butan-3-ol-2 in 2 g Cu_2Cl_2 , 6 g NH_3 , 25 ccm H_2O eintragen. 5 Min. stehen unter Rühren und Durchleiten von Sauerstoff. A: quant.¹

G. Triole.

Triprimäre, dreiwertige Alkohole vom Typus $\text{RC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ werden aus Aldehyden der Form $\text{R}\cdot\text{CH}_2\text{CHO}$ und Formaldehyd durch Kalk synthetisiert:



2-Methyl-2-methylolpropandiol-1.3 (*Pentaglycerin*): Propionaldehyd, Formalin, Kalkmilch (4).

3-Methyl-2.2-dimethylolbutanol-1: Isovaleraldehyd, Formalin, Kalkmilch (11).

Mit alkoholischer Kalilauge, Aldehyd und Formalin entsteht *2-Methyl-2-methylolpentandiol-1.3*: Propionaldehyd, Formalin, alk. KOH (8).

Nach dem Verfahren von GRIGNARD:²

Aus *Oxyketonen* mit stark überschüssigem Reagens:

2.3.4-Trimethylpentantriol-2.3.4: Dioxytetramethylaceton, Ä , CH_3MgJ , Ä (12).

Aus *Oxysäureestern* mit stark überschüssigem Reagens:

2.6-Dimethylheptantriol-2.4.6: β -Oxyglutarsäuredimethylester, CH_3MgJ , Ä (16).

2.3.5-Trimethylhexantriol-2.3.5: Citramalsäuredimethylester, CH_3MgJ , Ä (17).

Aus *Oxylactonen*:

2.2.4-Trimethylpentantriol-1.3.4: α -Oxy- β - β -dimethyl- γ -butyrolacton, CH_3MgJ , Ä (13).

2.3.5-Trimethylhexantriol-2.3.5: α -Oxy- α - $\gamma\gamma$ -trimethyl- γ -butyrolacton, CH_3MgJ , Ä (17).

2.4.5-Trimethylhexan-2.4.5-triol: 2.4-Dimethylpentan-2.4-diol-1-carbonsäurelacton, CH_3MgJ , Ä (17a).

Nitroderivate der Triole:

Aus Nitroparaffinen, Nitroalkoholen oder Nitroglykolen mit Formaldehyd und wenig KHCO_3 , K_2CO_3 , KOH oder im *ultraviolettem Licht*.

Nitroisobutylglycerin: Nitromethan oder Nitroethanol, Formalin, wenig KHCO_3 . Oder Nitromethan, Formaldehyd im ultravioletten Licht, oder Nitromethan, *Essigester*, Trioxymethylen, wenig 33proz. KOH. Oder β -Nitrotrimethylenglykol, Formalin, wenig KOH (1).

2-Nitro-2-methylolbutandiol-1.3: 1-Nitropropanol-2, Formalin, wenig K_2CO_3 (3).

2-Nitro-2-methylolpentandiol-1.3: 1-Nitrobutanol-2, Formalin, etwas verd. K_2CO_3 (6).

2-Nitro-4-methyl-2-methylolpentandiol-1.3: 4-Nitromethylisopropylcarbinol, Formalin, wenig K_2CO_3 (10).

Dialkylaether der Triole:

Aus *Ameisensäureester* nach GRIGNARD mit 2 Mol Reagens:

Heptantriol-1.4.7-dimethylaether: Aethylformiat, 1.3-MethoxypropylMgJ, Ä (7).

¹ SALKIND, AISIKOWITSCH: Russ. Journ. allg. Chem. 7, 227 (1937).

² Siehe auch GRARD: Compt. rend. Acad. Sciences 189, 541 (1929).

Aus *Chlormethylaethylaether*, *Estern* und *Magnesiumamalgam*.¹

2-Methylolbutandiol-1.2- α . γ -diaethylaether: Propionsäureester, Chlormethylaethylaether, Ä, Mg-Amalgam (2).

2-Methylolpentandiol-1.2- α . α' -diaethylaether: Buttersäureester, Ä, Chlormethylaethylaether, Mg-Amalgam (5).

4-Methyl-2-methylolpentandiol-1.2- α . α' -diaethylaether: Isovaleriansäureester, Ä, Chlormethylaethylaether, Mg-Amalgam (9).

2-Methylolheptandiol-1.2- α . α' -diaethylaether: Capronsäureester, Ä, Chlormethylaethylaether, Mg-Amalgam (14).

2-Methyloloctandiol-1.2- α . α' -diaethylaether: Oenanthensäureester, Ä, Chlormethylaethylaether, Mg-Amalgam (15).

2-Methyloldecandiol-1.2- α . α' -diaethylaether: Pelargonsäureester, Ä, Chlormethylaethylaether, Mg-Amalgam (18).

2-Methyloldodecen-11-diol-1.2- α . α' -diaethylaether: Undecylensäureester, Ä, Chlormethylaethylaether, Mg-Amalgam (19).

Trialkylaether der Triole:

2.2.4-Trimethoxybutan: Vinylacetylen, Methanol mit HgO oder BF₃ und Trichloressigsäure (3a).

Beschreibung der Synthesen.

1. *2-Methylolpropandiol-1.3* HC(CH₂OH)₃.

Nitroisobutylglycerin: 1. 10 g Nitromethan² (oder Nitroethanol),³ 40 g 40proz. Formalin, etwas KHCO₃ bis zum Aufhören des Siedens stehenlassen. A: fast quant. Oder 100 g Nitromethan, 100 g Trioxymethylen, 0,1 g K₂CO₃. A: 82%.⁴

2. Nitromethan, Formaldehyd im *ultravioletten Licht*.⁵

3. 6,1 g Nitromethan, 50 ccm Essigester, 9 g Trioxymethylen, einige Tropfen 33proz. KOH zur Lösung erhitzen. A: 79%.⁶

4. β -Nitrotrimethylenglykol, Formalin, etwas KOH.⁵

2. *2-Methylolbutandiol-1.2* CH₃CH₂COH(CH₂OH)₂.

α . γ -*Diaethylaether*: Propionsäureester, Chlormethylaethylaether, Ä (1:1:1) mit durch HgCl₂ akt. Mg.⁷

3. *2-Methylolbutandiol-1.3* CH₃CHOHCH(CH₂OH)₂.

2-Nitroderivat: 2 Mol Formalin, 1 Mol 1-Nitropropanol-2, wenig K₂CO₃.⁸

3a. *2.2.4-Trioxybutan* HOCH₂·CH₂C(OH)₂CH₃.

Trimethylaether: Vinylacetylen, 3 Mol Methanol + HgO oder BF₃ und etwas Trichloressigsäure.⁹

4. *2-Methyl-2-methylolpropandiol-1.3* CH₃C(CH₂OH)₃.

20 g Propionaldehyd, 80 g 40proz. Formalin, 900 g Wasser, 50 g in 200 g Wasser gelöschter Kalk Wb.¹⁰

¹ SOMMELET: Bull. Soc. chim. France (4), 1, 400 (1907).

² HENRY: Bull. Soc. chim. France (3), 13, 1001 (1895). — HOFWIMMER: Ztschr. Schießwesen 7, 43 (1912).

³ HENRY: Bull. Acad. Roy. Belg. (3), 37, 162 (1899).

⁴ GORSKI, MAKAROW: Ber. Dtsch. chem. Ges. 67, 996 (1934).

⁵ BAUDISCH, MAYER: Journ. prakt. Chem. (2), 89, 218 (1914).

⁶ SCHMIDT, WILKENDORF: Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 392 (1919).

⁷ SOMMELET: Bull. Soc. chim. France (4), 1, 400 (1907).

⁸ HENRY: Bull. Soc. chim. France (3), 15, 1224 (1896).

⁹ KILIAN, HENNION, NIEUWLAND: Journ. Amer. chem. Soc. 56, 1786 (1934).

¹⁰ HOSAEUS: Liebig's Ann. 276, 76 (1893).

5. *2-Methylolpentandiol-1.2* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$.
 α,α' -*Diaethylaether*: 145 g Buttersäureester, Chlormethylaethylaether, mit HgCl_2 akt. Mg, Ä.¹
6. *2-Methylolpentandiol-1.3* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$.
2-Nitroderivat: Formalin, Wasser, 1-Nitrobutanol-2, etwas K_2CO_3 .²
7. *Heptantriol-1.4.7* $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.
Dimethylaether: 1 Mol Aethylformiat in 2 Mol 1.3-MethoxypropylMgJ, Ä tropfen.³
8. *2-Methyl-2-methylolpentandiol-1.3* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHC}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})_2$.
 10 g Propionaldehyd, 27 g 38proz. Formalin in alk. KOH (aus 12 g KOH in 120 g A) 1 T stehen.⁴
9. *4-Methyl-2-methylolpentandiol-1.2* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$.
 α,α' -*Diaethylaether*: Isovaleriansäureester, Chlormethylaethylaether mit durch HgCl_2 akt. Mg, Ä.¹
10. *4-Methyl-2-methylolpentandiol-1.3* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOHCH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$.
2-Nitroderivat: 4 g 4-Nitromethylisopropylcarbinol, 6 g 40proz. Formalin, etwas K_2CO_3 .⁵
11. *3-Methyl-2.2-dimethylolbutanol-1* $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$.
 Isovaleraldehyd, 40proz. Formalin 24—36 Stn. mit Kalkmilch 30—50°. ⁶
12. *2.3.4-Trimethylpentantriol-2.3.4* $(\text{CH}_3)_2\text{COHC}(\text{CH}_3)\text{OHCOHCOH}(\text{CH}_3)_2$.
 20 g sym. Dioxytetramethylacetone, 2 Vol. Ä kühlen, auf 116 g CH_3MgJ , Ä tropfen. A: 64%.⁷
13. *2.2.4-Trimethylpentantriol-1.3.4* $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CHOHCOH}(\text{CH}_3)_2$.
 1 Mol α -Oxy- β - β -dimethyl- γ -butyrolacton in etwas mehr als 3 Mol CH_3MgJ , Ä tropfen.⁸
14. *2-Methylolheptandiol-1.2* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{COH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$.
 α,α' -*Diaethylaether*: Capronsäureester, Chlormethylaethylaether, mit HgCl_2 akt. Mg, Ä.¹
15. *2-Methylolactandiol-1.2* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{COH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$.
 α,α' -*Diaethylaether*: Oenanthsäureester, Chlormethylaethylaether mit HgCl_2 akt. Mg, Ä.¹
16. *2.6-Dimethylheptantriol-2.4.6* $(\text{CH}_3)_2\text{COHCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)_2$.
 β -Oxyglutarsäuredimethylester, üb. CH_3MgJ , Ä. A: gering.⁹
17. *2.3.5-Trimethylhexantriol-2.3.5* $(\text{CH}_3)_2\text{COHCOH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)_2$.
 1. Citramalsäuredimethylester, CH_3MgJ , Ä.¹⁰
 2. 1 Mol α -Oxy- α,γ,γ -trimethyl- γ -butyrolacton, Ä kühlen, in 3 Mol CH_3MgJ , Ä 20 Min. kochen.¹¹

¹ Siehe Note 7 auf S. 106.² Siehe Note 8 auf S. 106.³ HAMONET: Compt. rend. Acad. Sciences **141**, 1244 (1905).⁴ KOCH, ZERNER: Monatsh. Chem. **22**, 456 (1901).⁵ Siehe Note 3 auf S. 106.⁶ VAN MARLE, TOLLENS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 1342 (1903).⁷ FAWORSKY: Journ. prakt. Chem. (2), **88**, 683 (1913).⁸ KOHN, NEUSTÄDTER: Monatsh. Chem. **39**, 296 (1918).⁹ BOUVEAULT, LEVALLOIS: Ann. Chim. (8), **21**, 419 (1910).¹⁰ BOUVEAULT, LEVALLOIS: Ann. Chim. (8), **21**, 423 (1910).¹¹ KOHN: Monatsh. Chem. **34**, 1733 (1913).

17 a. *2.4.5-Trimethylhexan-2.4.5-triol* $(\text{CH}_3)_2\text{COHCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{COH}(\text{CH}_3)_2$.
2.4-Dimethylpentan-2.4-diol-1-carbonsäurelacton, CH_3MgJ , Ä.¹

18. *2-Methyloldecandiol-1.2* $(\text{CH}_3)[\text{CH}_2]_7\text{COH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$.
 α,α' -*Diaethylaether*: Pelargonsäureester, Chlormethylaether, mit HgCl_2 akt. Mg, Ä.²

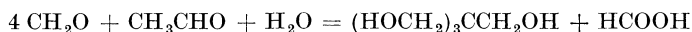
19. *2-Methyloldodecen-11-diol-1.2* $\text{CH}_3\cdot\text{CH}[\text{CH}_2]_8\text{COH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$.
 α,α' -*Diaethylaether*: Undecylensäureester, Chlormethylaethylaether, mit HgCl_2 akt. Mg, Ä.²

H. Tetrole und höherwertige Alkohole.

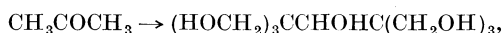
Reaktion von TOLLENS.³

Bei der Kondensation von Formaldehyd mit Aldehyden und Ketonen der Fettreihe, namentlich durch Kalkmilch,⁴ werden die Wasserstoffatome des der Carbonylgruppe benachbarten C-Atoms durch Methylolgruppen $-\text{CH}_2\text{OH}$ ersetzt, während das Carbonyl zu $-\text{CHOH}$ reduziert wird.

Aus Acetaldehyd wird dementsprechend nach der Gleichung:



Pentaerythrit (1), aus Aceton:



Enneaheptit (3) gebildet.

Bei der Synthese des Pentaerythrits gibt Trioxymethylen bessere Resultate als Formalin.

An Stelle des Acetaldehyds kann auch Aldol mit Formalin, Kalkmilch oder $\text{Pb}(\text{OH})_2$ kondensiert werden.

Die Synthese von *Pentaerythrit* aus Formaldehyd und Acetaldehyd wird durch Fructose oder Glukose beschleunigt.⁵

Der *3.4-Dimethylaether* des *2.5-Dimethylhexantetrols-2.3.4.5* entsteht aus α,α' -Dimethoxybernsteinsäuredimethylester, Ä und CH_3MgJ , Ä (2).

Beschreibung der Synthesen.

1. *Pentaerythrit* $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$.

1. 5,6 kg 35—40proz. *Formalin*, 630 g Acetaldehyd, 10,5 l Wasser + allm. 475 g CaO bei 60—65°. 2 Stn. stehen. A: 54%.⁶ Besser: 800 g *Trioxymethylen*, 5,5 l Wasser, 210 g Acetaldehyd + ganz allm. 180 g CaO. Rühren. In $\frac{1}{2}$ St. auf 50°, nicht über 55°. Noch 3 Stn. rühren. A: 57%.⁷

2. Aldol, Formaldehyd, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$.⁸

¹ KOHN: Monatsh. Chem. **34**, 1729 (1913).

² SOMMELET: Bull. Soc. chim. France (4), **1**, 404 (1907).

³ TOLLENS, WIGAND: Liebigs Ann. **265**, 316 (1891). — TOLLENS: Liebigs Ann. **276**, 82 (1893). — APEL, TOLLENS: Liebigs Ann. **289**, 36, 46 (1896). — VAN MARLE, TOLLENS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 1341 (1903). Zwischenstadien der Reaktion: MCLEOD: Amer. chem. Journ. **37**, 26, 37 (1907).

⁴ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ist der beste Katalysator. CORBELLINI, LANGINI: Giorn. Chim. ind. appl. **15**, 53 (1933). ⁵ KUSIN: Russ. Journ. allg. Chem. **5**, 1527 (1935).

⁶ Org.-Synth. **4**, 53 (1925). — TOLLENS, WIGAND: Liebigs Ann. **265**, 319 (1891). — STECKLBACHER: Ztschr. Schießwesen **11**, 182 (1916).

⁷ RADULESCU, TANASESCU: Soc. Sc. Cluj **1**, 528 (1923). — FRIEDRICH, BRUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2681 (1930). — Org.-Synth. I, 417 (1932).

⁸ KRAWETZ: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1451 (1913).

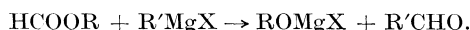
2. *2.5-Dimethylhexantetrol-2.3.4.5* $(\text{CH}_3)_2\text{COHCHOHCHOHCOH}(\text{CH}_3)_2$.
3.4-Dimethyläther: 20 g α,α' -Dimethoxybernsteinsäuredimethylester, Ä in (10,5 g Mg, 62 g CH_3J , Ä) langsam eintropfen, dann 1 St. kochen. A: 9 g.¹

3. *Enneaeptit* $(\text{HOCH}_2)_3\text{CHOHC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$.
 Aceton, Formalin, Kalkmilch.²

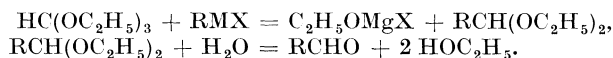
III. Aldehyde.

Methode von GRIGNARD.

Wenn bei der Einwirkung von *Ameisensäureester* auf GRIGNARDverbindungen, die sonst zu sekundären Alkoholen zu führen pflegt, der Ester im Überschuß (mindestens 2 Mol) verwendet wird, entstehen, wenn auch nicht in guter Ausbeute, Aldehyde.^{3, 4}



Weit bessere Resultate erhält man bei Anwendung von *Orthoameisensäureestern*.^{5, 6} Dabei bilden sich zunächst Acetale, die aber leicht beim Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren verseift werden können:



Mit *Ameisensäureestern* unter starkem Abkühlen.

Propionaldehyd: Ameisensäureamylester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (2).

Isovaleraldehyd: Ameisensäureester, IsobutylMgCl, Ä (4).

Trimethylacetaldehyd: Ameisensäuremethylester, tert. ButylMgCl, Ä (5).

Isobutylacetaldehyd: Ameisensäureester, IsoamylMgBr, Ä (6).

Mit *Orthoameisensäureester* unter Erhitzen (in Ä oder Toluol).

Acetaldehyd: Orthoameisensäureester, CH_3MgJ , Ä (1).

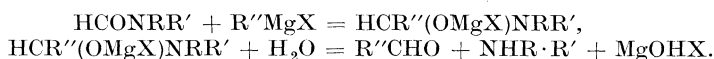
Propionaldehyd: Orthoameisensäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (2).

Butyraldehyd: Orthoameisensäureester, PropylMgBr(J), Ä (3).

Isovaleraldehyd: Orthoameisensäureester, Toluol, IsobutylMgCl, Ä (4).

Isobutylacetaldehyd: Orthoameisensäureester, IsoamylMgCl, Ä (6).

Mit *disubstituierten Formamiden*^{7, 8} erhält man Aldehyde nach den Gleichungen:



Isobutylacetaldehyd: Dimethylformamid, IsoamylMgCl, Ä (6).

Dimethyläthylacetaldehyd: Diaethylformamid, tert. AmylMgBr, Ä (7).

Pelargonaldehyd: Diaethylformamid, OctylMgCl, Ä (9).

Caprinaldehyd: Diaethylformamid, OctylMgCl, Ä (10).

Mit *AethylMgX* bildet Diaethylformamid ausschließlich 3-Diaethylamino-

¹ PURDIE, YOUNG: Journ. chem. Soc. London **97**, 1534 (1910).

² APEL, TOLLENS: Liebigs Ann. **289**, 46 (1896).

³ GATTERMANN, MAFFEZZOLI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 4152 (1903). Freie Ameisensäure in Aether oder Cu-Formiat: D. R. P. 157574 (1904). — HOUBEN: Chem.-Ztg. **29**, 667 (1905).

⁴ REFORMATSKI: Chem. Ztrbl. **1906 I**, 337.

⁵ TSCHITSCHIBABIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 186 (1904). — BODROUX: Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 700 (1904).

⁶ NEUSTÄDTER: Monatsh. Chem. **27**, 886 (1906).

⁷ BOUVEAULT: Compt. rend. Acad. Sciences **137**, 987 (1903).

⁸ MONIER-WILLIAMS: Journ. chem. Soc. London **89**, 273 (1906).

pentan, mit *IsobutylMgBr* entstehen gleiche Mengen 2.6-Dimethyl-4-diaethylaminoheptan und *Isovaleraldehyd*¹ (4).

Letzterer Aldehyd entsteht auch aus *Formylpiperidin* und *IsobutylMgCl*, Ä (4).

Durch 1.4-Addition von tert. *ButylMgCl*, Ä an Crotonaldehyd entsteht β . γ . γ -*Trimethylvaleraldehyd* (8).

Aus Aldehyden mit Natrium.

Dioenanthaldehyd entsteht aus Oenanthol mit Natrium (11).

Durch Ringsprengung

und Reduktion mit Wasserstoff wird aus Cyclobutandion-1.3 *Butyraldehyd* gebildet (3).

Halogenderivate der Aldehyde.

2.2.3-Trichlorbutanal-1: Chlor auf Paraldehyd² (3).

2.2.3.4-Tetrabrombutanal-1: Brom auf Paraldehyd (3).

Heptachlorbutanal: Chloral, AlCl_3 (3).

Beschreibung der Synthesen.

1. *Acetaldehyd* CH_3CHO .

Orthoameisensäureester, CH_3MgJ , Ä. A: 25%.

2. *Propionaldehyd* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$.

1. 2 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä + mehr als 2 Mol Ameisensäureamylester.³

2. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä + $\frac{1}{2}$ Äqu. Orthoameisensäureester. A: 82%.⁴

3. *Butyraldehyd* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$.

1. Cyclobutandion-1.3 mit Wasserstoff reduzieren. 2 T 65%.⁵

2. *PropylMgBr*(J), Ä, $\frac{1}{2}$ Äqu. Orthoameisensäureester. A: 75,6% (Br), 22% (J).⁶

2.2.3-Trichlorbutanal-1: Chlor auf Paraldehyd (besser als Acetaldehyd), kühlen.^{7, 8}

2.2.3.4-Tetrabrombutanal-1: Paraldehyd bei -5 bis -10° + 2×1 Mol Br_2 . A: 80%.⁸

Heptachlorbutanal: Chloral, 1 Mol AlCl_3 erwärmen. A: 17%.⁹

4. *Isovaleraldehyd* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHO}$.

1. *IsobutylMgBr*, Ä, Ameisensäureester. A: mangelhaft.¹⁰ Mit *Orthoameisensäureester*, Toluol, erhitzen. A: 66%.^{11, 12}

2. *IsobutylMgCl*, Ä, *Formylpiperidin*.¹³

3. *Diaethylformamid*, *IsobutylMgBr*, Ä.¹⁴

¹ MAXIM: Bull. Soc. chim. France (4), **41**, 809 (1927).

² Hier ist der polymerisierte Aldehyd dem Acetaldehyd vorzuziehen.

³ D. R. P. 157573 (1904).

⁴ WOOD, COMLEY: Journ. Soc. chem. Ind. **42**, 429 (1923).

⁵ CHICK, WILSMORE: Journ. chem. Soc. London **97**, 1994 (1910).

⁶ BODROUX: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 587 (1904). — TSCHITSCHIBABIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 186 (1904). — HOUBEN: Chem.-Ztg. **29**, 667 (1905).

⁷ PINNER: Liebigs Ann. **179**, 26 (1875).

⁸ FREUNDLER: Bull. Soc. chim. France (4), **1**, 68 (1907).

⁹ BÖESEKEN, SCHIMMEL: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **32**, 129 (1913).

¹⁰ GATTERMANN, MAFFEZZOLI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 4153 (1903).

¹¹ BODROUX: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 587 (1904).

¹² KIRRMANN: Ann. Chim. (10), **11**, 223 (1929).

¹³ BOUVEAULT: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 1326 (1904).

¹⁴ MAXIM: Bull. Soc. chim. France (4), **41**, 809 (1927).

5. *Trimethylacetaldehyd* $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$.

Ameisensäuremethylester, tert. ButylMgCl, Ä bei -10 bis -15° . A: gering.¹

6. *Isobutylacetaldehyd* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$.

1. IsoamylMgBr, Ä, über 2 Mol Ameisensäureester, rühren, kühlen.¹

2. IsoamylMgCl, Ä, Dimethylformamid. A: gut.²

Diaethylacetal: Orthoameisensäureester, IsoamylMgBr, Ä. Ä abdest., worauf Reaktion beginnt. A: 80%.³

7. *Dimethylaethylacetaldehyd* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$.

Diaethylformamid, tert. AmylMgBr, Ä. A: gering.²

8. *β . γ . γ -Trimethylvaleraldehyd*:

Tert. ButylMgCl, Ä, Crotonaldehyd. A: 25%.⁴

9. *Pelargonaldehyd* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_7\text{CHO}$.

OctylMgCl, Ä, Diaethylformamid. Mit Wasser zerlegen.²

10. *Caprinaldehyd* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_8\text{CHO}$.

NonylMgCl, Ä, Diaethylformamid, zerlegen mit Wasser.²

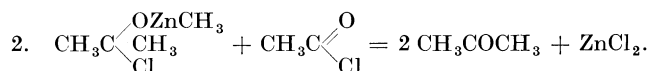
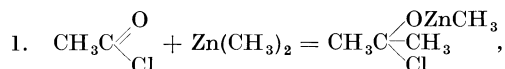
11. *Dioenanthaldehyd* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{13}\text{CHO}$.

450 g Oenanthol, $1\frac{1}{2}$ —2 l Ä mit Wasser unterschichten. In 4—5 T 200—210 g Na eintragen.⁵

IV. Ketone.

Methode von FREUND.⁶

Säurechloride reagieren mit Zinkalkylen in zwei Phasen:



Die erste Phase ist die gleiche, wie sie auch bei Darstellung von Alkoholen aus demselben Ausgangsmaterial durchlaufen wird. Statt daß man nun aber auf das zunächst entstandene Additionsprodukt nochmals eine äquivalente Menge Zinkalkyl einwirken läßt, setzt man noch ein Äquivalent Säurechlorid zu und erhält so zwei Mol Keton.

Schon die Bildung des Additionsproduktes bedeutet eine Ketonsynthese, denn durch Zersetzung mit Wasser wird das gewünschte Produkt erhalten:



Dabei wird aber nur die Hälfte des Zinkalkyls ausgenutzt.

¹ BOUVEAULT: Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 1108 (1904).

² Siehe Note 13 auf S. 110.

³ TSCHITSCHIBABIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 188 (1904).

⁴ STEVENS: Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 1425 (1934).

⁵ PERKIN: Journ. chem. Soc. London **43**, 69 (1883).

⁶ FREUND: Liebigs Ann. **118**, 1 (1861). — BUTLEROW: Bull. Soc. chim. France (2), **5**, 18 (1866). — WAGNER, SAITZEW: Liebigs Ann. **175**, 361 (1875). — PAWLOW: Liebigs Ann. **188**, 110, 114, 126 (1877). — BERTRAND: Bull. Soc. chim. France (3), **15**, 764 (1896). — ELBS: Kohlenstoffverbindungen I, 21 (1889).

Manchmal (namentlich bei der Darstellung von Pinakolinen) ist es trotzdem vorteilhaft, die Reaktion bei der ersten Phase abubrechen und das Additionsprodukt sofort mit Wasser zu zersetzen.

Sonst wird der Kolben, der in jedem Falle mit Eis gekühlt werden muß,¹ mit Zinkalkyl beschickt und, anfangs tropfenweise, dann rasch das Säurechlorid² (2 Mol) zugetropft. Dann sogleich³ mit viel Wasser versetzt, um die kondensierende Wirkung des Chlorzinks möglichst zu verhindern. Das Rohketon wird dann nach den bekannten Methoden gereinigt. Die Ausbeuten sind meist sehr gut.

SAITZEW⁴ hat die Methode abgeändert. Er verwendet statt fertiger Zinkalkyle ein Gemisch von Alkyljodid und *Zinknatrium*,⁵ evtl. auch statt des Säurechlorids Säureanhydrid.⁶ Das Verfahren bietet aber kaum Vorteile und scheint nicht allgemein anwendbar zu sein.

Aceton: Zinkmethyl, Acetylchlorid oder Zink-Natrium, CH_3J , Acetylchlorid (1).

Methylaethylketon: Zinkmethyl, Propionylchlorid oder Acetylchlorid (Acetanhydrid), Zinkaethyl oder Zinknatrium, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Acetanhydrid (2); *4-Chlorbutanon-2*: β -Chlorpropionylchlorid, Zinkmethyl (2).

Methylpropylketon: Butyrylchlorid, Zinkmethyl (3).

Diaethylketon: Propionylchlorid, Zinkaethyl; *1-Chlorpentanon-3*: β -Chlorpropionylchlorid, Zinkaethyl, Toluol (4).

Methylisopropylketon: Isobutyrylchlorid, Zinkmethyl (5).

Aethylpropylketon: Butyrylchlorid, Zinkaethyl oder Buttersäureanhydrid, Zinkaethyl oder Zink-Kupfer, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Butyrylchlorid; *6-Chlorhexanon-3*: γ -Chlorbutyrylchlorid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnJ}$; *1-Chlorhexanon-3*: β -Chlorpropionylchlorid, Zinkpropyl (6).

Aethylisopropylketon: Isobutyrylchlorid, Zinkaethyl oder mit Aethylzinkjodid (7).

Pinakolin: Trimethylacetylchlorid, Zinkmethyl (10).

Aethylbutylketon: Valerylchlorid, Zinkaethyl (13); *6-Chlor-(Brom)-heptanon-3*: γ -Chlor-(Brom)-valerylchlorid, Aethylzinkjodid (13).

Dipropylketon: Butyrylchlorid, Zinkpropyl (14).

Aethylisopropylketon: Isovalerylchlorid, Zinkaethyl; *6-Chlor-2-methylhexanon-4*: β -Chlorpropionylchlorid, Toluol, Zinkisobutyl (15).

Methylisoamylketon: Isobutylacetylchlorid, Zinkmethyl oder Acetylchlorid, Zinkisoamyl (16).

Aethyl-tert.-butylketon: Trimethylacetylchlorid, Zinkaethyl (19).

3.3-Dimethylpentanon-2: Dimethylacetylchlorid, Zinkmethyl (21).

Methylhexylketon: Oenanthsäurechlorid, Zinkmethyl (22).

Aethylamylketon: Caproylchlorid, Zinkaethyl (23).

Propylisobutylketon: Isovalerylchlorid, Zinkpropyl (24).

Aethylisoamylketon: Isobutylacetylchlorid, Zinkaethyl (26).

Isopropylisobutylketon: Isobutyrylchlorid, Zinkisobutyl. Oder mit Isobutylzinkjodid (27).

3.3-Dimethylhexanon-4: Dimethylaethylacetylchlorid, Zinkaethyl (28).

¹ Zur Erzielung guter Ausbeute ist eine Kältemischung und Versetzen des Reaktionsproduktes mit Schnee oder Eiswasser notwendig. PAWLOW: Liebigs Ann. 188, 138 (1877).

² Als *Verdünnungsmittel* kann Benzol oder Toluol dienen.

³ Bei hochmolekularen Substanzen muß vorher ($\frac{1}{2}$ St.) auf dem Wasserbad erwärmt werden. BERTRAND: Bull. Soc. chim. France (3), 15, 765 (1896).

⁴ SAITZEW: Jahresber. Chem. 1870, 618.

⁵ *Zink-Kupfer* und *Essigester* als *Katalysator*: MORGAN, DREW, PORTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 337 (1925).

⁶ Säureanhydrid kann auch bei der Methode von FREUND verwendet werden.

Aethylisoheptylketon: Isoamylacetylchlorid, Zinkaethyl (33).

Valeron: Isovalerylchlorid, Zinkisobutyl (35).

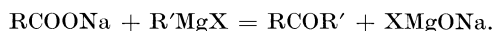
Aethylpentadecylketon: Palmitinsäurechlorid, Zinkaethyl (73).

Propylpentadecylketon: Palmitinsäurechlorid, Zinkpropyl (76).

Aethylheptadecylketon: Stearinsäurechlorid, Zinkaethyl (78).

Methode von GRIGNARD.

Aus trockenen fettsauren Salzen und Magnesyilverbindungen können, in Mengen von 25—27%, Ketone erhalten werden.¹

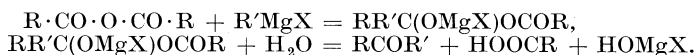


Methylisobutylketon: Na-Acetat, IsobutylMgBr, Ä (8).

Methylisoamylketon: Na-Acetat, IsoamylMgJ, Ä (16).

Diaethylketon: Na-Propionat, C₂H₅MgBr, Ä (4).

Mit Säureanhydriden² entstehen Ketone meist in guter Ausbeute. Starke Kühlung erforderlich.



Methyläthylketon: Acetanhydrid, C₂H₅MgBr(J), Ä (2).

Aethylisopropylketon: Isobuttersäureanhydrid, C₂H₅MgBr, Ä (7).

Methylisobutylketon: Acetanhydrid, IsobutylMgBr, Ä (8).

Methylisoamylketon: Acetanhydrid, IsoamylMgCl, Ä (16).

Aethylisobutylketon: Propionsäureanhydrid, Ä, IsobutylMgCl, Ä (15).

Propylisobutylketon: Buttersäureanhydrid, Ä, IsobutylMgCl, Ä (24).

Propylisoamylketon: Buttersäureanhydrid, IsoamylMgCl, Ä (32).

Methylisopropylketon: Isobuttersäureanhydrid, Ä, CH₃MgBr, Ä (5).

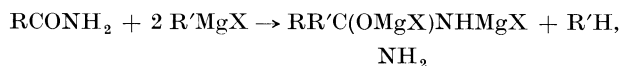
Aethylisopropylketon: Isobuttersäureanhydrid, C₂H₅MgBr, Ä (7).

Valeron: Isovaleriansäureanhydrid, Ä, IsobutylMgCl, Ä (35).

Methylhexylketon: Oenanthsäureanhydrid, Ä, CH₃MgBr, Ä (22).

Aethylhexylketon: Oenanthsäureanhydrid, Ä, C₂H₅MgBr, Ä (31).

Mit Säureamiden³ (mit Ausnahme des Formamids) reagieren die GRIGNARD-Verbindungen nach dem Schema:



Die Ausbeuten sind gering.

Methyläthylketon: Acetamid, C₂H₅MgBr(J), Ä (2).

Diaethylketon: Propionsäureamid, C₂H₅MgBr, Ä (4).

Methylpropylketon: Butyramid, CH₃MgJ, Ä (3).

Isobutyläthylketon: Isovaleriansäureamid, C₂H₅MgBr, Ä (15).

Aethylheptadecylketon: Stearinsäureamid, C₂H₅MgJ, Ä (78).

Methylpentadecylketon: Palmitinsäureamid, CH₃MgJ, Ä (71).

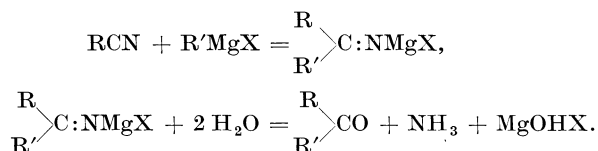
¹ SALKIND, BEBURISCHWILI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4500 (1909).

² FOURNIER: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 836 (1910).

³ BÉIS: Compt. rend. Acad. Sciences **137**, 575 (1903).

⁴ BLAISE: Compt. rend. Acad. Sciences **133**, 1217 (1901). — MOUREU, MIGNONAC: Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 1801 (1913). — BAERTS: Bull. Soc. chim. Belg. **31**, 184, 421 (1922). — SHRINER, TURNER: Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1267 (1930).

Mit *Säurenitrilen*⁴ entstehen substituierte Ketonimide, die in Berührung mit Wasser oder Säuren zu Ketonen hydrolysiert werden.



Aliphatische Nitrile mit kleiner C-Atomzahl geben, infolge von Polymerisationen¹ usw., keine befriedigenden Resultate.

Aethylpropylketon: Butyronitril, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (6).

Aethylamylketon: γ -Brombuttersäurenitril, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (23).

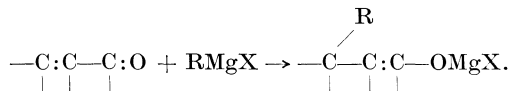
Propylisoamylketon: Butyronitril, IsoamylMgJ, Ä (32).

Dibutylketon: Valeronitril, ButylMgBr, Ä (34).

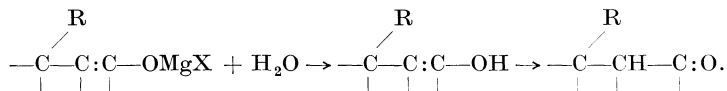
Aethylundecylketon: Laurinsäurenitril, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (64).

Isopropylhexylketon: Heptannitril, IsopropylMgBr, Ä (45).

1.4-Addition von Magnesyilverbindungen² an ungesättigte Carbonilverbindungen mit konjugierten Doppelbindungen kann auch Ketonsynthesen veranlassen.



Die Spaltung durch Wasser führt zur Anlagerung einer Hydroxylgruppe an doppelt gebundenes C-Atom und sofortiger Umlagerung:



Nebenbei läuft die normale Addition in 1.2-Stellung, die zur Bildung ungesättigter Alkohole führt (S. 73).

Methylisobutylketon: Aethylidenaceton (oder Aethylidenacetessigester), CH_3MgJ , Ä. A: 75% (8).

*Methyl-*sek.*-butylketon*: Methacrylsäureester, CH_3MgJ , Ä (9).

3-Methylhexanon-5: Aethylidenaceton, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (18).

Darstellung von Ketonen mit Dimethylmalonester.³

Diaethylketon: Dimethylmalonester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (4).

Dipropylketon: Dimethylmalonester, PropylMgJ, Ä (14).

Pentamethylaceton entsteht auch aus 2.4-Dibrom-2.4-dimethylpentanon-3 mit CH_3MgJ , Ä (30).

Methode von NEF.⁴

Beim Erhitzen mit Alkylhalogeniden und KOH auf 100—140° können Ketone in ihre Homologen verwandelt werden. Die zum Carbonyl α ständigen Wasserstoffatome werden gegen Alkyl ausgetauscht.

Eine Verbesserung der Methode besteht darin, daß man die Ketone mit *Natriumamid* in Aether oder nötigenfalls Benzol, Toluol bis zur Beendigung der

¹ BRUYLANTS: Bull. Acad. Roy. Belg. (5), 8, 7 (1922).

² KOHLER: Amer. chem. Journ. 38, 511 (1907).

³ KALISCHEW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 46, 443 (1914).

⁴ NEF: Liebigs Ann. 310, 323 (1900).

NH₃-Entwicklung kocht und dann (oder auch schon gleichzeitig) das Halogenalkyl einwirken läßt. Man kann so sämtliche Wasserstoffatome des Acetons substituieren, was nach der ursprünglichen Methode nicht möglich ist.¹

Die Propylierung von Pinakolin, Isobutyron, Pentamethylaceton mit NaNH₂ verläuft viel schwieriger als die Methylierung oder Aethylierung. Man muß in siedendem Benzol arbeiten, dann erfolgt die Umsetzung glatt. Bei der Isopropylgruppe gelang die Reaktion nur beim Pinakolin. A: sehr gering.²

Methylaethylketon: Aceton, CH₃J, KOH (2).

Aethylisopropylketon: Diaethylketon, Ä, NaNH₂, CH₃J (7).

Aethyl-tert.-butylketon: Pinakolin, Ä, NaNH₂, CH₃J (19).

Diisopropylketon: Diaethylketon, Ä, NaNH₂, CH₃J (20).

ω-Aethylpinakolin: Pinakolin, Ä, NaNH₂, C₂H₅Br(J) (29).

Pentamethylaceton: Aceton, CH₃J, KOH (30) oder mit NaNH₂ (30).

8-Aethylheptanon-4: Dipropylketon, Benzol, NaNH₂, C₂H₅J (38).

ω-Methyl-ω-aethylpinakolin: ω-Aethylpinakolin, Ä, NaNH₂, CH₃J (39).

Isobutyl-tert.-butylketon: Pinakolin, Benzol, NaNH₂, Isopropyljodid (40).

2.4.4-Trimethylhexanon-3: Diisopropylketon, Ä, NaNH₂, C₂H₅J (41).

Pivalon: Pentamethylaceton, Bzl, NaNH₂, CH₃J (42).

ω.ω-Diaethylpinakolin: Pinakolin, Ä, NaNH₂, C₂H₅Br(J) (47).

2.3.5.6-Tetramethylheptanon-4: Isovaleron, Bzl, NaNH₂, CH₃J (52).

3.3.5.5-Tetramethylheptanon-4: 2.4.4-Trimethylhexanon-3, Bzl, NaNH₂, C₂H₅J (53).

2.3.3.5.6-Pentamethylheptanon-4: Isovaleron, Bzl, NaNH₂, CH₃J (56).

ω.ω.ω-Triaethylpinakolin: ω.ω-Diaethylpinakolin, Bzl, NaNH₂, C₂H₅Br(J) (57).

Pentaaethylaceton: α.α.α'.α'-Tetraethylaceton, Bzl, NaNH₂, C₂H₅J (61).

2.3.3.5.5.6-Hexamethylheptanon-4: Pentamethylheptanon, Toluol, NaNH₂, CH₃J (62).

Hexaaethylaceton: Pentaaethylaceton, Toluol, NaNH₂, C₂H₅J (68).

Phosphorperoxyd³ ist geeignet, (hochmolekulare) Fettsäuren nach dem Schema:



in Ketone überzuführen. Man kann so auch gemischte Ketone darstellen.

Oenanthon: Oenanthsäure mit P₂O₅ kochen (60).

Diheptylketon: Caprylsäure, P₂O₅ 210° (67).

Pelargon: Pelargonsäure, P₂O₅ 210° (72).

Hexylpentadecylketon: Oenanthsäure, Palmitinsäure, P₂O₅ 180—220° (80).

Lauron: Laurinsäure, P₂O₅ 220—230° (81).

Myriston: Myristinsäure, P₂O₅ 200° (83).

Palmiton: Palmitinsäure, P₂O₅ 200—210° (85).

Stearon: Stearinsäure, P₂O₅ 210° (86).

Dieselbe Reaktion⁴ erfolgt unter Umständen beim starken Erhitzen derartiger Fettsäuren ohne Zusätze,⁵ allgemein bei Gegenwart von Katalysatoren auf höchstens

¹ HALLER, BAUER: Ann. Chim. (8), 28, 732 (1913); 29, 313 (1913).

² NASAROW: Ber. Dtsch. chem. Ges. 70, 594 (1937).

³ KIPPING: Journ. chem. Soc. London 57, 532, 980 (1890); 63, 452 (1893).

⁴ Vielleicht bilden sich hierbei zunächst Säureanhydride, die sich mit einem dritten Molekül Säure zu einer β-Ketonsäure kondensieren:



deren Spaltung dann das Keton liefert. FITTIG: Ber. Dtsch. chem. Ges. 30, 2150 (1897).

⁵ Ö. P. 91 879 (1923), Stearon (86).

300°, unter denen *Eisen* die besten Resultate zeitigt.¹ Daneben werden noch *Aluminium, Mangan, Zink, Cadmium, Blei, Nickel, Kieselgur, Silicagel* und feinverteiltes *Kupfer* erwähnt.²

Aceton: Essigsäure (Acetanhydrid) über Cu, Fe, Silicagel bei 390—410° (1).

Diaethylketon: Propionsäure über Zn, Cd (4).

Dipropylketon: Buttersäure über Zn, Cd (14).

Diisopropylketon: Isobuttersäure über Zn, Cd (20).

Valeron: Isovaleriansäure über Zn, Cd (35).

Capron: Capronsäure über Zn, Cd (50).

Diheptylketon: Caprylsäure über Zn, Cd (67).

Pelargon: Pelargonsäure über Zn, Cd (72).

Lauron: Laurinsäure über ThO₂ 400° (81).

Lauron: Laurinsäure, Fe 270° (81).

Myriston: Myristinsäure, Fe 285° (83).

Palmiton: Palmitinsäure, Fe 295° (85).

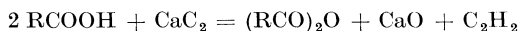
Stearon: Stearinsäure mit all den genannten Katalysatoren (86).

Ceroton: Cerotinsäure, Fe 340—350° (87).

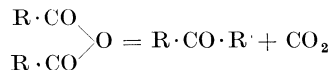
Montanon: Montansäure, Fe 320—370° (90).

Melisson: Melissinsäure, Fe 340—370° (91).

Ein ähnlicher Vorgang findet bei der Einwirkung von *Calciumcarbid* auf Fettsäuren statt. Die Reaktionsfolge dürfte im Sinne der Gleichung:



zunächst zu Säureanhydriden führen, deren Zerfall:



durch das Carbid katalytisch beschleunigt wird.³

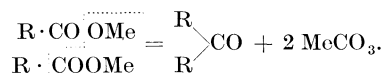
Aceton: Essigsäure (Acetanhydrid) über CaC₂ (1).

Diaethylketon: Propionsäure über CaC₂ (4).

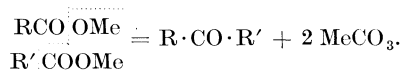
Dipropylketon: Buttersäure über CaC₂ (14).

Valeron: Isovaleriansäure über CaC₂ (35).

Destillation fettsaurer Salze.⁴ Durch trockene Destillation fettsaurer Salze entstehen Ketone, während das Metall als Carbonat austritt:



Bei Anwendung eines Gemisches von Salzen verschiedener Säuren werden gemischte Ketone erhalten:



¹ EASTERFIELD, TAYLOR: Journ. chem. Soc. London **99**, 2300 (1911). — D. R. P. 259191 (1913), 295657 (1916), 296677 (1917). — GRÜN, ULBRICH, KRZIL: Ztschr. angew. Chem. **39**, 423 (1926). — RIGG: Trans. New Zealand Inst. **44**, 280 (1912). — GRÜN, ULBRICH: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **23**, 59 (1916); **24**, 45 (1917).

² SABATIER, SENDERENS: Ann. Chim. (8), **4**, 476 (1905). — F. P. 663117, 662767 (1929).

³ HAEHN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1702 (1906). — Arch. Pharmaz. **244**, 234 (1906).

⁴ WILLIAMSON: Liebigs Ann. **81**, 86 (1852). — FRIEDEL: Liebigs Ann. **108**, 122 (1858). — LUDLAM: Journ. chem. Soc. London **81**, 1185 (1902).

Die in früherer Zeit ausschließlich angewendeten *Calcium*- oder meist besser¹ *Bariumsalze*² werden gegenwärtig meist durch *Alkalisalze* ersetzt, von denen die *Lithiumsalze*³ die besten Ausbeuten ergeben. Auch Gemische von Natrium- und Kaliumsalzen werden angewendet.⁴ Zusatz von CaO, MgO kann empfehlenswert sein.⁵ Ebenso Zusatz von Ca(OH)₂.⁶

Höhermolekulare Verbindungen werden im Vakuum destilliert. Auch Überreiben mit Wasserdampf von 300—400° kann sich bewähren.⁵

Während sonst Formiate bei der Zersetzung Oxalsäure oder Formaldehyd zu liefern pflegen, entsteht aus *Lithiumformiat* bei 300° *Aceton*.⁷

Aceton: Destillation von Ca-, Ba-, Na- oder Li-Acetat oder Überleiten aus Na-Acetat, CaO, MgO mit Wasserdampf von 300—400° (1). Auch aus Na-Acetat, Acetanhydrid bei 200° (1).⁸

Methyläthylketon: essigsäures und propionsäures Ca destillieren (2).

Methylpropylketon: essigsäures und buttersäures Ca destillieren (3).

Diaethylketon: propionsäures Ba destillieren (4).

Methylisopropylketon: essigsäures, isobuttersäures Ca destillieren (5).

Aethylpropylketon: propionsäures, buttersäures Ca destillieren (6).

Methylisobutylketon: Na-Acetat, K-Isovalerianat destillieren (8).

Methylamylketon: essigsäures, capronsäures Ba destillieren (12).

Dipropylketon: Ca-Butyrat destillieren (14).

Methylisoamylketon: essigsäures, isobutylessigsäures Ca (16).

Diisopropylketon: Ca-Isobutyrat destillieren (20).

Methylhexylketon: essigsäures, oenanthsäures Ca destillieren (22).

Valeron: isovaleriansäures Ca destillieren (35).

Methyloctylketon: pelargonsäures, essigsäures Ba im Vakuum glühen (43).

Isopropylhexylketon: isobuttersäures, oenanthsäures Ca destillieren (45).

Methylnonylketon: essigsäures, caprinsäures Ca destillieren (48).

Capron: capronsäures Ca destillieren (50).

Methyldecylketon: essigsäures, undecylensäures Ba destillieren (54).

Methylundecylketon: essigsäures, laurinsäures Ba im Vakuum destillieren (58).

Oenanthon: oenanthsäures Ca destillieren (60).

Methylododecylketon: essigsäures, tridecansäures Ba im Vakuum destillieren (63).

Methyltridecylketon: essigsäures, myristinsäures Ba im Vakuum destillieren (66).

Diheptylketon: Bariumcaprylat, Ca(OH)₂ destillieren (67).

Methyltetradecylketon: essigsäures, pentadecansäures Ba im Vakuum destillieren (69).

Methylpentadecylketon: essigsäures, palmitinsäures Ba im Vakuum destillieren (71).

Methylhexadecylketon: essigsäures, margarinsäures Ba im Vakuum destillieren (74).

¹ KRAFFT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 1666 (1879); **13**, 1413 (1880); **16**, 1716 (1883).

² Höhere Methylketone werden mit über 60% Ausbeute beim Destillieren der Ba-Salze unter 0,5—2 mm Anfangsdruck aus Gußeisenretorten gewonnen. MORGAN, HOLMES: Journ. Soc. chem. Ind. **44**, 108 (1925).

³ ROJAHN, SCHULTEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 500 (1926).

⁴ DILTHEY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2123 (1901).

⁵ A. P. 1385866 (1921).

⁶ GUCKELBERGER: Liebigs Ann. **69**, 201 (1849). — D. R. P. 295657 (1916), 296677 (1917).

⁷ HOFMANN, SCHUMPELL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 305 (1916).

⁸ Ähnlich entsteht *Diaethylketon* aus Na-Propionat und Propionsäureanhydrid bei 190° (4).

Methylheptadecylketon: essigsäures, stearinsäures Ba im Vakuum destillieren (75).

Caprinon: Ca-Caprinat destillieren (77).

Hexyltridecylketon: Myristinsäures, oenanthsäures Ba im Vakuum destillieren (79).

Hexylpentadecylketon: palmitinsäures, oenanthsäures Ba im Vakuum destillieren (80).

Lauron: Ca-Laurinat destillieren (81).

Hexylheptadecylketon: Stearinsäures, oenanthsäures Ba im Vakuum destillieren (82).

Myriston: myristinsäures Ba unter 1—2 mm Druck destillieren (83).

Palmiton: palmitinsäures Ca destillieren (85).

Stearon: stearinsäures Ca destillieren (86).

Methylheneikosylketon: behensäures Ba im Vakuum destillieren (88).

Methyleikosylketon: heneikosansäures, essigsäures Ba im Vakuum destillieren (89).

Eine katalytische Darstellungsmethode, die wohl wenigstens teilweise auf der intermediären Bildung fettsaurer Salze beruht, besteht darin, die Dämpfe der Säure über erhitzte *Metalloxyde*, *Carbonate* usw. zu leiten.

Die Säuren werden als solche, oder ihre Anhydride oder Ester verwendet.

Von den Metalloxyden (Al_2O_3 , MnO , ThO_2 , UO_3 , U_3O_8 , CeO , ZrO , ZnO , CdO , CeO , CaO , MgO , FeO , Fe_2O_3) und Salzen (CeCO_3 , CaCO_3 , BaCO_3 , Ca- und Ba-Acetat) werden allgemein mit MnO , den Eisenoxyden und ThO_2 die besten Resultate erzielt.

Wenn man, um gemischte Ketone zu erhalten, zwei verschiedene Säuren benutzt, muß man bei Bemessung der Gewichtsverhältnisse auf die relative Flüchtigkeit der Säuren Rücksicht nehmen, also von der flüchtigeren evtl. mehrere Äquivalente anwenden. Die Reaktionstemperatur liegt bei 300—500°.

Aceton: Essigsäure (Acetanhydrid) über Al_2O_3 , ThO_2 , UO_3 , U_3O_8 , ZrO , MnO , CeO -Bimsstein, CeCO_3 , ZnO , CdO , CuCO_3 , BaCO_3 , Ca- oder Ba-Acetat oder Methylacetat über ThO_2 (1).

Methyläthylketon: Essigsäure, Propionsäure über ThO_2 (2).

Methylpropylketon: Essigsäure, Buttersäure über ThO_2 (3).

Diaethylketon: Propionsäure über ZnO , CdO , ThO_2 , UO_3 , U_3O_8 , Al_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , MnO , CaCO_3 (4).

Methylisopropylketon: 3 Mol Essigsäure, 1 Mol Isobuttersäure über ThO_2 (5).

Aethylpropylketon: Propionsäure, Buttersäure über ThO_2 , (auch Anhydride) über CaCO_3 (6).

Methylisobutylketon: Essigsäure, Isovaleriansäure über ThO_2 (8).

Methylamylketon: Üb. Essigsäure, Capronsäure über ThO_2 (12).

Aethylbutylketon: Valeriansäure, Propionsäure über ThO_2 (13).

Dipropylketon: Buttersäure über ZnO , CdO , ThO_2 , MnO , FeO , Fe_2O_3 , CaCO_3 (14).

Aethylisobutylketon: Propionsäure, Isovaleriansäure über Fe_2O_3 , ThO_2 (15).

Disopropylketon: Isobuttersäure über ZnO , CdO , ThO_2 , UO_3 , U_3O_8 , FeO , Fe_2O_3 , MnO , CaCO_3 (20).

Aethylamylketon: Capronsäure, Propionsäure über ThO_2 (23).

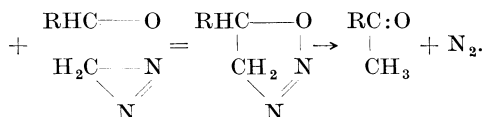
Isopropylbutylketon: Isobuttersäure über ThO_2 (25).

Dibutylketon: Valeriansäure über FeO , Fe_2O_3 , MnO , ThO_2 , CaCO_3 (34).

Valeron: Isovaleriansäure über ZnO , CdO , Al_2O_3 , FeO , MnO , ThO_2 , ZrO_2 , CaCO_3 (auch Anhydrid) (35).

- Isopropylamylketon*: Isobuttersäure, Capronsäure über ThO₂ (36).
Methyloctylketon: Essigsäure, Pelargonsäure über ThO₂ (43).
Aethylheptylketon: Propionsäure, Caprylsäure über ThO₂ (44).
Isopropylhexylketon: Isobuttersäure, Oenanthsäure über ThO₂ (45).
Isobutylamylketon: Capronsäure, Isovaleriansäure über ThO₂ (46).
Aethyloctylketon: Propionsäure, Pelargonsäure über ThO₂ (49).
Capron: Capronsäure über ZnO, CdO, ThO₂, MnO, auch Ester (50).
Diisoamylketon: Isobutylessigsäure über FeO, Fe₂O₃, MnO (51).
Methyldecylketon: Essigsäure, Undecylensäure über ThO₂ (54).
Isopropyloctylketon: Isobuttersäure, Pelargonsäure über ThO₂ (55).
Methylundecylketon: Essigsäure, Laurinsäure über ThO₂ (58).
Aethyldecylketon: Propionsäure, Undecylsäure über ThO₂ (59).
Oenanthon: Oenanthsäure über MnO, ThO₂ (60).
Aethylundecylketon: Laurinsäure, Propionsäure über ThO₂ (64).
Isopropyldecylketon: Isobuttersäure, Decancarbonsäure über ThO₂ (65).
Diheptylketon: Caprylsäure über ZnO, CdO, FeO, Fe₂O₃ (67).
Aethyltridecylketon: Propionsäure, Myristinsäure über ThO₂ (70).
Pelargon: Pelargonsäure über ZnO, CdO, ThO₂, MnO (72).
Aethylpentadecylketon: Propionsäure, Palmitinsäure über ThO₂ (73).
Lauron: Laurinsäure über ThO₂ (81).
Didecylketon: Undecylsäure über ThO₂ (84).

Diazomethan¹ in Aether bildet mit Aldehyden Furodiazole, die aber sogleich unter N₂-Entwicklung in ein Methylketon übergehen:



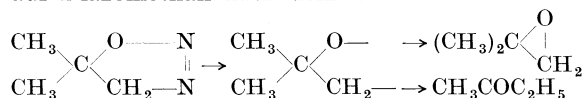
Aceton: Formaldehyd, Diazomethan, Ä (1).

3.4-Dichlor(brom)butanon-2: Dichlor(brom)propionaldehyd, Diazomethan, Ä (2).

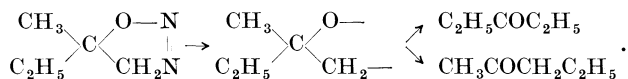
Methylisobutylketon: Isovaleraldehyd, Diazomethan, Ä (8).

Methylhexylketon: Oenanthol, Diazomethan, Ä (22).

Ketone wirken bei Zusatz von 10—15% Wasser oder (weniger energisch von Methanol, noch weniger mit den höheren Alkoholen) oder von wasserfreiem *Lithiumchlorid* auf Diazomethan nach dem Schema:



einerseits unter Bildung von Aethylenoxyden, anderseits von Methyläthyl-(propyl- usw.)keton. Es tritt also Wanderung einer Alkylgruppe ein (Pinakolinumlagerung). So wird aus Aceton *Methyläthylketon*, aus Methyläthylketon *Diäthylketon* und *Methylpropylketon* erhalten:²



¹ HANS MEYER: Monatsh. Chem. 26, 1300 (1905). — Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 847 (1907). — SCHLOTTERBECK: Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 479 (1907); 42, 2564 (1909).

² MEERWEIN, BURNELEIT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1842 (1927).

Schwefelsäure verwandelt Trimethylacetaldehyd fast quantitativ in *Methylisopropylketon* (5).

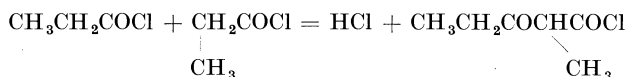
Unterbromige Säure führt α,α -Dibromaethylen in *Hexabrombutanon-2* über (2).

Dunkle elektrische Entladungen bilden aus Acetaldehyd (und Wasserstoff) *Aceton* (1) und *Methylaethylketon* (2).

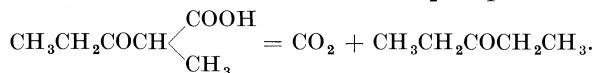
Säurechloride und Eisenchlorid.¹ Säurechloride der Formel



entwickeln, mit FeCl_3 zusammengebracht (oft schon in der Kälte), HCl . Zerlegt man das zähe Reaktionsprodukt mit Wasser, so entsteht unter CO_2 -Entwicklung ein Keton. Nach



bilden sich zunächst Ketonsäurechloride (in Form von FeCl_3 -Verbindungen). Mit Wasser entstehen Ketonsäuren, die aber sofort CO_2 abspalten:



Man rührt das Gemisch von Säurechlorid mit 1—4 Mol FeCl_3 bei 45—60°, bis $\frac{1}{2}$ Mol HCl entwichen ist und setzt dann Wasser zu.

Diaethylketon: Propionylchlorid, FeCl_3 (4).

Dipropylketon: Butyrylchlorid, FeCl_3 (14).

Die Reaktion läßt sich analog mit *Aluminiumchlorid* ausführen, doch sind die Resultate nicht befriedigend.²

Aluminiumchlorid ist auch nach Art der Reaktion von FRIEDEL-CRAFTS für Ketonsynthesen verwendet worden. So entsteht *2-Acetylpentan* aus Acetylchlorid, Pentan und AlCl_3 (11) und ähnlich *Chlor-sek.-Isoamylmethylketon* aus Acetylchlorid, Trimethyläthylen und AlCl_3 (17), *Methyl- β -chloraethylketon* aus Äthylen, Acetylchlorid, AlCl_3 (2).

4-Chlorpentanon-2 entsteht aus Acetylchlorid, Propylen und Chlorzink (3), *Dipropylketon* aus Butyrylchlorid und Triäthylamin (14).

Kohlenoxyd kann auch direkt zur Verknüpfung zweier Alkylgruppen dienen.

Aceton: Aethan, CO unter der Einwirkung dunkler el. Entladungen (1).

Diaethylketon: aus Zinkaethyl, Na und CO oder aus Na-Aethyl und CO (4).

Aethylisopropylketon: Pentan, CO, AlCl_3 ³ unter Druck (7).

Aethylisobutylketon: Na-Aethylat, Na-Isovalerianat, CO 160° (15).

Pinakolinumlagerung.⁴ Aus Pinakonen entstehen⁵ beim Erwärmen mit verdünnten Säuren (50proz. Oxalsäure oder Weinsäure,⁶ 14proz. H_2SO_4 ,⁷ phos-

¹ HAMONET: Bull. Soc. chim. France (2), 50, 355 (1888); (3), 2, 334 (1889).

² HAMONET: Bull. Soc. chim. France (2), 50, 358 (1888).

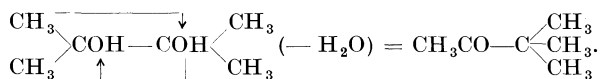
³ Oder AlBr_3 .
⁴ NEF: Liebigs Ann. 318, 37 (1901). — ZELINSKY, ZELIKOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 3251 (1901). — TIEFFENEAU: Ann. Chim. (8), 10, 373 (1907). — MEERWEIN: Liebigs Ann. 396, 200 (1913).

⁵ BUTLEROW: Liebigs Ann. 170, 162 (1873).

⁶ VORLÄNDER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 30, 2266 (1897).

⁷ RICHARD, LANGLAIS: Bull. Soc. chim. France (4), 7, 459 (1910).

phorige Säure¹⁾ oder mit konz. H_2SO_4 bei 0° oder mit Borsäureanhydrid²⁾ unter Abspaltung von Wasser und Akylwanderung Ketone nach dem Schema:



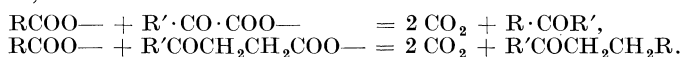
Pinakolin (10). Die Substanz kann auch aus 3-Chlor-2.3-dimethylbutadien-1.3 mit schwefelsäurehaltigem Wasser und aus salpetrigsaurem 2.3-Diamino-2.3-dimethylbutan erhalten werden.

Aethyl-tert.-amylketon: as-Dimethyldiaethylglykol, H_2SO_4 bei 0° .¹⁰⁾

Methyl-tert.-amylketon: Trimethylaethylglykol, H_2SO_4 .³⁾

Ketonsynthesen durch Elektrolyse.⁴⁾

Wenn man ein Gemisch der Alkalisalze von Fettsäuren und Ketonsäuren elektrolysiert, entstehen Ketone nach dem Schema:



Aceton: Elektrolyse von brenztraubensaurem und essigsäurem K (1).

Methylpropylketon: Elektrolyse von brenztraubensaurem und buttersäurem oder von lävulinsäurem und essigsäurem K (3).

Chlormethylketone $\text{R} \cdot \text{COCHR}'\text{CH}_2\text{Cl}$ ⁵⁾ entstehen aus Ketonen mit Formaldehyd und Salzsäure (ClCH_2OH).

4.4-Dimethyl-1-chlorpentanon-3 $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$.

50 g Pinakolin, 50 ccm 36proz. Formalin, 20 g ZnCl_2 kühlen, 36 g HCl einleiten. In Druckflasche 6 Stn. 65° .

2-Methyl-1-chlorpentanon-3 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$.

30 g HCl in 75 ccm 30proz. Formalin einleiten, + 58 g Diaethylketon unter Druck 2 Stn. 65° .

Beschreibung der Synthesen.

1. *Aceton* CH_3COCH_3 .

1. CO, Aethan mit dunklen el. Entladungen im Ozonisorator.⁶⁾
2. Acetaldehyd, Wasserstoff, dunkle el. Entladungen.⁷⁾
3. Zinknatrium, CH_3J , Acetylchlorid kühlen.⁸⁾ Oder Acetylchlorid vorsichtig auf Zinkmethyl, Ä tropfen, E.K.⁹⁾ A: 80%.¹⁰⁾
4. Na-Acetat, Acetanhydrid 3—4 Stn. Rohr 190—200°. ¹¹⁾
5. El. von brenztraubensaurem und essigsäurem K.¹²⁾
6. Li-Formiat (weniger gut andere Formiate) auf über 300°. ¹³⁾
7. Leiten von Essigsäure (oder Acetanhydrid) über Al_2O_3 , ThO_2 , UO_3 , U_3O_8 bei 350—400°, ¹⁴⁾ über CeO-Bimsstein bei 300°, CeCO_3 , Cu , Fe , *Silicagel*,¹⁵⁾ fein verteiltes

¹⁾ DEHN, JACKSON: Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4286 (1933).

²⁾ LINDNER: Monatsh. Chem. **32**, 413 (1911).

³⁾ MEERWEIN: Liebigs Ann. **396**, 252 (1913).

⁴⁾ HOFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 651 (1900).

⁵⁾ COLONGE: Bull. Soc. chim. France (5) **3**, 2116 (1936).

⁶⁾ HEMPTINNE: Bull. Acad. Roy. Belg. (3), **34**, 269 (1897).

⁷⁾ BESSON, FOURNIER: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 1239 (1910).

⁸⁾ SAITZEW: Ztschr. Chem. **1870**, 105. ⁹⁾ FREUND: Liebigs Ann. **11**(8), 11 (1861).

¹⁰⁾ PAWLOW: Liebigs Ann. **188**, 138 (1877).

¹¹⁾ PERKIN: Journ. chem. Soc. London **49**, 324 (1886).

¹²⁾ HOFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 654 (1900).

¹³⁾ HOFMANN, SCHUMPELL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 305 (1916).

¹⁴⁾ SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 928 (1908); **5**, 482, 509, 916 (1909).

¹⁵⁾ F. P. 663 117, 662 767 (1929).

Cu bei 390—410°,¹ gefälltes *ZnO* (400°), *CdO* (370°), *Zinkstaub*, *Cd*, *Fe*, *Al*, *Pb* bei 250—280°,² *Calciumcarbid*,³ *Ca*- oder *BaCO₃* (*Acetat*) bei 400—500°. *A*: 85%.⁴ *MnO* bei 400—450°. *A*: fast quant.⁵ *Zirkonoxyd* bei 255—400°,⁶ Methylacetat über *ThO₂* bei 380—400°.⁷

8. Destillation von *Ca*-, besser *Ba*-Acetat (oder andere Acetate). *Na*-Acetat *A*: 50%; *Li*-Acetat *A*: 93%.⁸

9. *Na*-Acetat, *CaO*, *MgO* mit überhitztem Dampf bei 300—400°. *A*: über 95%.⁹

10. Diazomethan, Formaldehyd, Ä 3 Stn. 15—21°. *A*: 28%.¹⁰

2. Methyläthylketon $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$.

1. Aceton, CH_3J , KOH 8—10 Stn. 100°.¹¹

2. Essigsäures und propionsäures *Ca* dest. *A*: über 23%.¹²

3. Gleiche Moleküle Essigsäure und Propionsäure über *ThO₂* bei 400—430°.¹³

4. Zinkmethyl, Propionylchlorid oder Acetylchlorid (Acetanhydrid), Zinkäthyl unter Köhlen. *A*: sehr gut.¹⁴

5. Zinknatrium, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Acetanhydrid unter Köhlen.¹⁵

6. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ (*J*), Ä und Acetamid oder Acetanhydrid bei 0°. *A*: gering.¹⁶

7. Acetaldehyd durch dunkle el. Entladungen.¹⁷

4-Chlorbutanon-2: β -Chlorpropionylchlorid, Zinkmethyl.¹⁸ Oder Äthylen, Acetylchlorid, AlCl_3 .¹⁹

3,4-Dichlorbutanon-2: Dichlor(brom)propionaldehyd, Diazomethan, Ä.²⁰

1,1,1,4,4,4-Hexabrombutanon-2: α,α -Dibromäthylen, $\text{HBrO}^{\cdot 21}$

3. Methylpropylketon $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

1. Butyrylchlorid, Zinkmethyl.²²

2. Butyramid, CH_3MgJ , Ä. *A*: gering.²³

3. El. von brenztraubensäurem und buttersäurem oder von lävulinsäurem und essigsäurem *K*.²⁴

¹ SABATIER, SENDERENS: *Ann. Chim.* (8), **4**, 476 (1905).

² MAILHE: *Chem.-Ztg.* **33**, 242, 253 (1909). — *Bull. Soc. chim. France* (4), **5**, 618, 620, 623 (1909).

³ HAEHN: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **39**, 1703 (1906). — *Arch. Pharmaz.* **244**, 234 (1906).

⁴ SQUIBB: *Journ. Amer. chem. Soc.* **17**, 187 (1895); **18**, 231 (1896). — SABATIER, MAILHE: *Compt. rend. Acad. Sciences* **156**, 1731, 1733 (1913). — DARRIN: *Ind. engin. Chem.* **7**, 927 (1915).

⁵ SABATIER, MAILHE: *Compt. rend. Acad. Sciences* **158**, 831 (1914).

⁶ SENDERENS: *Ann. Chim.* (8), **28**, 289, 296 (1913).

⁷ MAILHE: *Chem.-Ztg.* **34**, 1174 (1910).

⁸ WILLIAMSON: *Liebigs Ann.* **81**, 86 (1852). — CHENEVIX: *Ann. Chim.* (1), **69**, 5 (1809). — DEROSNE: *Ann. Chim.* (1), **63**, 267 (1847). — LIEBIG: *Liebigs Ann.* **1**, 223 (1832). — ROJAHN, SCHULTEN: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **59**, 500 (1926).

⁹ *A. P.* 1385866 (1921).

¹⁰ CARONNA: *Gazz. chim. Ital.* **66**, 772 (1936).

¹¹ NEF: *Liebigs Ann.* **310**, 323 (1899).

¹² SCHRAMM: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **16**, 1581 (1883).

¹³ SENDERENS: *Bull. Soc. chim. France* (4), **5**, 484 (1909).

¹⁴ POPOFF: *Liebigs Ann.* **145**, 289 (1868). — GRANICHSTÄDTEN, WERNER: *Monatsh. Chem.* **22**, 318 (1901).

¹⁵ SAITZEW: *Ztschr. Chem.* **1870**, 104.

¹⁶ BÉIS: *Compt. rend. Acad. Sciences* **137**, 576 (1903). — FOURNIER: *Bull. Soc. chim. France* (4), **7**, 838 (1910).

¹⁷ BESSON, FOURNIER: *Compt. rend. Acad. Sciences* **150**, 1239 (1910).

¹⁸ BLAISE, MAIRE: *Bull. Soc. chim. France* (4), **3**, 270 (1908).

¹⁹ *A. P.* 1737203 (1930).

²⁰ SCHLOTTERBECK: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **42**, 2564 (1909).

²¹ DEMOLE: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **11**, 1710 (1878).

²² BUTLEROW: *Ztschr. Chem.* **1865**, 614.

²³ BÉIS: *Compt. rend. Acad. Sciences* **137**, 576 (1903).

²⁴ HOFER: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **33**, 654, 656 (1900).

4. Essigsäure und Buttersäure über ThO_2 bei 400—430°.¹
 5. Destillation von essigsaurem und buttersaurem Ca .²
- 4-Chlorpentanon-2: Acetylchlorid, wenig ZnCl_2 unter zeitweisem Kühlen mit Propylen sättigen.³

4. *Diaethylketon* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$.

1. (12 g Zinkaethyl, 1 g Na) mit CO 100° im Rohr.⁴ A: 1 g.
 2. Propionylchlorid, Zinkaethyl.⁵
 3. Na-Aethyl, CO .⁶
 4. (56 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, 13 g Mg, Ä) rühren, kühlen + in 3 Stn. 48 g Na-Propionat, 24 Stn. stehen. A: 21 g.⁷
 5. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä, Dimethylmalonsäureester.⁸
 6. Propionsäureamid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: gering.⁹
 7. 1 Mol Propionylchlorid, 1 Mol FeCl_3 60° rühren, bis $1/2$ Mol HCl entwichen ist. A: über 34%.¹⁰
 8. Propionsaures Na, Propionsäureanhydrid 36 Stn. 185—190°.¹¹
 9. Propionsaures Ba destillieren.¹²
 10. 50 g Propionsäure über mäßig erwärmtes *Calciumcarbid*, bis Reaktion beginnt. A: 10 g.¹³ Über *Zinkstaub* bei 280—290°, fein verteiltes *Cadmium* 270 bis 280°, *Zinkoxyd* 400°, *Cadmiumoxyd* 370°,¹⁴ über ThO_2 , UO_3 , U_3O_8 , Al_2O_3 bei 280—420°,¹⁵ über gefälltes CaCO_3 450—500°. A: 86%.¹⁶ Über FeO oder Fe_2O_3 bei 430—490°. A: 90%. *MnO* bei 400—450°. A: fast quant.¹⁷
- 1-Chlorpentanon-3: β -Chlorpropionylchlorid, Zinkaethyl, Toluol.¹⁸

5. *Methylisopropylketon* $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$.

1. Isobutyrylchlorid, Zinkmethyl.¹⁹
2. Isobuttersäureanhydrid, Ä, kühlen + CH_3MgBr , Ä.²⁰
3. 2 g Trimethylacetaldehyd, 8 ccm H_2SO_4 bei —11° rühren, 50 Min. 0° stehen. A: 93%.²¹
4. 3 Mol Essigsäure, 1 Mol Isobuttersäure über ThO_2 bei 400—430°.²²
5. Essigsaures und isobuttersaures Ca destillieren.²³

¹ SENDERENS: Compt. rend. Acad. Sciences **149**, 996 (1909). — Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 646 (1910).

² FRIEDEL: Liebigs Ann. **108**, 124 (1858). — GRIMM: Liebigs Ann. **157**, 251 (1871).

³ KONDAKOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **26**, 15 (1894).

⁴ WANKLYN: Liebigs Ann. **140**, 212 (1866).

⁵ FREUND: Liebigs Ann. **118**, 9 (1861).

⁶ SCHLUBACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1913 (1919).

⁷ SALKIND, BEBURISCHWILI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4502 (1909).

⁸ KALISCHEW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 443 (1914).

⁹ Siehe Note 23 auf S. 122.

¹⁰ HAMONET: Bull. Soc. chim. France (2), **50**, 356 (1888).

¹¹ PERKIN: Journ. chem. Soc. London **49**, 322 (1886).

¹² MORLEY: Liebigs Ann. **78**, 187 (1851).

¹³ HAEHN: Arch. Pharmaz. **244**, 237 (1906).

¹⁴ MAILHE: Chem.-Ztg. **33**, 242, 253 (1909). — Bull. Soc. chim. France (4), **5**, 619, 621 (1909). — SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4), **5**, 910, 914 (1909).

¹⁵ SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 824 (1908); **5**, 483, 916 (1909).

¹⁶ SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 1731 (1913).

¹⁷ MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 220 (1913). — SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 831 (1914).

¹⁸ BLAISE, MAIRE: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 268 (1908).

¹⁹ BÉHAL: Ann. Chim. (6), **15**, 284 (1888).

²⁰ FOURNIER: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 840 (1910).

²¹ DANILOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 383 (1926).

²² MAILHE: Chem.-Ztg. **34**, 1174 (1910). — SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 646 (1910). ²³ MÜNCH: Liebigs Ann. **180**, 336 (1875).

6. *Aethylpropylketon* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$.

1. 1 Mol Butyrylchlorid, 2 Mol Zinkaethyl bei längerem Stehen.¹
2. 13 g Buttersäureanhydrid, 10 g Zinkaethyl mehrere Tage schütteln, dann 40°. A: 7,7 g.²
3. [78 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, 16 ccm *Essigester*, 35 ccm Bzl, Zn-Cu (31,5 g Zn)] 0° + 37 g Butyrylchlorid, 34 ccm Bzl.³
4. Butyronitril, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: über 90%.⁴
5. Propionsäure, Buttersäure über *ThO*₂ bei 400—430°,⁵ über gefälltes CaCO_3 bei 500° (Anhydride).⁶
6. Destillation von propionsaurem und buttersaurem Ca.⁷
- 6-*Chlorhexanon*-3: γ -Chlorbutyrylchlorid, Aethylzinkjodid bei —15 bis —20°.⁸
- 1-*Chlorhexanon*-3: β -Chlorpropionylchlorid, Zinkpropyl, Toluol.⁹

7. *Aethylisopropylketon* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_2\text{CH}_3$.

1. NaNH_2 , Ä + langsam Diaethylketon. Nach Beendigung der NH_3 -Entwicklung 1 St. mit CH_3J kochen.¹⁰
2. Isobutyrylchlorid, Zinkaethyl oder Aethylzinkjodid.¹¹
3. Isobuttersäureanhydrid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä unter Kühlung.¹²
4. 1 kg Pentan, 750 g AlCl_3 , CO unter 180 at Druck 5 Stn. 50°. ¹³ Oder mit AlBr_3 .¹⁴

8. *Methylisobutylketon* $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

1. Na-Acetat, IsobutylMgBr, Ä rühren, kühlen.¹⁵ A: 27%.
2. Aethylidenacetessigester, CH_3MgJ , Ä. Verseifen.¹⁶ Oder 35 g Aethylidenaceton zu CH_3MgBr , Ä. A: 75%.¹⁷
3. 3 g Isovaleraldehyd, alk. Diazomethanlösung aus 9 ccm Nitrosomethylmethan 24 Stn. stehen. A: 1,2 g.¹⁸
4. Essigsäure, Isovaleriansäure über *ThO*₂ bei 400—430°. ¹⁹
5. Na-Acetat, K-Isovalerianat destillieren.²⁰
6. Aceton im H_2 -Strom über Ni bei 200—300°. ²¹
7. Acetanhydrid, IsobutylMgBr, Ä.²²

¹ BUTLEROW: Ztschr. Chem. **1865**, 614. — POPOW: Liebigs Ann. **161**, 289 (1872).

² GRANICHSTÄDTEN, WERNER: Monatsh. Chem. **22**, 322 (1901).

³ MORGAN, DREW, PORTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 337 (1925).

⁴ BAERTS: Bull. Soc. chim. Belg. **31**, 421 (1922).

⁵ SENDERENS: Compt. rend. Acad. Sciences **149**, 996 (1909).

⁶ SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 1733 (1913).

⁷ VÖLKER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**, 1019 (1875).

⁸ WOHLGEMUTH: Ann. Chim. (9), **2**, 412 (1914).

⁹ BLAISE, MAIRE: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 268, 270 (1908).

¹⁰ HALLER, BAUER: Ann. Chim. (8), **29**, 336 (1913). — Siehe auch NEF: Liebigs Ann. **310**, 324 (1900).

¹¹ PAWLOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **8**, 242 (1876). — BLAISE, HERMANN: Ann. Chim. (8), **17**, 385 (1909).

¹² FOURNIER: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 840 (1910).

¹³ HOPFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2743 (1931).

¹⁴ D. R. P. 535254 (1931).

¹⁵ SALKIND, BEBURISCHWILI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4502 (1909). — Siehe auch FOURNIER: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 838 (1910).

¹⁶ GRIGNARD: Ann. Chim. (7), **27**, 57 (1902).

¹⁷ KOHLER: Amer. chem. Journ. **38**, 526 (1907).

¹⁸ SCHLOTTERBECK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 483 (1907).

¹⁹ SENDERENS: Compt. rend. Acad. Sciences **149**, 996 (1909).

²⁰ WILLIAMSON: Liebigs Ann. **81**, 86 (1852). — DILTHEY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2123 (1901).

²¹ LASSIEUR: Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 795 (1913). — MAILHE, DE GORDON: Bull. Soc. chim. France (4), **21**, 63 (1917).

²² FOURNIER: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 836 (1910).

9. *Methyl-*sek.*-butylketon* $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$.

2 Mol CH_3MgJ , Ä, 1 Mol Methacrylsäureester, Ä 0° 12 Stn. stehen.¹

10. *Pinakolin* $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$.

1. 1 Mol Trimethylacetylchlorid, 2 Mol Zinkmethyl, kühlen.²
2. Pinakon, 14proz. H_2SO_4 destillieren. A: 95%.³ Mit 4 T. 30proz. H_2SO_4 Rohr 150° 3 Stn. A: 90%.⁴
3. Pinakon, Borsäureanhydrid 140° . A: sehr gut.⁵
4. 1 T. Pinakonhydrat, 1 T. krist. Oxalsäure destillieren. A: 75%.³ Mit phosphoriger Säure.⁶
5. 3-Chlor-2,3-dimethylbutadien-1,3, Wasser, etwas H_2SO_4 100° .⁷
6. Salpetrigsaures 2,3-Diamino-2,3-dimethylbutan, Wasser destillieren.⁸

11. *2-Acetylpentan*.

2500 cem Pentan, 1250 g AlCl_3 0° , + 800 g Acetylchlorid in 2 Stn., 12 Stn. stehen. A: 120 g.⁹

12. *Methylamylketon* $\text{CH}_3\text{CO}[\text{CH}_2]_4\text{CH}_3$.

Capronsäure, üb. Essigsäure über ThO_2 bei 400° oder Destillation von essigsaurem und capronsaurem Ba.¹⁰

13. *Aethylbutylketon* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{COC}_2\text{H}_5$.

1. 150 g Valeriansäure, 450 g Propionsäure über ThO_2 bei 400° . A: 105 g.¹¹
 2. 1 Mol Zinkaethyl, 2 Mol Valerylchlorid. A: fast quant.¹²
- 6-Chlor(Brom)heptanon-3: γ -Chlor(Brom)valerylchlorid, Aethylzinkjodid bei -15 bis -20° .¹³

14. *Dipropylketon* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

1. Butyrylchlorid, Zinkpropyl.¹⁴
2. 100 g Butyrylchlorid, 95 g Triäthylamin, CS_2 . A: 8 g.¹⁵
3. 1 Mol Butyrylchlorid, 4 Mol FeCl_3 (weniger gut AlCl_3) $45-50^\circ$. A: 35%.¹⁶
4. PropylMgJ, Ä, Dimethylmalonester.¹⁷
5. Ca-Butyrat destillieren.¹⁸
6. Buttersäure über *Calciumcarbid* bei 285° . A: 30%.¹⁹ Über *Zinkstaub* bei 280 bis 290° , fein verteiltes *Cd* bei 270° , gefälltes *ZnO* 400° , *CdO* $420-430^\circ$ (A: *ZnO*)

¹ BLAISE, COURTOT: Compt. rend. Acad. Sciences **140**, 371 (1905). — COURTOT: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 978 (1906).

² BUTLEROW: Liebigs Ann. **174**, 126 (1874).

³ RICHARD, LANGLAIS: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 459 (1910).

⁴ Org.-Synth. **5**, 91 (1925).

⁵ LINDNER: Monatsh. Chem. **32**, 413 (1911).

⁶ DEHN, JACKSON: Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4286 (1933).

⁷ COURTIER: Ann. Chim. (6), **26**, 491 (1892).

⁸ BEWAD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1235 (1906).

⁹ HOPFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2742 (1931).

¹⁰ PICKARD, KENYON: Journ. chem. Soc. London **99**, 57 (1911).

¹¹ PICKARD, KENYON: Journ. chem. Soc. London **103**, 1943 (1913).

¹² PONZIO, DE GASPARI: Gazz. chim. Ital. **28 II**, 272 (1898).

¹³ WOHLGEMUTH: Ann. Chim. (9), **2**, 410 (1914).

¹⁴ SCHTSCHERBAKOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **18**, 346 (1882).

¹⁵ WEDEKIND: Liebigs Ann. **378**, 287 (1911).

¹⁶ HAMONET: Bull. Soc. chim. France (2), **50**, 358 (1888).

¹⁷ KALISCHEW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 445 (1914).

¹⁸ CHANCEL: Liebigs Ann. **52**, 296 (1844). — FRIEDEL: Liebigs Ann. **108**, 125 (1858).

¹⁹ HAEHN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1704 (1906).

60%, CdO 81,5%).¹ Über ThO_2 bei 380—420°, A: 95%,² UO_3 , U_3O_8 .² Über gefälltes $CaCO_3$ bei 450—500°. A: 77%.³ MnO bei 400—450°. A: über 90%.⁴ Über FeO oder Fe_2O_3 bei 430—490°. A: 85%.⁵

15. *Aethylisobutylketon* $CH_3CH_2COCH_2CH(CH_3)_2$.

- 1,5 Mol Isovalerylchlorid, 1 Mol Zinkaethyl.⁶
 - C_2H_5MgBr , Ä, Isovaleriansäureamid.⁷
 - Propionsäureanhydrid, Ä, E.K. + IsobutylMgCl, Ä.⁸
 - Na-Aethylat, Na-Isovalerianat 160°, CO überleiten.⁹
 - Propionsäure, Isovaleriansäure über Fe_2O_3 bei 450—490°.¹⁰ Über ThO_2 bei 400—430°. ¹¹
- 6-Chlor-2-methylhexanon-4: β -Chlorpropionylchlorid, 1 Vol. Toluol 0° in Zinkisobutyl tropfen.¹²

16. *Methylisoamylketon* $CH_3COCH_2CH_2CH(CH_3)_2$.

- Zinkmethyl, Isobutylacetylchlorid, kühlen.¹³
- Zinkisoamyl, Acetylchlorid.¹³
- (99 g IsoamylJ, Ä, 13 g Mg), 42 g Na-Acetat, Ä. A: 29 g.¹⁴
- IsoamylMgCl, Ä + Acetanhydrid, Ä, E.K.¹⁵
- Destillation von essigsäurem und isobutylessigsäurem Ca.¹⁶

17. (*Chlor*)-*sek.-Isoamylmethylketon*.

10 g Trimethyläthylen, 14 g Acetylchlorid, 50 g CS_2 bei -18° in $1\frac{1}{2}$ Stn. + 28 g $AlCl_3$. A: 16,3%.¹⁷

18. *3-Methylhexanon-5* $CH_3COCH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$.

20 g Aethylidenaceton, Ä + C_2H_5MgBr , Ä, kühlen. A: 19,5 g.¹⁸

19. *Aethyl-tert.-butylketon* $CH_3CH_2COC(CH_3)_3$.

- 2 Mol Zinkaethyl, 1 Mol Trimethylacetylchlorid, kühlen.¹⁹
- 1 Mol Pinakolin, 3 Vol. Ä, 1 Mol Na-Amid, 1 Mol CH_3J , Ä.²⁰

¹ MAILHE: Bull. Soc. chim. France (4), **5**, 619, 621 (1909). — Chem.-Ztg. **33**, 242, 253 (1909). — Bull. Soc. chim. France (4), **13**, 668 (1913). — SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4), **5**, 911 (1909).

² SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4), **5**, 483, 917 (1909). — Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 929 (1909); **149**, 213 (1909). — KOEHLER: Bull. Soc. chim. France (4), **15**, 649 (1914).

³ SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 1731 (1912).

⁴ SABATIER, MAILHE: Bull. Soc. chim. France (4), **13**, 668 (1913). — CHAVANNE, SIMON: Compt. rend. Acad. Sciences **168**, 1326 (1919).

⁵ MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 220 (1913).

⁶ WAGNER: Journ. prakt. Chem. (2), **44**, 274 (1891).

⁷ BÉIS: Compt. rend. Acad. Sciences **137**, 576 (1903).

⁸ FOURNIER: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 839 (1910).

⁹ GEUTHER, LOOSS: Liebigs Ann. **202**, 327 (1880).

¹⁰ MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 221 (1913).

¹¹ SENDERENS: Compt. rend. Acad. Sciences **149**, 996 (1909).

¹² BLAISE, MAIRE: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 268 (1908).

¹³ POPOW: Ztschr. Chem. **1865**, 578. — Liebigs Ann. **145**, 283 (1868).

¹⁴ SALKIND, BEBURISCHWILI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4502 (1909).

¹⁵ FOURNIER: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 838 (1910).

¹⁶ SCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**, 604 (1872).

¹⁷ WIELAND, BETTAG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 2249 (1922).

¹⁸ KOHLER: Amer. chem. Journ. **38**, 527 (1907).

¹⁹ WISCHNEGRADSKI: Liebigs Ann. **178**, 104 (1875).

²⁰ HALLER, BAUER: Ann. Chim. (8), **29**, 315 (1913).

20. Diisopropylketon $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}(\text{CH}_3)_2$.

1. Diaethylketon, NaNH_2 , CH_3J , 3 Vol. Ä.¹
2. Destillation von Ca-Isobutyrat.²
3. Isobuttersäure über Zinkstaub bei 300°, fein verteiltes Cd A: fast quant. bei 270—280°, ZnO bei 400°, CdO 370°.³ Über ThO_2 , UO_3 , U_3O_8 bei 400—430°. A: sehr gut.⁴ Gefälltes CaCO_3 bei 450—500°. A: 35%.⁵ Ferroferrioxyd bei 440 bis 490°. A: 30—40%.⁶ MnO bei 400—450°. A: 76%.⁷

21. 3.3-Dimethylpentanon-2 $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Dimethylacetylchlorid, Zinkmethyl, kühlen.⁸

22. Methylhexylketon $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{COCH}_3$.

1. Oenanthsäurechlorid, Zinkmethyl 0°.⁹
2. Oenanthsäureanhydrid, Ä, CH_3MgBr , Ä, E.K.¹⁰
3. Essigsäures, oenanthsaures Ca destillieren.¹¹
4. Oenanthol, Diazomethan, Ä. A: 73%.¹²

23. Aethylamylketon $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{COCH}_2\text{CH}_3$.

1. 1 Mol Zinkaethyl, 2 Mol Caprylchlorid. A: sehr gut.¹³
2. 37 g γ -Brombuttersäurenitril, $\frac{1}{2}$ Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: 12 g.¹⁴
3. Capronsäure, Propionsäure über ThO_2 bei 400°.¹⁵

24. Propylisobutylketon $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

1. Zinkpropyl, Isovalerylchlorid.¹⁶
2. Buttersäureanhydrid, Ä, IsobutylMgCl, Ä, E.K.¹⁷

25. Isopropylbutylketon $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}[\text{CH}_2]_3\text{CH}_3$.

Isobuttersäure, Valeriansäure über ThO_2 bei 400°.¹⁸

26. Aethylisoamylketon $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

2 Mol Isobutylacetylchlorid, 1 Mol Zinkaethyl. A: vorzüglich.¹³

27. Isopropylisobutylketon $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Isobutylchlorid, $\frac{1}{2}$ Mol Zinkisobutyl, kühlen.¹⁹ Oder mit Isobutylzinkjodid.²⁰

¹ HALLER, BAUER: Ann. Chim. (8), **29**, 336 (1913). — Siehe auch NEF: Liebigs Ann. **310**, 325 (1899).

² POPOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 1255 (1872). — MÜNCH: Liebigs Ann. **180**, 328 (1875).

³ MAILHE: Chem.-Ztg. **33**, 243, 253 (1909). — Bull. Soc. chim. France (4), **5**, 619, 621 (1909). — SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4), **5**, 911, 914 (1909).

⁴ SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4), **5**, 483, 917 (1909).

⁵ SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 1731 (1913).

⁶ MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 220 (1913).

⁷ SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 832 (1914).

⁸ Siehe Note 19 auf S. 126.

⁹ BÉHAL: Bull. Soc. chim. France (3), **6**, 133 (1891).

¹⁰ FOURNIER: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 840 (1910).

¹¹ STAEDLER: Jahresber. Chem. **1857**, 359.

¹² SCHLOTTERBECK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 481 (1907).

¹³ PONZIO, DE GASPARI: Gazz. chim. Ital. **28 II**, 273 (1898).

¹⁴ BRUYLANTS: Bull. Acad. Roy. Belg. **1908**, 1011. — Rec. Trav. chim. Pays-Bas **28**, 238 (1909).

¹⁵ PICKARD, KENYON: Journ. chem. Soc. London **103**, 1944 (1913).

¹⁶ WAGNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **16**, 668 (1884).

¹⁷ FOURNIER: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 839 (1910).

¹⁸ PICKARD, KENYON: Journ. chem. Soc. London **101**, 628 (1912).

¹⁹ PONZIO: Gazz. chim. Ital. **30 II**, 25 (1900).

²⁰ LEROIDE: Ann. Chim. (9), **16**, 354 (1921).

28. *3,3-Dimethylhexanon-4* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Zinkaethyl, Dimethylaethylacetylchlorid.¹

29. *o-Aethylpinakolin* $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Pinakolin, Ä, NaNH_2 , dann $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}(\text{J})$.²

30. *Pentamethylaceton* $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}(\text{CH}_3)_2$.
1. Erschöpfende Methylierung von Aceton mit CH_3J , KOH 140° .³
2. Pinakolin, Ä, NaNH_2 , CH_3J und Wiederholung der Operationen. A: quant.⁴
3. 2,4-Dibrom-2,4-dimethylpentanon-3, CH_3MgJ , Ä.⁵

31. *Aethylhexylketon* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{COCH}_2\text{CH}_3$.
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä in Oenanthsäureanhydrid, Ä E.K.⁶

32. *Propylisoamylketon* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}[\text{CH}_2]_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
1. Butyronitril, IsoamylMgJ, Ä.⁷
2. Buttersäureanhydrid, IsoamylMgCl, Ä.⁶

33. *Aethylisohexylketon* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}[\text{CH}_2]_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
Isoamylacetylchlorid, Zinkaethyl. A: fast quant.⁸

34. *Dibutylketon* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{CO}[\text{CH}_2]_3\text{CH}_3$.
1. Valeriansäure über gefälltes CaCO_3 bei $450-500^\circ$. A: 32%.⁹ FeO , Fe_2O_3 bei 450° . A: 70%.¹⁰ MnO bei $400-450^\circ$. A: 80%.¹¹ Über ThO_2 bei 400° .¹²
2. Valeronitril, ButylMgBr, Ä.¹³

35. *Valeron* $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_2\text{CO}$.
1. Zinkisobutyl, Isovalerylchlorid.¹⁴
2. IsobutylMgCl, Ä in Isovaleriansäureanhydrid, Ä E.K.⁶
3. Aceton, Wasserstoff über Nickel $200-300^\circ$. A: gering.¹⁵
4. Isovaleriansäure über *Zinkstaub* bei 320° , fein verteiltes *Cd* bei $270-280^\circ$, *ZnO* 400° , *CdO* 370° ,¹⁶ Al_2O_3 420° ,¹⁷ *Calciumcarbid*,¹⁸ gefälltes CaCO_3 $450-500^\circ$. A: 25%.¹⁹ Mit Isovaleriansäureanhydrid A: 52%.¹⁹ FeO $480-490^\circ$. A: 50%.²⁰ MnO $400-410^\circ$. A: 70%.²¹ ThO_2 , ZrO_2 420° .²²
5. Isovaleriansaures Ca dest. A: gering.²³

¹ Siehe Note 19 auf S. 126.

² HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 586 (1910). — Ann. Chim. (8), **29**, 323 (1913). ³ NEF: Liebigs Ann. **310**, 323 (1899).

⁴ HALLER, BAUER: Ann. Chim. (8), **29**, 316 (1913).

⁵ UMNOWA: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 1396 (1912).

⁶ FOURNIER: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 839 (1910).

⁷ BLAISE: Compt. rend. Acad. Sciences **133**, 1218 (1901).

⁸ PONZIO, DE GASPARI: Gazz. chim. Ital. **28 II**, 277 (1898).

⁹ SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 1731 (1913).

¹⁰ MAILHE: Bull. Soc. chim. France (4), **13**, 669 (1913).

¹¹ SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 832 (1914).

¹² PICKARD, KENYON: Journ. chem. Soc. London **101**, 629 (1912).

¹³ BOURGOM: Bull. Soc. chim. Belg. **33**, 101 (1924).

¹⁴ PONZIO: Gazz. chim. Ital. **35 II**, 394 (1905).

¹⁵ LASSIEUR: Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 795 (1913). — MAILHE, DE GORDON: Bull. Soc. chim. France (4), **21**, 63 (1917).

¹⁶ MAILHE: Chem.-Ztg. **33**, 243, 253 (1909). — Bull. Soc. chim. France (4), **5**, 619 (1909). — SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4), **5**, 912 (1909).

¹⁷ SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4), **5**, 906, 917 (1909).

¹⁸ HAEHN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1704 (1906). — Arch. Pharmaz. **244**, 238 (1906). ¹⁹ SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 1731 (1913).

²⁰ MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 220 (1913).

²¹ MAILHE, SABATIER: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 832 (1914).

²² SENDERENS: Ann. Chim. (8), **28**, 290, 298 (1913).

²³ DILTHEY: Liebigs Ann. **318**, 169 (1901). — Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2116 (1901).

36. *Isopropylamylketon* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}[\text{CH}_2]_4\text{CH}_3$.
Isobuttersäure, Capronsäure über ThO_2 bei 400° .¹
38. *8-Aethylheptanon-4* $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Dipropylketon, Bzl, NaNH_2 kochen + $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. A: ausgezeichnet.²
39. *ω -Methyl- ω -aethylpinakolin* $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$.
 ω -Aethylpinakolin, NaNH_2 , Ä kochen + CH_3J , Ä.³
40. *Isobutyl-tert.-butylketon* $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
Pinakolin, NaNH_2 , Bzl kochen + Isopropyljodid kochen.³
41. *2.4.4-Trimethylhexanon-3* $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Diisopropylketon, NH_2Na , Ä + $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Ä kochen.³
42. *Pivalon* $(\text{CH}_3)_3\text{CCOC}(\text{CH}_3)_3$.
Pentamethylaceton, NaNH_2 , Bzl kochen + CH_3J . A: 85%.⁴
43. *Methyloctylketon* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_7\text{COCH}_3$.
1. Pelargonsaures und essigsäures Ba im Vakuum glühen.⁵
2. Essigsäure, Pelargonsäure über ThO_2 bei 400° . A: 90%.⁶
44. *Aethylheptylketon* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_6\text{COCH}_2\text{CH}_3$.
200 g Caprylsäure, 400 g Propionsäure zweimal bei 400° über ThO_2 dest. A:
146 g.⁷
45. *Isopropylhexylketon* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}[\text{CH}_2]_5\text{CH}_3$.
1. (15 g Mg, 80 g Isopropylbromid, Ä) + allm. 36 g Heptannitril, Wb.⁸
2. Isobuttersäure, Oenanthsäure über ThO_2 bei 400° .¹
3. Isobuttersaures, oenanthsäures Ca dest.⁹
46. *Isobutylamylketon* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CO}[\text{CH}_2]_4\text{CH}_3$.
Capronsäure, Isovaleriansäure über ThO_2 bei 400° .¹⁰
47. *ω - ω -Diaethylpinakolin* $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.
Pinakolin, NaNH_2 , Ä + $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}(\text{J})$, Ä kochen.^{3, 4}
48. *Methylnonylketon* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_8\text{COCH}_3$.
Essigsäures und caprinsaures Ca dest.¹¹
49. *Aethyloctylketon* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_7\text{COCH}_2\text{CH}_3$.
Pelargonsäure, Propionsäure über ThO_2 bei 400° .¹²

¹ Siehe Note 12 auf S. 128. ² ZERNER: Monatsh. Chem. **32**, 678 (1911).

³ HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 587 (1910).

⁴ HALLER, BAUER: Ann. Chim. (8), **29**, 318 (1913).

⁵ KRAFFT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**, 1695 (1882).

⁶ PICKARD, KENYON: Journ. chem. Soc. London **99**, 57 (1911).

⁷ PICKARD, KENYON: Journ. chem. Soc. London **103**, 1945 (1913).

⁸ NICOLLE: Bull. Soc. chim. France (4), **39**, 57 (1926).

⁹ FUCHS: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **7**, 334 (1875).

¹⁰ KENYON: Beil.-Erg. I, 368 (1928).

¹¹ GORUP-BESANEZ, GRIMM: Liebigs Ann. **157**, 275 (1871).

¹² PICKARD, KENYON: Journ. chem. Soc. London **103**, 1936 (1913).

50. Capron $(\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4)_2\text{CO}$.

1. Capronsäures Ca dest.¹
2. Capronsäure über *Zinkstaub* bei 300°, fein verteiltes *Cd* 270—280°, *ZnO* 400°, *Cd* 370°² über *ThO*₂ bei 400°, Ester bei 310—360°³ über *MnO* bei 400 bis 450°. A: über 75%.⁴

51. Diisoamylketon.

Isobutylessigsäure über *FeO*, *Fe*₂*O*₃ bei 450—490°. A: 60%⁵ über *MnO* bei 400 bis 450°. A: 85%⁴.

52. 2.3.5.6-Tetramethylheptanon-4 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
Isovaleron, *NaH*₂, *BzI* kochen, dann *CH*₃*J*.⁶

53. 3.3.5.5-Tetramethylheptanon-4 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
2.4.4-Trimethylhexanon-3, *NaNH*₂, *BzI* kochen + *C*₂*H*₅*J*.⁷

54. Methyldecylketon $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_9\text{COCH}_3$.

1. Essigsäure, Undecylensäure über *ThO*₂ bei 400°³
2. Essigsäures und undecylensäures *Ba* dest.⁸

55. Isopropyloctylketon $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_7\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$.
Isobuttersäure, Pelargonsäure über *ThO*₂ bei 400°⁹.

56. 2.3.3.5.6-Pentamethylheptanon-4 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
Isovaleron, *NaNH*₂, *CH*₃*J*, *BzI* kochen.⁶

57. ω.ω.ω-Triaethylpinakolin $(\text{CH}_3)_3\text{CCOC}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.
ω.ω-Diaethylpinakolin, *NaNH*₂, *C*₂*H*₅*Br*(*J*), *BzI* kochen.¹⁰

58. Methylundecylketon $\text{CH}_3\text{CO}[\text{CH}_2]_{10}\text{CH}_3$.

1. Laurinsäures und essigsäures *Ba* im Vakuum dest.¹¹
2. Essigsäure, Laurinsäure über *ThO*₂ bei 400°¹²

59. Aethyldecylketon $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_9\text{COCH}_2\text{CH}_3$.
Undecylsäure, Propionsäure über *ThO*₂ bei 420°¹²

60. Oenanthon $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{CO}[\text{CH}_2]_5\text{CH}_3$.

1. 6 g *P*₂*O*₅ in 10 g siedende Oenanthsäure.¹³
2. Oenanthsäures *Ca* dest.¹⁴
3. Oenanthsäure über *MnO* bei 400—450°¹⁵ über *ThO*₂ bei 400°⁹

¹ SCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**, 601 (1872). — LIEBEN, JANECEK: Liebigs Ann. **187**, 132 (1877).

² MAILHE: Chem.-Ztg. **33**, 243, 253 (1909). — Bull. Soc. chim. France (4), **5**, 619 (1909).

³ PICKARD, KENYON: Journ. chem. Soc. London **99**, 57 (1911). — SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 671 (1911).

⁴ SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 832 (1914).

⁵ MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 220 (1913).

⁶ HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 1296 (1913).

⁷ HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 663 (1910).

⁸ KRAFFT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**, 1708 (1882).

⁹ PICKARD, KENYON: Journ. chem. Soc. London **101**, 629 (1912).

¹⁰ HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 587 (1910).

¹¹ KRAFFT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 1667 (1879).

¹² PICKARD, KENYON: Journ. chem. Soc. London **103**, 1948 (1913).

¹³ KIPPING: Journ. chem. Soc. London **57**, 533 (1890).

¹⁴ USLAR, SEEKAMP: Liebigs Ann. **108**, 179 (1858).

¹⁵ SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 832 (1914).

61. *Pentaaethylaceton* $(C_2H_5)_3C \cdot COCH(C_2H_5)_2$.
 $\alpha.\alpha.\alpha'.$ -Tetraethylaceton, $NaNH_2$, C_2H_5J , Bzl kochen.¹
62. *2.3.3.5.5.6-Hexamethylheptanon-4* $(CH_3)_2CHC(CH_3)_2COC(CH_3)_2CH(CH_3)_2$.
 Pentamethylheptanon, $NaNH_2$, CH_3J , Toluol kochen.²
63. *Methyldodecylketon* $CH_3[CH_2]_{11}COCH_3$.
 Tridecansaures und essigsäures Ba im Vakuum dest.³
64. *Aethylundecylketon* $CH_3[CH_2]_{10}COCH_2CH_3$.
 1. Laurinsäurenitril, C_2H_5MgJ , Ä. Mit Wasser zersetzen. A: 80%.⁴
 2. Laurinsäure, Propionsäure über ThO_2 bei 425°. A: 60%.⁵
65. *Isopropyldecylketon* $(CH_3)_2CHCO[CH_2]_9CH_3$.
 Isobuttersäure, Decancarbonsäure-1 bei 400° über ThO_2 .⁶
66. *Methyltridecylketon* $CH_3[CH_2]_{12}COCH_3$.
 Myristinsaures und essigsäures Ba im Vakuum dest.⁷
67. *Diheptylketon* $CH_3[CH_2]_6CO[CH_2]_6CH_3$.
 1. 15 g Caprylsäure, 8,5 g P_2O_5 210°. A: 30%.⁸
 2. Bariumcaprylat mit 2 T. $Ca(OH)_2$.⁹
 3. Caprylsäure über *Zinkstaub* bei 300°, fein verteiltes *Cd* 270—280°, *ZnO* 400°, *CdO* 370°.¹⁰ Über *FeO*, *Fe_2O_3* 450—490°. A: 77%.¹¹
68. *Hexaaethylaceton* $(C_2H_5)_3CCOC(C_2H_5)_3$.
 Pentaaethylaceton, $NaNH_2$, C_2H_5J in siedendem Toluol.¹
69. *Methyltetradecylketon* $CH_3[CH_2]_{13}COCH_3$.
 Pentadecansaures und essigsäures Ba im Vakuum dest.¹²
70. *Aethyltridecylketon* $CH_3[CH_2]_{12}COCH_2CH_3$.
 Myristinsäure, Propionsäure über ThO_2 bei 420°. A: 60%.¹³
71. *Methylpentadecylketon* $CH_3[CH_2]_{14}COCH_3$.
 1. Palmitinsaures, essigsäures Ba im Vakuum dest.¹⁴
 2. Palmitinsäureamid, CH_3MgJ , Ä 5 Stn.¹⁵
72. *Pelargon* $CH_3[CH_2]_7CO[CH_2]_7CH_3$.
 1. 15 g Pelargonsäure, 8 g P_2O_5 bei 210°.¹⁶
 2. Pelargonsäure über *Zn-Staub* bei 300°, fein verteiltes *Cd* 270—280°, *ZnO* 400°, *CdO* 380°,¹⁷ über ThO_2 bei 400°,¹³ *MnO* bei 400—450°.¹⁸

¹ ZERNER: Monatsh. Chem. **32**, 683 (1911).² HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 1297 (1913).³ Siehe Note 8 auf S. 130.⁴ BLAISE, GUÉRIN: Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 1208 (1913).⁵ PICKARD, KENYON: Journ. chem. Soc. London **103**, 1950 (1913).⁶ PICKARD, KENYON: Journ. chem. Soc. London **101**, 629 (1912).⁷ Siehe Note 11 auf S. 130.⁸ KIPPING: Journ. chem. Soc. London **63**, 453 (1893).⁹ GUCKELBERGER: Liebigs Ann. **69**, 201 (1849). ¹⁰ Siehe Note 2 auf S. 130.¹¹ MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 220 (1913).¹² KRAFFT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**, 1707 (1882).¹³ PICKARD, KENYON: Journ. chem. Soc. London **103**, 1952 (1913).¹⁴ KRAFFT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 1671 (1879).¹⁵ RYAN, NOLAN: Proceed. Irish Acad. **30**, 1 (1912).¹⁶ KIPPING: Journ. chem. Soc. London **63**, 456 (1893).¹⁷ MAILHE: Chem.-Ztg. **33**, 243, 253 (1909). — Bull. Soc. chim. France (4), **5**, 619 (1909). ¹⁸ SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 832 (1914).

73. *Aethylpentadecylketon* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{14}\text{COC}_2\text{H}_5$.

1. 1 Mol Zinkaethyl, Ä, 2 Mol Palmitinsäurechlorid.¹
2. Palmitinsäure, Propionsäure über ThO_2 bei 430° .²

74. *Methylhexadecylketon* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{15}\text{COCH}_3$.

Margarinsäures, essigsäures Ba im Vakuum dest.³

75. *Methylheptadecylketon* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{16}\text{COCH}_3$.

Stearinsäures, essigsäures Ba im Vakuum dest. A: 40%.⁴

76. *Propylpentadecylketon* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{14}\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Auf 1 Mol Zinkpropyl, Ä langsam 2 Mol Palmitinsäurechlorid tropfen, $\frac{1}{2}$ St. Wb.¹

77. *Caprinon* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_8\text{CO}[\text{CH}_2]_8\text{CH}_3$.

Ca-Caprinat dest.⁵

78. *Aethylheptadecylketon* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{16}\text{COC}_2\text{H}_5$.

1. Stearinsäureamid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä 5 Stn. Wb.⁶
2. 1 Mol Zinkaethyl in 2 Mol Stearinsäurechlorid tropfen. A: sehr gut.⁷

79. *Hexyltridecylketon* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{12}\text{CO}[\text{CH}_2]_5\text{CH}_3$.

Myristinsäures, oenanthsäures Ba im Vakuum dest.³

80. *Hexylpentadecylketon* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{14}\text{CO}[\text{CH}_2]_5\text{CH}_3$.

1. Palmitinsäures, oenanthsäures Ba im Vakuum dest.³
2. Oenanthsäure, Palmitinsäure, P_2O_5 $180\text{--}220^\circ$. A: gering.⁸

81. *Lauron* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{16}\text{CO}[\text{CH}_2]_{10}\text{CH}_3$.

1. Ca-Laurinat dest.⁹
2. 7 g P_2O_5 langsam in 10 g Laurinsäure bei $220\text{--}230^\circ$ eintragen. A: 38%.¹⁰
3. Laurinsäure über ThO_2 bei 400° ¹¹ mit Fe 6 Stn. 270° . A: sehr gut.¹²

82. *Hexylheptadecylketon* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{16}\text{CO}[\text{CH}_2]_5\text{CH}_3$.

Stearinsäures, oenanthsäures Ba im Vakuum dest.³

83. *Myriston* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{12}\text{CO}[\text{CH}_2]_{12}\text{CH}_3$.

1. 15 g Myristinsäure, 8 g P_2O_5 200° . A: 43%.⁸
2. Myristinsäures Ba unter 1—2 mm Druck dest. A: 85%.¹³
3. Myristinsäure mit Fe 3 Stn. 285° .¹²

84. *Didecylketon* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_9\text{CO}[\text{CH}_2]_9\text{CH}_3$.

Undecylsäure über ThO_2 bei 400° .¹¹

85. *Palmiton* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{14}\text{CO}[\text{CH}_2]_{14}\text{CH}_3$.

1. 6 g P_2O_5 langsam in 10 g Palmitinsäure bei $200\text{--}210^\circ$. A: 50%.¹⁰
2. 12 g Palmitinsäure, 3 g CaO dest.¹⁴
3. Palmitinsäure, Fe , 3 Stn. 295° . A: quant.¹²

¹ BERTRAND: Bull. Soc. chim. France (3), **15**, 765 (1896).

² Siehe Note 13 auf S. 131.

³ KRAFFT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**, 1707 (1882).

⁴ Siehe Note 14 auf S. 131.

⁵ GRIMM: Liebigs Ann. **157**, 270 (1871).

⁶ Siehe Note 15 auf S. 131.

⁷ PONZIO, DE GASPARI: Gazz. chim. Ital. **29 I**, 471 (1899).

⁸ Siehe Note 16 auf S. 131.

⁹ OVERBECK: Liebigs Ann. **84**, 289 (1852).

¹⁰ KIPPING: Journ. chem. Soc. London **57**, 981 (1890).

¹¹ PICKARD, KENYON: Journ. chem. Soc. London **99**, 57 (1911).

¹² GRÜN, ULBRICH, KRZIL: Ztsch. angew. Chem. **39**, 423 (1926).

¹³ GLUUD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1051 (1919).

¹⁴ PIRIA: Liebigs Ann. **82**, 249 (1852). — MASKELYNE: Jahresber. Chem. **1855**, 519.

86. *Stearon* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{16}\text{CO}[\text{CH}_2]_{16}\text{CH}_3$.

1. Stearinsäure, *CaO* dest.¹
2. 5 g P_2O_5 in 10 g Stearinsäure 210°. A: 41%.²
3. Stearinsäure, *Fe, Al, Mn, Zn* 300—360°. A: 80%.³ *Fe, Ni, Kieselerde* 200 bis 300°. A: fast quant.⁴ *Fe* 6 Stn. 300°. A: quant.⁵ Ohne Kat. 3 Stn. 295°. A: quant.⁶

87. *Ceroton* $(\text{C}_{25}\text{H}_{51})_2\text{CO}$.

Cerotinsäure, *Fe* 340—350°. A: 80%.^{3, 7}

88. *Methylheneikosylketon*.

Behensaures Ba im Vakuum dest.⁸

89. *Methyleikosylketon*.

Heneikosansaures, essigsäures Ba im Vakuum dest.⁸

90. *Montanon* $(\text{C}_{27}\text{H}_{55})_2\text{CO}$.

Montansäure, *Fe* 320—370°. A: 80%.^{3, 7, 9}

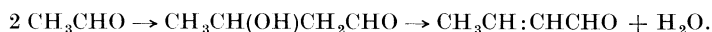
91. *Melisson* $(\text{C}_{30}\text{H}_{61})_2\text{CO}$.

Melissinsäure, *Fe* 340—370°. A: 80%.^{3, 7}

V. Ungesättigte Aldehyde.

Kondensation gesättigter Aldehyde.

α . β -Olefinaldehyde entstehen durch die Einwirkung von Chlorzink, Na-Formiat oder Acetat, Seignettesalz, K_2CO_3 -Lösung, Al-Aethylat, Lauge oder Säure usw. auf Aldehyde RCH_2CHO bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur, indem die primär entstandenen Aldole Wasser abspalten, z. B.:



Man kann auch zwei verschiedene Aldehyde miteinander kondensieren.

Crotonaldehyd: Acetaldehyd mit K-Formiat-, Na-Acetat-, Seignettesalz-, Na-Sulfit-, Al-Aethylat- oder ZnCl_2 -Lösung oder Salzsäure, oder aus Par-aldehyd und H_2SO_4 ; α -*Chlorcrotonaldehyd*: Chlor auf Acetaldehyd, Alkohol oder Chloracetaldehyd, Acetaldehyd, HCl (3); α . γ -*Dichlorcrotonaldehyd*: Chloracetaldehyd, H_2SO_4 (3).

Tiglinaledehyd: Acet- und Propionaldehyd, Na-Acetatlösung (4).

α -*Aethylcrotonaldehyd*: Acet- und Butyraldehyd, ZnCl_2 (5).

α -*Isobutylidenpropionaldehyd*: Propion- und Isobutyraldehyd, verd. Lauge (6).

α -*Aethylhexenaldehyd*: Butyraldehyd, Ä, 10proz. KOH (7).

Diisovaleraldehyd: Isovaleraldehyd mit wäss. oder alk. Lauge oder Barytwasser. Oder ohne Katalysator auf 240°, oder mit Zn oder Na auf 180°, oder mit trockenem K_2CO_3 , mit HCl , ZnCl_2 oder Sodalösung (8).

α -*Oenanthylidenoenanthol*: Oenanthol, wäss. ZnCl_2 oder alk. KOH (10).

α -*Citrylidenpropionaldehyd*: Propionaldehyd, Citral, verd. A und verd. NaOH (12).

¹ HEINTZ: Jahresber. Chem. 1855, 515, 516. ² Siehe Note 10 auf S. 132.

³ D. R. P. 259 191 (1913). — EASTERFIELD, TAYLOR: Journ. chem. Soc. London 99, 2300 (1911). ⁴ D. R. P. 295 657 (1916), 296 677 (1917).

⁵ Siehe Note 12 auf S. 132.

⁶ Ö. P. 91 879 (1923).

⁷ RIGG: Trans. New Zealand Inst. 44, 280 (1912). — D. R. P. 259 191 (1913).

⁸ MORGAN, HOLMES: Journ. Soc. chem. Ind. 44, 491 (1925).

⁹ GRÜN, ULBRICH: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 23, 59 (1916); 24, 45 (1917).

α-Methyl-β-ethylacrolein: Propionaldehyd mit Na-Acetat, Seignettesalz-, ZnCl₂-Lösung oder mit verd. NaOH (18).

α-Aethyl-β-propylacrolein: Butyraldehyd mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyd (18a).

Die Kondensation kann auch bei höherer Temperatur durch *Metalloxyde* bewirkt werden.

Crotonaldehyd: Paraldehyd bei 360—400° über UO₂, bei 360—420° über Al₂O₃, unter 300° über *Titanoxyd* leiten (3).

An Stelle von fertigem Acetaldehyd kann auch *Acetylen und Wasser* treten.

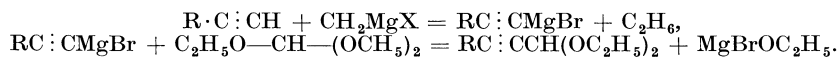
Crotonaldehyd: Acetylen, Wasser + H₂SO₄ oder + ZnO oder NiO oder + HgO, Phosphorsäure (3).

Allylalkohol mit verdünntem HCl auf 100° erhitzt, liefert *α-Methyl-β-ethylacrolein* (18).

Methode von GRIGNARD (Acetylenaldehyde).¹

Mit *Orthoameisensäureester*.

Die Reaktion verläuft nach den Gleichungen:

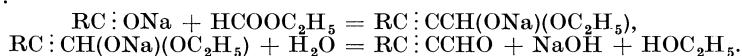


Es entstehen also Acetale, die aber leicht verseifbar sind.

Amylpropiolaldehyd: Oenanthylden, CH₃MgJ, Ä + Orthoameisensäureester (9).

Hexylpropiolaldehyd: Capryliden, C₂H₅MgBr, Ä + Orthoameisensäureester (11).

Die Acetylenaldehyde können auch¹ (weniger gut) so erhalten werden, daß man die Na-Acetylene in Aether mit Ameisensäure umsetzt und dann mit Wasser verseift:

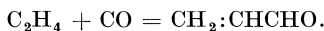


Amylpropiolaldehyd: Pentylacetylen-Na, Ä, Ameisensäureester (9).

Hexylpropiolaldehyd: Hexylacetylen-Na, Ä, Ameisensäureester (11).

Tetrolaldehyd entsteht aus AllylenMgBr und Orthoameisensäureester (10a).

Acrolein entsteht in kleiner Menge durch direkte Vereinigung von Aethylen mit CO, wenn Aethylen mit einer zur Verbrennung unzureichenden Menge Sauerstoff im Eudiometer verpufft wird:



Acrolein bildet sich auch aus Formalin und Pb(OH)₂ und beim Destillieren von Na-Formiat (2).

Kondensation gesättigter oder ungesättigter mit ungesättigten Aldehyden

gelingt mit sekundären Aminen, am besten mit Piperidin.²

¹ MOUREU, DELANGE: Bull. Soc. chim. France (3), 27, 377 (1902); 31, 1327, 1335, 1337 (1904). — BRACHIN: Bull. Soc. chim. France (3), 35, 1163 (1906).

² Eigentlich mit Piperidinsalzen. Siehe Anm. 2, Seite 135. Siehe dazu BERNHAEUER, IRRGANG: Liebigs Ann. 525, 43 (1936).

Durch Kondensation von Acetaldehyd mit Crotonaldehyd mittels Piperidin entstehen *Sorbinaldehyd* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CHCHO}$ und *Octatrienal* $\text{CH}_3[\text{CH}:\text{CH}]_3\cdot\text{CHO}$,¹ sowie *Decatetraenal* $\text{CH}_3[\text{CH}:\text{CH}]_4\text{CHO}$ ² (57) und *Dodecapentaen-2.4.6.8.10-al-1*.³

Citrylidenacetaldehyd $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHCH}:\text{CHCHO}$ aus Citral, Acetaldehyd, Piperidin-Eg (58)².

Dodecapentaenal: 36,6 g Octatrienal, 30 g Crotonaldehyd, 1 ccm Piperidin, 1 ccm Eg 18 Stn. 15—20°. A: 12,5%.⁴

Selbstkondensation ungesättigter Aldehyde

kann durch Piperidinsalze (am besten Acetat) oder Diaethylaminacetat, noch besser durch 10proz. Schwefelsäure oder 7,5proz. Salzsäure bewirkt werden. Es entstehen kettenförmige Polyenaldehyde und isocyclische Verbindungen.^{2, 5, 6}

Dodecapentaenal $\text{CH}_3[\text{CH}:\text{CH}]_5\text{CHO}$.

500 g Crotonaldehyd, 5 ccm Piperidin, 5 ccm Eg $\frac{1}{4}$ St. erhitzen. A: 5%. Die Mutterlauge von der Kristallisation aus 80proz. Methanol liefert 80—100 g *Octatrienal*.⁴ Außerdem entsteht *Hexadecaheptaenal*.⁷

VI. Ungesättigte Ketone.

Keten entsteht beim Leiten von aetherischem Diazomethan durch ein auf 400—500° erhitztes Quarzrohr (1).

α,β -Olefinketone.

Kondensation von Aldehyden mit Ketonen⁸ führt unter intermediärer Bildung von 1.3-Ketonaldehyden zu α,β -Olefinketonen, z. B.:



Unter geeigneten Versuchsbedingungen lassen sich manchmal die Zwischenprodukte fassen. So wird (nach obiger Gleichung) *Methyl- β -oxypropylketon* aus den Komponenten schon bei niedriger Temperatur durch Kondensation mittels konz. KCN-Lösung gebildet. Beim Erwärmen mit entwässerter Oxalsäure oder Acetanhydrid entsteht daraus *Aethylidenaceton*.⁹

Als Kondensationsmittel dienen *HCl*, *HCl-Methylamin*, *Natronlauge*, *Na-Aethylat*, *NaNH₂*, *Superoxyde* oder *basische Salze bei Abwesenheit von Wasser* und *Lanthan-Bleioxyd*. Bei höherer Temperatur kann man auch ohne Katalysator auskommen. Oder man destilliert über Metalloxyde.

Aethylidenaceton: Paraldehyd, Aceton, HCl; *Trichloroethylidenaceton*: Aceton, Chloral (14).

¹ KUHN, HOFFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2164 (1930). Diese beiden Aldehyde scheinen auch aus Acetaldehyddampf und UO_2 bei 360° zu entstehen. — SABATIER, GAUDION: Compt. rend. Acad. Sciences **166**, 632 (1918).

² KUHN, BADSTÜBNER, GRUNDMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 98 (1936).

³ Crotonaldehyd, Piperidin-Eg, 15 Min. Wb. FISCHER, HULTZSCH, FLAIG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 370 (1937).

⁴ CAHN, PHIPERS: Nature **139**, 717 (1937). ⁵ Siehe Note 2 auf S. 134.

⁶ FISCHER, LÖWENBERG: Liebigs Ann. **494**, 263 (1932). — FISCHER, HULTZSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 1726 (1935). *β -Methylcrotonaldehyd*. — BERNHAUER, WOLDAN: Biochem. Ztschr. **249**, 199 (1932). — BERNHAUER, NEUBAUER: Biochem. Ztschr. **251**, 173 (1932). — BERNHAUER, IRRGANG: Biochem. Ztschr. **254**, 434 (1932). — BERNHAUER, DROBNICK: Biochem. Ztschr. **266**, 197 (1933). Crotonaldehyd.

⁷ KUHN, GRUNDMANN, TRISCHMANN: Ztschr. physiol. **248** IV (1937).

⁸ CLAISEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 3164 (1892). — BARBIER, BOUVEAULT: Compt. rend. Acad. Sciences **118**, 198 (1894); **120**, 1269 (1895). — LÉSER: Bull. Soc. chim. France (3), **17**, 108 (1897). — FRANKE, KOHN: Monatsh. Chem. **20**, 876 (1899). — TIEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 559 (1900).

⁹ POSNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 504 (1904).

- Mesityloxyd*: Aceton, Acetaldehyd 220—240° (19).
γ-Methyl-Δ.β-penten-δ-on: Methylaethylketon, Acetaldehyd, HCl (20).
Butylidenaceton: Butyraldehyd, Aceton über Al₂O₃ bei 300—350° (25).
Isobutylidenaceton: Isobutyraldehyd, Aceton, 10proz. NaOH (26).
Isoamylidenaceton: Isovaleraldehyd, Aceton, 1proz. NaOH (31).
Aethylisopropenylketon: Diaethylketon, Formalin, HCl-Methylamin (17).
2-Methylhepten-3-on-5: Isobutyraldehyd, Methylaethylketon, 10proz. NaOH (34).
Oenanthylidenaceton: Oenanthol, Aceton, 1proz. NaOH (39).
Sorbinsäuremethylketon: Aceton, Crotonaldehyd, verd. NaOH (42).
3-Methylheptadien-2.4-on-6: Tiglinaldehyd, Aceton, 10proz. NaOH (44).
6-Methylheptadien-3.5-on-2: β-Methylcrotonaldehyd, NaOH (44a).
Pseudojonon: Aceton, Citra 1165—175° oder mit alkal. Kondensationsmitteln bei Zimmertemperatur (53).
Methylpseudojonon: Citral, Methylaethylketon, Lauge (54).
2.6.12-Trimethyltridecatetraen-2.6.8.11-on-10: Citral, Mesityloxyd mit alkal. Kondensationsmitteln (55).
Citronellalaceton: Citronellal, Aceton, verd. Lauge (56).

Kondensationen von Ketonen mit Ketonen. Entweder werden 2 Mol des gleichen Ketons kondensiert, oder man vereinigt je 1 Mol verschiedener Ketone.

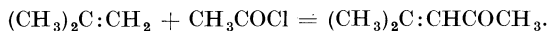
Als Kondensationsmittel dienen *Säuren* (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄). Einmal wird metallisches *Calcium* verwendet. Gelegentlich auch *CaO + Ca(OH)₂* und *CaC₂* sowie *HCl-Anilin*. Oder man leitet über *Metalloxyde* oder *Nickel* bei hoher Temperatur.

- Mesityloxyd*: Aceton mit fast allen aufgezählten Kondensationsmitteln (19).
2.3-Dimethylpenten-2-on-4: Aceton, Methylaethylketon mit HCl (24).
3.4-Dimethylhexen-3-on-5: Methylaethylketon, HCl (32).
3-Methylhepten-3-on-5: Methylaethylketon, Ca andauernd stehenlassen (35).
Phoron: Aceton mit HCl, rascher mit Phosphorsäure (46).

4.6-Dimethyl-3.7-diaethylnonadien-3.6-on-5 wird erhalten, wenn man die aether. Lösung von Diaethylketon mit Natrium und Wasser reduziert (49).

Kondensation von Olefinen mit Fettsäurechloriden (-anhydriden).

Nach der Methode von FRIEDEL, CRAFTS¹ werden durch AlCl₃ (AlBr₃) Fettsäurechloride mit Olefinen zu ungesättigten Ketonen kondensiert:²



Als Lösungsmittel dienen Petrolaether (Hexan) oder CS₂.

An Stelle von AlCl₃ wird auch ZnCl₂ verwendet, an Stelle des Säurechlorids das Säureanhydrid oder Säurebromid.³

- Methylenaceton*: Aethylen, Acetylchlorid(bromid), AlCl₃(AlBr₃) (13).
Aethylidenaceton: Propylen, Acetylbromid, AlBr₃ (14).
Mesityloxyd: Isobutylen, Acetylchlorid (oder Acetanhydrid) mit AlBr₃ oder ZnCl₂ (19).

¹ Siehe S. 398.

² *Methyl-β-chlorvinylketon*, CH₃COCH:CHCl. Acetylen, CH₃COCl, AlCl₃ 15°. A: 25%. CORNILLOT, ALQUIER: Compt. rend. Acad. Sciences **201**, 837 (1935).

³ In ähnlicher Reaktion entsteht *Phoron* aus Acetylchlorid, Aceton und ZnCl₂ (46).

2.3-Dimethylpenten-2-on-4: Trimethyläthylen, Acetylchlorid, AlCl_3 (24).

3-Aethylhepten-3-on-2: Hepten-3, Acetylchlorid, AlCl_3 (37).

Methylmesityloxyd: Trimethyläthylen, Acetanhydrid, ZnCl_2 (29).

Methyl- β -chlorvinylketon $\text{CH}_3\text{COCH}:\text{CHCl}$.
Acetylen, Acetylchlorid, AlCl_3 15° . A: 25%.¹

Kondensation von Zinkalkylen mit Fettsäurechloriden.

Nach der Methode von FREUND² kann man aus Zinkalkylen oder Alkylzinkjodid ungesättigte Ketone erhalten. Als Lösungsmittel dient Aether oder Benzol.

2-Methylhexen-2-on-4: β,β -Dimethylacrylsäurechlorid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnJ}$ (22).

Hepten-1-on-5: Allylacetylchlorid, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (23).

δ -Aethyl- Δ,γ -hexen- β -on: β,β -Diaethylacrylsäurechlorid, CH_3ZnJ (33).

2-Methyl-3-aethylhexen-2-on-4: α -Aethyl- β,β -dimethylacrylsäurechlorid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-ZnJ}$ (36).

2.3.6-Trimethylhepten-3-on-5: Isobutyrylchlorid, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ (41).

Octadien-2.4-on-6: Sorbinsäurechlorid, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (43).

Säurenitrile, Allyljodide und Zink³ in Benzollösung geben schon bei 0° ungesättigte Ketone.

Aethylallylketon: Propionitril, Allyljodid, Bzl, Zink (15).

Propylallylketon: Butyronitril, Allyljodid, Bzl, Zink (21).

Auch die

Methode von GRIGNARD

hat zur Darstellung ungesättigter Ketone Anwendung gefunden.

Methyl- δ -amylenylketon: δ -Hexensäurechlorid, Ä , CH_3MgJ , Ä (28).

3-Methylhepten-3-on-5: β -Aethoxycrotonsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (35).

Methode von NEF⁴ und ähnliche Verfahren.

ω -Allylpinakolin: Pinakolin, NaNH_2 , Ä kochen + Allyljodid (38).

ω,ω -Diallylpinakolin: Pinakolin, NaNH_2 , Ä , Allyljodid (48).

4.6-Dimethyl-3.7-diaethylnonadien-3.6-on-5: Diaethylketon, NaNH_2 , Ä , CH_3J (49).

2-Methylnonen-2-on-6: Na-Acetylmethylheptenon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, A (40).

Allylacetone: Na-Acetonoxalester, Allyljodid. Mit alk. KOH zerlegen (16).

Acetylenketone. Aus Alkylacetylnatrium.

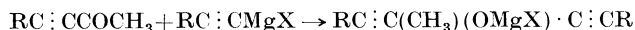
Pentylacetylacetylen: Pentylacetylen-Na, Acetylchlorid, Ä (45).

Isoamylpropionylacetylen: Isoamylacetylen-Na, Ä , Propionylchlorid (47).

Nach der Methode von GRIGNARD.



Um Weiterreaktion nach



zu vermeiden, kühlt man die GRIGNARDlösung auf mindestens -25° ab und gibt

¹ CORNILLOT, ALQUIER: Compt. rend. Acad. Sciences **201**, 837 (1935).

² S. 111. ³ BLAISE: Compt. rend. Acad. Sciences **133**, 1217 (1901).

⁴ S. 114.

dann das Anhydrid zu. Am geeignetsten sind die Magnesychloride (die in Ä ziemlich unlöslich sind).

3-Octin-2-on: HexinylMgBr, Ä. Acetanhydrid E.K. (Daneben *Bis-hexinyl-methylcarbinol*.) Mit dem Chlorid bei -30° A: fast quant.¹

Analog *3-Nonin-2-on* aus HeptinylMgCl, Ä. A: fast quant.¹

Ungesättigte Ketone aus Fettsäuren.²

Undecylenon: Undecylensäure, red. Fe, Kieselgur (50).

Oleon, *Elaidon*: Ölsäure, Fe (51).

Brassidon: Brassidinsäure, Fe (52).

Umlagerung α,α -dialkylierter 1.3-Ketoalkohole bei der Wasserabspaltung durch warme Kalilauge³ oder P_2O_5 ⁴ bei hoher Temperatur.

Tiglylsäureaethylketon: Aethyloxy-pivalylketon, P_2O_5 220° (27).

Isopropylisopropenylketon: Aethyloxy-tert.-butylketon, 10proz. KOH kochen (30).

Beschreibung der Synthesen.

1. Keten $CH_2:CO$.

CO, Diazomethan, Ä durch auf 400—500° erhitzte Quarzröhre.⁵

2. Acrolein $CH_2:CHCHO$.

1. Aethylen, wenig O_2 im Eudiometer verpuffen. A: gering.⁶

2. Formalin, $Pb(OH)_2$.⁷

3. Na-Formiat dest.⁸

3. Crotonaldehyd $CH_3CH:CHCHO$.

1. $H_2SO_4 + 1 H_2O$ mit Acetylen i. d. K. sättigen, mehrere Tage stehen, dest.⁹

2. Acetaldehyd mit konz. wäss. K-Formiat, Na-Acetat oder Seignettesalzlösung kondensieren¹⁰ oder mit $ZnCl_2$, Wasser 100° 2 T¹¹ oder Salzsäure¹² oder Aluminiumaethylat.¹³

3. Zu Acetaldehyd, Ä (1:1) unter Rühren bei 5—10° 15proz. Na-Sulfit, langsam bei 80—85° dest. A: 50%.¹⁴

4. 50 g Paraldehyd unt. kühlen in Mengen von 10—15 g in 250 ccm H_2SO_4 , nach 15 Min. auf 2 l verdünnen, im CO_2 -Strom mit Wasserdampf $\frac{1}{10}$ Vol. abtreiben.¹⁵

5. Feuchtes Acetylen über erhitztes ZnO oder NiO.¹⁶

¹ KROEGER, NIEUWLAND: Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 1861 (1936).

² Siehe S. 115.

³ BLAISE, HERMAN: Ann. Chim. (8), **17**, 378 (1909); **20**, 173 (1910).

⁴ BLAISE, HERMAN: Compt. rend. Acad. Sciences **146**, 1326 (1908).

⁵ STAUDINGER, KUPFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 508 (1912).

⁶ E. v. MEYER: Journ. prakt. Chem. (2), **10**, 113 (1874).

⁷ LÖB, PULVERMACHER: Biochem. Ztschr. **26**, 234 (1910).

⁸ DE CONINCK: Compt. rend. Acad. Sciences **154**, 1353 (1912).

⁹ BERTHELOT: Compt. rend. Acad. Sciences **128**, 336 (1899).

¹⁰ LIEBEN: Liebigs Ann., Suppl. **1**, 117 (1861). — Monatsh. Chem. **1**, 820 (1880);

13, 519 (1892). — CHARON: Ann. Chim. (7), **17**, 202 (1899). — MCLEOD: Amer. chem.

Journ. **37**, 30 (1907). ¹¹ MULLER: Bull. Soc. chim. France (3), **6**, 796 (1891).

¹² KEKULÉ: Liebigs Ann. **162**, 92 (1872).

¹³ TISCHTSCHENKO: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **38**, 398 (1906).

¹⁴ SEYEWETZ, BARDIN: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 1312 (1905). — GRIGNARD, REIF: Bull. Soc. chim. France (4), **1**, 114 (1907).

¹⁵ DELÉPINE: Compt. rend. Acad. Sciences **147**, 1317 (1908). — AUWERS, EISEN-LOHR: Journ. prakt. Chem. (2), **82**, 115 (1910).

¹⁶ TSCHITSCHIBABIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 703 (1915).

6. HgO, 25proz. Phosphorsäure auf Acetylen bei 15—25°.¹
 7. Paraldehyd über UO_2 bei 360—400°,² Al_2O_3 360—420°,³ *Titanoxyd* unter 300°.⁴
α-Chlorcrotonaldehyd: 1. Chlor auf A-haltigen Acetaldehyd.⁵
 2. Monochloracetaldehydhydrat, etwas üb. Acetaldehyd, 1 Tröpfchen konz. HCl Rohr lang auf 76°.⁶
α,γ-Dichlorcrotonaldehyd: Chloracetaldehydhydrat, 1 Tr. H_2SO_4 15 Stn. Rohr 100°.⁷

4. *Tiglynaldehyd* $CH_3CH:C(CH_3)CHO$.

Acet- und Propionaldehyd + 1 Vol. 27,7proz. Na-Acetat 22—30 Stn. Rohr 100°.
 A: 37,5%.⁸

5. *α-Aethylcrotonaldehyd*.

Butyraldehyd, Acetaldehyd. $ZnCl_2$ Rohr 145—155°. (Ebenso Homologe.)⁹

6. *α-Isobutylidenpropionaldehyd* $(CH_3)_2CHCH:C(CH_3)CHO$.

72 g (Isobutyraldehyd, Propionaldehyd), 7proz. KOH, besser 3proz. NaOH unter 25°. A: 20 g.¹⁰

7. *α-Aethylhexenaldehyd*.

20 g Butyraldehyd, 10 ccm Ä, 4 ccm 10proz. KOH 2 Stn. schütteln, 15 Stn. stehen. A: 71,2%.¹¹

8. *Diisovaleraldehyd* $(CH_3)_2CHCH_2CH:C(CHO)CH(CH_3)_2$.

Isovaleraldehyd auf 240°¹² oder mit Na¹³ oder Zn¹⁴ auf 180°, mit Barytwasser 10 Stn. 130°. A: gut.¹⁵

20 g Isovaleraldehyd, 1 g KOH, etwas Wasser 20—25° oder alk. KOH unter 30°. A: 3,3 g.¹⁶

60 g Isovaleraldehyd, entwäss. K_2CO_3 2 Stn. kochen. A: 10 g.¹⁷ Mit Na_2CO_3 -Lösung oder verd. NaOH schütteln,¹⁸ mit HCl¹⁹ oder $ZnCl_2$.¹³

9. *Amylpropionaldehyd* $CH_3[CH_2]_4C:CCHO$.

1. Ameisensäureester, Pentylacetylen-Na, Ä 0°. A: schlecht.²⁰
2. (2,4 g Mg, 18 g CH_3J , 50 ccm Ä), 13 g Oenanthyliden 24 Stn. kochen + 18 g Orthoameisensäureester 24 Stn. kochen. A: 13 g Diaethylacetal.²⁰

10. *α-Oenanthylidenoenanthol* $CH_3[CH_2]_5CH:C(CHO)[CH_2]_4CH_3$.

Feuchtes Oenanthol, sehr wenig $ZnCl_2$ Wb. oder besser mit 1,5proz. alk. KOH stehen.²¹

¹ D. R. P. 250356 (1912), 253707 (1912), 270049 (1914).

² SABATIER, GAUDION: Compt. rend. Acad. Sciences **166**, 633 (1918).

³ Siehe Note 16 auf S. 138.

⁴ D. R. P. 349915 (1922).

⁵ PINNER: Liebigs Ann. **179**, 31 (1875).

⁶ LIEBEN, ZEISEL: Monatsh. Chem. **4**, 534 (1883).

⁷ NATTERER: Monatsh. Chem. **4**, 540 (1883).

⁸ LIEBEN, ZEISEL: Monatsh. Chem. **7**, 54 (1886).

⁹ SCHIMMEL-Jub. **1929**, 309. ¹⁰ KOHN: Monatsh. Chem. **22**, 36 (1901).

¹¹ WEIZMANN, GARRARD: Journ. chem. Soc. London **117**, 329 (1920).

¹² BORODIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 552 (1889).

¹³ BORODIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**, 481 (1872).

¹⁴ RIBAN: Bull. Soc. chim. France (2), **18**, 64 (1872).

¹⁵ LEDERER: Monatsh. Chem. **22**, 539 (1901).

¹⁶ RAINER: Monatsh. Chem. **25**, 1039 (1904).

¹⁷ GÖSS, HELL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**, 381 (1875).

¹⁸ TIEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2118 (1895).

¹⁹ KEKULÉ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **3**, 135 (1870).

²⁰ MOUREU, DELANGE: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 1330 (1904).

²¹ PERKIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**, 2804 (1882).

10a. Tetrolaldehyd $\text{CH}_3\text{C}:\text{CCHO}$.

AllylenMgBr, Ä mit Orthoameisensäureester.¹

11. Hexylpropionaldehyd $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{C}:\text{CCHO}$.

1. Ameisensäureester, Hexylacetylen-Na, Ä. A: schlecht.²

2. (2,4 g Mg, 14 g $\text{C}_9\text{H}_5\text{Br}$, 50 g Ä), 12 g Capryliden, 18 g Orthoameisensäureester. A: 12 g Acetal.²

12. α -Citrylidenpropionaldehyd $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHCH}:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CHO}$.

Citral, Propionaldehyd in verd. A + verd. NaOH.³

13. Methylenaceton $\text{CH}_3\text{COCH}:\text{CH}_2$.

Aethylen, Acetylchlorid(bromid), $\text{AlCl}_3(\text{Br}_3)$ in Petrolaether oder CS_2 .⁴

14. Aethylidenaceton $\text{CH}_3\text{COCH}:\text{CHCH}_3$.

1. Propylen, Acetylbromid, AlBr_3 in CS_2 oder Hexan.⁴

2. Paraldehyd, Aceton mit HCl sättigen, mit Diaethylanilin dest.⁵
Trichloräthylidenaceton: Aceton, Chloral 150°.⁶

15. Äthylallylketon $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$.

35 g Zn, 80 g Bzl, 30 g Propionitril 0° + 40 g Allyljodid rühren 1 St. 0° + 40 g Allyljodid 1 St. rühren 0° 24 Stn. kochen. A: 50%.⁷

16. Allylaceton $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.

Na-Acetonoxalester, Allyljodid. Mit alk. KOH zerlegen.⁸

17. Äthylisopropenylketon $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COC}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$.

Diaethylketon, Methylamin-HCl, Formalin 1 St. kochen.⁹

18. α -Methyl- β -äthylacrolein $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$.

1. 245 g Propionaldehyd, 27,7proz. Na-Acetat [ZnCl_2 wirkt stärker, Seignettesalz schwächer] in Rohren 100° 48 Stn. A: 155 g.¹⁰

50 g Propionaldehyd, 1 l Wasser, 10 ccm 10proz. NaOH 40 Stn. stehen.¹¹
A: 44,6%.

400 g Propionaldehyd 0° + allm. 25 ccm 10proz. KOH 10 Min. stehen.
A: 53,3 g.¹²

2. 1 Vol. Allylalkohol, 2 Vol. 10proz. HCl. 100°.¹³

18a. α -Äthyl- β -propylacrolein $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHO}$.

Butyraldehyd + Alkali- oder Erdalkalihydroxydlösung kochen.¹⁴

¹ VIGUIER: Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 1490 (1911).

² Siehe Note 20 auf S. 139.

³ BARBIER: Compt. rend. Acad. Sciences **144**, 1442 (1907).

⁴ KAPRIWIN: Soc. Naturalistes Moskou **1908**, 1.

⁵ WOHL, MAAG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 3284 (1910).

⁶ WISLICENUS, KIRCHHEISEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 909 (1893).

⁷ BLAISE: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 40 (1905).

⁸ KOETZ, LEMIEU: Journ. prakt. Chem. (2), **90**, 388 (1914).

⁹ MANNICH: Arch. Pharmaz. **255**, 269 (1917).

¹⁰ LIEBEN, ZEISEL: Monatsh. Chem. **4**, 16 (1883).

¹¹ HOPPE: Monatsh. Chem. **9**, 637 (1888).

¹² DÖBNER, WEISSENBORN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 1144 (1932).

¹³ SSOLONINA: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **19**, 306 (1887).

¹⁴ D. R. P. 643341 (1937).

19. *Mesityloxyd* $\text{CH}_3\text{COCH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

1. Isobutylene, Acetylchlorid oder Acetanhydrid, ZnCl_2^1 Rohr, oder $+\text{AlBr}_3$ in CS_2 .²
2. Aceton, HCl-Gas $0^\circ \frac{1}{2}$ St. A: sehr gut.³ Auch mit H_2SO_4 . Oder mit $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{10}$ Anilin-HCl Rohr 100° , oder lange kochen.⁴
3. Aceton, Acetanhydrid 2 T Rohr $220\text{--}240^\circ$.⁵
4. Aceton im Soxhlet mit CaO und etwas $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mehrere Tage kochen,⁶ oder mit Calciumcarbid. A: 50% .⁷
5. Aceton über ThO_2 $410\text{--}420^\circ$ oder (in Gegenwart von Ameisensäure) über Ni bei 300° .⁸

20. *γ -Methyl- Δ - β -penten- δ -on.*

265 g Methylaethylketon, 150 g Acetaldehyd -5° 12 Stn. $+\text{HCl}$ sätt. A: 46% .⁹

21. *Propylallylketon* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.

Allyljodid, Butyronitril, Bzl, Zn 0° .¹⁰

22. *2-Methylhexen-2-on-4:* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCOCH}_2\text{CH}_3$.

β . β -Dimethylacrylsäurechlorid, Aethylzinkjodid. A: sehr gut.¹¹

23. *Hepten-1-on-5* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.

80 g Zinkaethyl E. K. rühren, 140 g Allylacetylchlorid eintropfen, sofort mit Eis zersetzen. A: 68 g.¹²

24. *2.3-Dimethylpenten-2-on-4* $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3):\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

1. Trimethylaethylen, Acetylchlorid, CS_2 , AlCl_3 .²
2. 10 g Aceton, 10 g Methylaethylketon mit HCl sätt., 13 T stehen. A: gering.¹³

25. *Butylidenacetone.*

1. 65 g Butyraldehyd, 50 g Aceton, 2 g NaOH 20° 12 Stn. schütteln. A: 36 g.¹⁴
2. 50 g Butyraldehyd, 40 g Aceton schnell bei $300\text{--}350^\circ$ über Al_2O_3 dest. A: 18 g.¹⁴

26. *Isobutylidenacetone* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}:\text{CHCOCH}_3$.

Isobutyraldehyd, Aceton, 1 Vol. 10proz. NaOH einige Tage stehen lassen.¹⁵

27. *Tiglsäureaethylketone* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{COC}_2\text{H}_5$.

Aethyloxyypivalylketone, P_2O_5 220° (Umlagerung).¹⁶

28. *Methyl- δ -amylenylketone.*

30 g δ -Hexensäurechlorid, 350 ccm Ä E. K. rühren $+(33 \text{ g } \text{CH}_3\text{J}, 6 \text{ g } \text{Mg}, 160 \text{ ccm } \text{Ä})$. A: 48% .¹⁷

¹ KONDAKOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **26**, 12, 232 (1894).

² KRAPIWIN: Soc. Naturalistes Moskou **1908**, 1.

³ KANE: Pogg. **44**, 475 (1838). — FREER, LACHMANN: Amer. chem. Journ. **19**, 887 (1897). ⁴ D. R. P. 162281 (1905).

⁵ MANNICH, HÄNCU: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 574 (1908); **42**, 1053 (1909).

⁶ HOFMANN: Journ. Amer. chem. Soc. **31**, 723 (1909).

⁷ BODROUX, TABOURY: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 829 (1908). — GALLAO, PONZALEZ: Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **30**, 645 (1932).

⁸ MAILHE, GODON: Bull. Soc. chim. France (4), **21**, 63 (1917).

⁹ HINKEL: Journ. chem. Soc. London **1931**, 817.

¹⁰ BLAISE: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 40 (1905).

¹¹ BLAISE, MAIRE: Compt. rend. Acad. Sciences **145**, 74 (1907).

¹² HELFERICH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1809 (1919).

¹³ GHEORGIU: Acad. Jassy **8**, 68 (1923).

¹⁴ WEIZMANN, GARRARD: Journ. chem. Soc. London **117**, 334, 336 (1920).

¹⁵ FRANKE, KOHN: Monatsh. Chem. **20**, 878 (1899).

¹⁶ BLAISE, HERMAN: Compt. rend. Acad. Sciences **146**, 1326 (1908).

¹⁷ HELFERICH, MALKOMES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 703 (1922).

29. *Methylmesityloxyd* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$.
Trimethylaethylen, Acetanhydrid, ZnCl_2 stehen.¹
30. *Isopropylisopropenylketon* $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$.
Aethyloxy-tert.-butylketon 10proz. KOH kochen (Umlagerung).²
31. *Isoamylidenaceton* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}:\text{CHCOCH}_3$.
Isovaleraldehyd, Aceton, 2 Vol. 1proz. NaOH mehrere Stunden 0° , dann 24 Stn. unter Kühlung schütteln. A: gut.³
32. *3.4-Dimethylhexen-3-on-5* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$.
Methylaethylketon mit HCl sätt. 13 T stehen. A: gering.⁴
33. *δ -Aethyl- Δ - γ -hexen- β -on* $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CHCOCH}_3$.
 β . β -Diaethylacrylsäurechlorid, CH_3ZnJ , Bzl. A: 64%.⁵
34. *2-Methylhepten-3-on-5* $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CHCOC}_2\text{H}_5$.
100 g Isobutyraldehyd, 100 g Methylaethylketon, 250 ccm 10proz. NaOH 3 T schütteln, 2 T stehen. A: 35%.
Analog Homologe.⁶
35. *3-Methylhepten-3-on-5* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHCOCH}_2\text{CH}_3$.
1. β -Aethoxycrotonsäureester, 3 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä. A: gering.⁷
2. Methylaethylketon, Ca mehrere Monate stehen.⁸
36. *2-Methyl-3-aethylhexen-2-on-4* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COC}_2\text{H}_5$.
 α -Aethyl- β . β -dimethylacrylsäurechlorid, Aethylzinkjodid.⁷
37. *3-Aethylhepten-3-on-2* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}:\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COCH}_3$.
Hepten-3, Acetylchlorid, CS_2 , AlCl_3 .⁹
38. *ω -Allylpinakolin* $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COC}(\text{CH}_3)_3$.
Pinakolin, NaNH_2 , Ä kochen, + Allyljodid kochen.¹⁰
39. *Oenanthylidenaceton* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{CH}:\text{CHCOCH}_3$.
Oenanthol, Aceton 0° , 2 Vol. 1proz. NaOH mehrere Stunden stehen, 1 T kühlen, schütteln.¹¹
40. *2-Methylnonen-2-on-6* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Na-Acetylmethylheptenon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, A. Mit 10proz. KOH zersetzen.¹²
41. *2.3.6-Trimethylhepten-3-on-5* $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{CH}_3):\text{CHCOCH}(\text{CH}_3)_2$.
Isobutyrylchlorid, Zinkmethyl. A: gering.¹³
42. *Sorbinsäuremethylketon* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CHCH}:\text{CHCOCH}_3$.
100 g Aceton, 350 g Wasser, 40 ccm 10proz. NaOH + 50 g Crotonaldehyd in 2 Stn. bei $5-10^\circ$, 3 Stn. $10-12^\circ$ stehen. A: 23%.¹⁴

¹ KONDAKOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **26**, 230 (1894).² BLAISE, HERMAN: Compt. rend. Acad. Sciences **146**, 480 (1908).³ RUPE, HINTERLACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4766 (1907).⁴ Siehe Note 13 auf S. 141.⁵ KON, LINSTAD: Journ. chem. Soc. London **127**, 818 (1925).⁶ THOMS, KAHERE: Arch. Pharmaz. **263**, 245 (1925).⁷ BLAISE, MAIRE: Compt. rend. Acad. Sciences **145**, 74 (1907).⁸ LAW, PERKIN: Proceed. chem. Soc. **23**, 308 (1907).⁹ KRAPIWIN: Soc. Naturalistes Moskou **1908**, 1.¹⁰ HALLER, BAUER: Ann. Chim. (8), **29**, 332 (1913).¹¹ RUPE, HINTERLACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4767 (1907).¹² LÉSER: Compt. rend. Acad. Sciences **127**, 764 (1913).¹³ PAWLOW: Liebigs Ann. **188**, 139 (1877).¹⁴ MEERWEIN: Liebigs Ann. **358**, 85 (1908).

- 43. Octadien-2.4-on-6** $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CHCH}:\text{CHCOCH}_2\text{CH}_3$.
Sorbinsäurechlorid, Zinkaethyl 0° .¹
- 44. 3-Methylheptadien-2.4-on-6** $\text{CH}_3\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}:\text{CHCOCH}_3$.
75 g Tiglinaldehyd, 120 g Aceton, 300 g Wasser, 20 ccm 10proz. NaOH 40 Stn.
5— 10° schütteln. A: 41 g.²
- 44a. 6-Methylheptadien-3.5-on-2.**
50 g β -Methylcrotonaldehyd, 350 ccm Wasser, 100 g Aceton, 50 ccm 2-n. NaOH
12 Stn. schütteln. A: 43%.³
- 45. Pentylacetylacetylen** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{C}:\text{CCOCH}_3$.
Pentylacetylen-Na, Acetylchlorid, Ä.⁴
- 46. Phoron** $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCOCH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$.
1. Aceton mit HCl sätt., 3 Wochen stehen.⁵
2. 120 g Aceton, 80 g Acetylchlorid, 50 g ZnCl_2 .⁶
3. Aceton, Phosphorsäure 1,75 2 T stehen.⁷
- 47. Isoamylpropionylacetylen.**
Propionylchlorid, Isoamylacetyler-K, Ä.⁸
- 48. ω - ω -Diallylpinakolin** $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{COCH}(\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2)_2$.
Pinakolin, NaNH_2 , Ä, Allyljodid kochen.⁹
- 49. 4.6-Dimethyl-3.7-diaethylnonadien-3.6-on-5** $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{COC}(\text{CH}_3):\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.
1. Diaethylketon, Ä, mit $1\frac{1}{2}$ Vol. 20proz. K_2CO_3 unterschichten, Wasserkühlung
+ Na in 3 T.¹⁰
2. Diaethylketon, NaNH_2 , Ä, CH_3J .⁹
- 50. Undecylenon** (1.20-Dien-11-on).
450 g Undecylensäure, 90 g red. Fe, 25 g Kieselgur, CO_2 Strom 4 Stn. $240\text{—}260^\circ$,
2 Stn. $260\text{—}280^\circ$, 3 Stn. $280\text{—}300^\circ$.¹¹
- 51. Oleon** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_7\text{CH}:\text{CH}[\text{CH}_2]_7\text{CO}[\text{CH}_2]_7\text{CH}:\text{CH}[\text{CH}_2]_7\text{CH}_3$.
Ölsäure, 10% Fe 2 Stn. 340° . A: 10%.¹²
Elaidon 320° . A: 15%.¹²
- 52. Brassidon** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_7\text{CH}:\text{CH}[\text{CH}_2]_{11}\text{CO}[\text{CH}_2]_{11}\text{CH}:\text{CH}[\text{CH}_2]_7\text{CH}_3$.
Brassidinsäure, 10% Fe 3 Stn. 320° . A: 50%.¹²
- 53. Pseudojonon** $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHCH}:\text{CHCOCH}_3$.
1. Aceton, Citral $165\text{—}175^\circ$.¹³
2. 1 T. Citral, 1 T. Aceton, mehrere Tage mit ges. Barytlösung schütteln.¹⁴ Mit

¹ DÖBNER, WOLFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2222 (1901).² DAUTWITZ: Monatsh. Chem. **27**, 773 (1906).³ KUHN, HOFFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 657 (1932).⁴ MOUREU, DELANGE: Compt. rend. Acad. Sciences **131**, 710 (1900).⁵ BAEYER: Liebigs Ann. **140**, 297, 301 (1866). — CLAISEN: Liebigs Ann. **180**, 4 (1875). ⁶ DESCUDÉ: Ann. Chim. (7), **29**, 493 (1903).⁷ NEOGI: Journ. chem. Soc. London **99**, 1251 (1911).⁸ ANDRÉ: Ann. Chim. (8), **29**, 567 (1913).⁹ HALLER, BAUER: Ann. Chim. (8), **29**, 333 (1913).¹⁰ SAMEC: Monatsh. Chem. **28**, 741 (1907).¹¹ RUZICKA, STOLL, SCHERER, SCHINZ: Helv. chim. Acta **15**, 1462 (1932).¹² EASTERFIELD, TAYLOR: Journ. chem. Soc. London **99**, 2303 (1911).¹³ D. R. P. 134672 (1900).¹⁴ TIEMANN, KRÜGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 2692 (1893).

Na-Aethylat 0° 15 Min.;¹ mit Superoxyden oder Lanthan-Bleioxyd, basischen Salzen bei Abwesenheit von Wasser i. d. K.,² mit Alkalamiden.³

54. *Methylpseudojonon*.

Citral, Methylaethylketon mit Lauge schütteln; analog Homologe.⁴

55. *2.6.12-Trimethyltridecatetraen 2.6.8.11-on-10* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHCH}:\text{CHCOCH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

Citral, Mesityloxyd mit alkalischen Reagenzien.⁵

56. *Citronellalacetone* $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2]_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}:\text{CHCOCH}_3$.

Citronellal, Aceton mit verd. Lauge.⁶

57. *Decatetraenal* $\text{CH}_3[\text{CH}:\text{CH}]_4\text{CHO}$.

300 g Acetaldehyd, 240 g Crotonaldehyd, 4 g Piperidin, wenig A 12 Stn. stehen, unter N_2 3—4 Stn. Wb. A: 5,5 g.⁷

58. *Citrylidenacetaldehyd* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHCH}:\text{CHCHO}$.

76 g Citral, 2 g Piperidin-Eg, 20 ccm Acetaldehyd 60—80° + in Anteilen von 20 ccm insgesamt 90 ccm Acetaldehyd jeweils, wenn kein Aldehyd mehr im Kühler kondensiert wird. A: 30%.⁷

VII. Dialdehyde.

Durch Einwirkung des Sonnenlichtes auf Formalin und FeCl_3 entsteht *Glyoxal* (1).

Durch Elektrolyse

des Kaliumsalzes der β . β -Diaethoxypropionsäure in konz. wässriger Lösung entsteht das Tetraaethylacetal des *Succindialdehyds* (3). Analog entsteht das Acetal des *Adipindialdehyds* (10a) bei der Elektrolyse von γ -diaethoxybuttersaurem K und das Acetal des *Octadecan-1.18-diols* aus Sebacinsäurehalbalddehyd-säureacetal-K (74).

Methode von GRIGNARD.

Dibutanal: Üb. Butanal $\text{C}_2\text{H}_5\text{OMgJ}$, Ä (25).

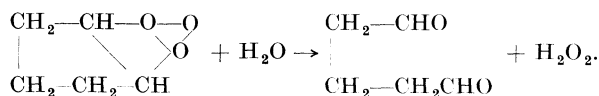
Butindial: Bisdiaethylacetat, AcetylendiMgX, Ä, Orthoameisensäureester (61).

Einwirkung von Zink

auf Acetaldehyd bei 100° liefert β -*Methylglutardialdehyd* (12).

Durch Ringsprengung

mit Wasser bildet sich aus dem Ozonid des Cyclopentens *Glutardialdehyd* (7a):



¹ STICHL: Journ. prakt. Chem. (2), 58, 79 (1898). — TIEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 32, 829 (1899). ² D. R. P. 127 661 (1900), 130 457 (1900).

³ D. R. P. 147 839 (1901).

⁴ D. R. P. 75 120 (1894), 127 424 (1901), 150 771 (1904).

⁵ D. R. P. 118 288 (1898).

⁶ RUPE, LOTZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 2801 (1903). — RUPE, SCHLOCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 4378 (1903). — D. R. P. 165 726 (1906).

⁷ KUHN, BADSTÜBNER, GRUNDMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 69, 98 (1936).

Anlagerung von Aldehyden

an ungesättigte Aldehyde vom Typus des Acroleins bei kurzer Einwirkung von alk. Na-Aethylat läßt Homologe des Glutaraldehyds entstehen.¹

α,α,α' -Trimethyl- β -aethylglutardialdehyd: Isobutyraldehyd, α -Methyl- β -aethylacrolein, alk. Na-Aethylat (12a).

VIII. Diketone.

a) α -Diketone.

Durch Einwirkung des Sonnenlichtes auf Alkohol, Acetaldehyd oder Aceton bildet sich *Diacetyl* (4).

Dunkle el. Entladungen auf Acetaldehyd und Wasserstoff bewirken ebenfalls Bildung von *Diacetyl* (4).

Oxydation mit HgO oder Luft in Essigsäure führt Acetaldehydphenylhydrazon in *Diacetyl* über (4). Letzteres wird zunächst in Form des Osazons erhalten, das durch Destillation mit konz. HCl gespalten werden kann.

Methode von GRIGNARD.

Diacetyl: aus Oxalester, besser Vinylidenoxanilid, CH_3MgJ , Ä (4).

Dipropionyl: Vinylidenoxanilid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (10).

Elektrolyse.

Diacetyl: Brenztraubensaures K in Wasser elektrolysieren (4).

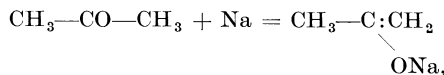
Reduktion von Estern mit Natrium.

Dicaproyl: Capronsäureester, Na (47).

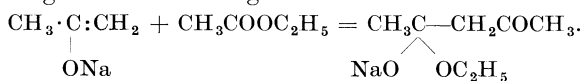
b) β -Diketone.Methode von CLAISEN.²

Durch die Einwirkung von Natrium, Natriumamid oder Na-Aethylat auf Fettsäureester und Ketone. Verdünnen mit Aether verschlechtert die Ausbeute.³

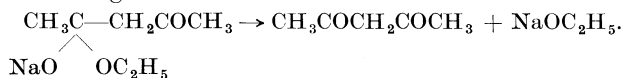
Das Keton wird enolisiert:



worauf Anlagerung des Esters erfolgt:



Dann tritt Bildung des 1.3-Diketons ein:



¹ MEERWEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 1829 (1920). Bei längerer Einwirkung des Aethylats werden diese Dialdehyde durch intramolekulare CANNIZZAROREAKTION in δ -Lactone verwandelt.

² CLAISEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 665, 2178 (1887); **38**, 693, 709 (1905). — CLAISEN, EHRHARDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 1009 (1889). — D. R. P. 49 542 (1890). — COUTURIER: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 928 (1910). — Chemismus der Claisen-Reaktion. ARNDT, EISTERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 2381 (1936).

³ WILD: Liebigs Ann. **414**, 119 (1907).

Das entstandene Na-Alkoholat setzt sich wieder mit dem Diketon um unter Bildung von Na-Salz und Alkohol, wirkt also reaktionsumkehrend.

Daher empfiehlt es sich, die schädliche Wirkung des Alkohols durch konstantes Abdestillieren desselben zu paralysieren.¹ Das Natrium wird als Staub oder ganz feiner Draht angewendet.

Natriumaethylat^{1, 2} ist dem Natrium vorzuziehen, obwohl dieses bessere Ausbeuten liefert, weil der Reaktionsverlauf leichter zu leiten ist, besonders wenn 1 Mol oder mehr des Monoketons angewendet wird.³ Auch wird Bildung der β -Ketoester größtenteils vermieden. Natrium zeigt auch Neigung zur Bildung von Acyloinen,² während Na-Alkohol diese nicht entstehen läßt.¹ Die Ausbeuten liegen zwischen 50 und 70%.

Die Reaktion verläuft sehr gut mit Methylketonen, auch ungesättigten,⁴ wo die Methylgruppe den Angriffspunkt für den Ester zu bilden pflegt.⁵

Befinden sich neben dem Carbonyl nur Methylgruppen, so ist der Reaktionsverlauf weniger glatt.

Acetylaceton: Aceton, Essigester, Na oder NaNH_2 (5).

Propionylaceton: Methylaethylketon, Essigester, Na (7).

Butyrylaceton: Methylpropylketon, Essigester oder Aceton, Buttersäureester, Na (14).

Methylacetylpropionylmethan: Diaethylketon, Essigester, Na (16).

Dipropionylmethan: Methylaethylketon, Propionsäureester, Na-Staub (18).

Acetylpinakolin: Pinakolin, Essigester, Na (21).

Dibutyrylmethan: Methylpropylketon, Buttersäureester, Na (34).

3-Methylnonandion-6.8: Amylaceton, Essigester, Na (35).

Acetyl(δ -methylcaproyl)methan: 2-Methylheptanon-6, Essigester, Na (37).

Octoylaceton: Heptylmethylketon, Essigester, Na. Analog *Homologe* (45).⁶

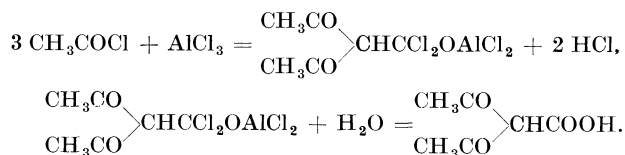
Octen-1-dion-5.7: Allylaceton, Essigester, Na (49).

Acetylmesoxyloxyd: Aceton(Mesityloxyd), Essigester, Na (52).

Acetylmethylheptenon: Methylheptenon, Essigester, Na (58).

Methode von COMBES⁷

zur Darstellung von *Acetylaceton* (5) durch Einwirkung von AlCl_3 auf (6 Mol) Acetylchlorid und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser.



¹ ELVAIN: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 3124 (1929).

² SPRAGUE, BECKHAM, ADKINS: Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 2665 (1934).

³ Dagegen ist bei Verwendung von Na ein großer Überschuß (bis 8 Mol) an Ester zu empfehlen. MORGAN, HOLMES: Journ. chem. Soc. London **127**, 2892 (1925).

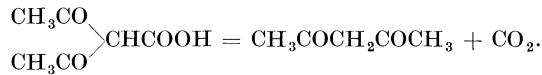
⁴ LESER: Bull. Soc. chim. France (3), **27**, 64 (1902).

⁵ KRAMERS: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **16**, 116 (1897).

⁶ *Nonoylaceton*, A: 68%. *Decoylaceton*, *Undecoylaceton*, mit 6 Mol Essigester, A: 70%. *Lauroylaceton*, mit 7 Mol Essigester, 4 Stn. kochen, A: 50,2%. *Tridecoylaceton*, A: 54%. *Myristoylaceton*, A: 52%. *Pentadecoylaceton*, A: 35%. *Palmitoylaceton*, A: 34%. *Margaroylaceton*, 6 Mol Essigester, 5 Stn. kochen, A: 27%. *Stearoylaceton*, 8 Mol Essigester, A: 55%. *Nonadecoylaceton*, A: 32%. *Eikosoynylaceton*, A: 28,4%. MORGAN, HOLMES: Journ. chem. Soc. London **127**, 2892 (1925).

⁷ COMBES: Ann. Chim. (6), **12**, 199 (1887). — GUSTAVSON: Journ. prakt. Chem. (2) **37**, 108 (1888).

Die primär entstandene Säure verliert sofort CO₂:



Methode von NEF.¹

Die Homologen des Acetylacetons vom Typus CH₃COCHRCOCH₃ oder CH₃COCRR₁COCH₃ und ähnliche Verbindungen sind bequem darstellbar, indem man ihre Alkalimetall- oder Silberverbindungen² mit Halogenalkylen umsetzt. Am besten reagieren die K-Salze.^{3, 4} Gewöhnlich erwärmt man die aetherische oder alkoholische Lösung des Diketons mit dem Alkylhaloid bei Gegenwart von K₂CO₃,⁵ doch sollen als Lösungsmittel Aceton und seine Homologen noch vorteilhafter sein.⁴

Alkylbromide reagieren besser als Jodide.⁶

Methylacetylaceton: Na-Acetylaceton, CH₃J 140° oder K-Acetylaceton, CH₃J, Methanol kochen oder Acetylaceton, CH₃J, A oder Ä, K₂CO₃ kochen. 2-Aminopenten-2-on-4, CH₃J 100° (13).

Aethylacetylaceton: Acetylaceton-Na, C₂H₅Br 100°, oder Acetylaceton-Ag, C₂H₅J i. d. K. (17).

Dimethylacetylaceton: Methylacetylaceton, alk. Na-Aethylat, CH₃J (20).

α-Methyl-α-butyrylaceton: Na-Butyrylaceton, A, CH₃J (26).

3-Aethylpropionylaceton: Na-Propionylaceton, C₂H₅J (27).

3-Propylacetylaceton: Na-Acetylaceton, Propyljodid (28).

3-Isopropylacetylaceton: Na-Acetylaceton, Isopropyljodid (28).

3-Isobutylacetylaceton: Na-Acetylaceton, Isobutyljodid (32).

3-sek.-Butylacetylaceton: Na-Acetylaceton, sek. Butyljodid (33).

Methyldibutyrylmethan: Dibutyrylmethan, Na-Acetat, CH₃J unter Druck (38).

Isoamylacetylaceton: Na-Acetylaceton, Isoamyljodid (39).

Dimethyldibutyrylmethan: Na-Methyldibutyrylmethan, CH₃J (40).

3-Methyldecandion-2.4: Decandion-2.4, CH₃J, methylalk. NaOCH₃ (43).

3.3-Dimethyldecandion-2.4: analog (43).

2.7-Dimethylnonandion-6.8: Na-2-Methylnonandion-6.8, CH₃J (44).

γ-Allylacetylaceton: K-Acetylaceton, Allyljodid (55).

3-Methylocten-7-dion-2.4: Na-Octen-1-dion-5.7, CH₃J (57).

2.7-Dimethylnonen-2-dion-6.8: 2-Methylnonen-2-dion-6.8, Na-Methylat, CH₃J (60).

Kondensation von Diketonen mit Aldehyden.

Aethylidenacetylaceton: Acetylaceton, Acetaldehyd, CHCl₃ + HCl (48).

2-Methyl-5-aethylonhepten-3-on-6: Acetylaceton, Isovaleraldehyd, Eg + Na-Acetat, Acetanhydrid (59).

Acetylpseudojomon: Acetylaceton, Citral (62).

Octen-1-dion-3.7: bildet sich bei längerem Kochen von Methylenaceton (53).

Durch Umlagerung

entsteht *γ-Allylacetylaceton* aus Methoxypenten-2-on-4, Allylalkohol und NH₄Cl (55).

¹ S. 114.

² CURTIUS: Amer. chem. Journ. **17**, 436 (1895).

³ FORKEL: Diss. Leipzig. 1925.

⁴ WEYGAND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 688 (1928).

⁵ CLAISEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 3184 (1894).

⁶ FITTIG: Liebigs Ann. **353**, 39 (1907).

c) γ -Diketone.

Durch Einwirkung des Sonnenlichtes.

β - γ -Diacetylbutan: Methylaethylketon, A im Licht (23).

Durch Elektrolyse

von brenztraubensaurem und lävulinsäurem K in Wasser entsteht *Acetyl-aceton* (8).

3.4-Dimethylhexandion-2.5: Methyl- α -chloraethylketon, Na (26 a).

d) δ -, ε -, ζ -Diketone usw.

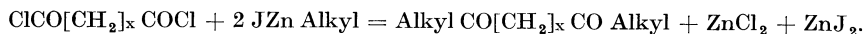
Methode von GRIGNARD

Dipropionylpropan: Glutarsäure-bis-diaethylamid, C_2H_5MgBr , Ä (30).

4-Methylhepten-3-dion-2.6: Dimethylpyron, CH_3MgJ , Anisol (54).

Methode von BLAISE, KOEHLER.¹

Ein allgemein brauchbares Verfahren zur Gewinnung von Diketonen mit größerem Carbonylabstand besteht in der Umsetzung von Dicarbonsäurechloriden mit Alkylzinkjod. Verdünnungsmittel Toluol. Man arbeitet bei 0°.



Für 1.5-Diketone ist allerdings das Verfahren nicht brauchbar.

α . δ -Diacetylbutan: Adipinsäurechlorid, CH_3ZnJ , Toluol (22).

α . δ -Dipropionylbutan: Adipinsäurechlorid, Aethylzink (36).

α . ε -Diacetylpentan: Pimelinsäurechlorid, CH_3ZnJ (31).

α . ε -Dipropionylpentan: Pimelinsäurechlorid, C_2H_5ZnJ (42).

α . ζ -Diacetylhexan: Korksäurechlorid, CH_3ZnJ , Toluol (36).

α . ζ -Dipropionylhexan: Korksäurechlorid, C_2H_5ZnJ (46).

α . η -Diacetylheptan: Azelainsäurechlorid, CH_3ZnJ (41).

IX. Ketonaldehyde.

α -Ketoaldehyde. *Methylglyoxal*: Diaethoxyessigsäurepiperidid, CH_3MgJ , Ä (Acetal) (1 a).

β -Ketoaldehyde. Wenn nicht das der Aldehydgruppe benachbarte C-Atom eine Seitenkette trägt, sind diese Aldehyde trotz ihrer Bildungsweise als Ketoenole aufzufassen.

Die Darstellung beruht in allen Fällen auf der Einwirkung von Ameisensäureestern und Natrium oder Na-Aethylat auf Ketone.

Formylaceton: Aceton, Ameisensäureester, Na (2).

Oxymethylenbutanon: Methylaethylketon, Ameisensäureester, Ä, Na-Aethylat (6).

Oxymethylenmethylaethylketon: Methylaethylketon, Ä, Ameisensäureester, Na (9).

Propionylpropionaldehyd: Diaethylketon, Ä, Ameisensäureester, Na-Aethylat (11).

Isovalerylacetaldehyd: Methylisobutylketon, Ameisensäureester, Na (15).

Isocaproylacetaldehyd: Methylisoamylketon, Ameisensäureester, Na (24).

¹ BLAISE, KOEHLER: Compt. rend. Acad. Sciences 148, 490 (1909). — Bull. Soc. chim. France (4), 5, 681 (1909).

Diaethylacetylacetaldehyd: Diaethylaceton, Ameisensäureester, Na (29).

Hepten-1-on-5-al-7: Allylaceton, Ameisensäureester, Na (50).

2-Methylhexen-2-on-4-al-6: Mesityloxyd, Ameisensäureester, Na (51).

2-Methylocten-2-on-6-al-8: Methylheptenon, Ameisensäureester, Na (56).

Ein Dialdehydketon, *Diformylaceton*, entsteht aus Tridiaethylacetal, Pyron, Orthoameisensäureester, H_2SO_4 und A (63).

X. Polyketone.

Triketone. *Triacetylmethan*: Acetylaceton-Na, Ä und Acetylchlorid oder Acetylaceton, Acetylchlorid, CS_2 , $AlCl_3$ (64).

Acetonylacetylaceton: Acetylaceton-Na, Chloraceton (65).

β,ζ-Dioxo-γ-acetyloctan: Acetylaceton-Na, A, β-Chlordiaethylketon (66).

Tetraketone. *Oxalyldiaceton*: Aceton-Na, Ä mit Oxalester (67).

α.α.α'.α'-Tetraacetylaethan: Acetylaceton-Na und Jod oder Elektrolyse von Acetylaceton in A (68).

Decantetron-3.5.6.8: Methylaethylketon-Na, Ä, Oxalester (69).

Methylen-bis-acetylaceton: Acetylaceton, Trioxymethylen, Piperidin (Diaethylamin) (70).

Aethyliden-bis-acetylaceton: Acetylaceton, Acetaldehyd, Piperidin (71).

Methenyl-bis-acetylaceton: Acetylaceton-K, Aethoxymethylenacetylaceton, A (72).

Oxalyldimesityloxyd: Mesityloxyd-Na, Ä, Oxalester (73).

Beschreibung der Synthesen.

1. *Glyoxal* $CHO \cdot CHO$.

5 g Formaldehyd, 30 g $FeCl_3$, 140 g Wasser einen Sommer im Licht.¹

1a. *Methylglyoxal* CH_3COCHO .

Diaethoxyessigsäurepiperidid, CH_3MgJ , Ä (Acetal).²

2. *Formylaceton* $CH_3COCH:CHOH = CH_3COCH_2CHO$.

58 g Aceton, Ameisensäureester, 10 T. Ä E.K. auf Na. Schütteln. 12 Stn. stehen. A: 50 g Na-Salz.³

3. *Succindialdehyd* $CHOCH_2CH_2CHO$.

β,β-Diaethoxypropionsaures K in konz. wäss. Lösung el., mit verd. Säuren verseifen.⁴

4. *Diacetyl* $CH_3COCOCH_3$.

1. Acetaldehydphenylhydrazon, Essigsäure stehen oder in $CHCl_3$ mit HgO oxydieren. A: schlecht.⁵

2. Acetaldehyd, in Gegenwart von H_2 durch dunkle el. Entladungen.⁶

3. A, Acetaldehyd (oder Aceton) belichten.⁷

¹ BENRATH: Journ. prakt. Chem. (2), 86, 337 (1912).

² WOHL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 3601 (1908). — WOHL, LANGE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 3615 (1908).

³ D. R. P. 45367 (1888). — CLAISEN, ROOSEN: Liebigs Ann. 278, 274 (1893).

⁴ SUGASAWA: Journ. pharm. Soc. Japan 1927, 90.

⁵ PECHMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 31, 2124 (1898).

⁶ BESSON, FOURNIER: Compt. rend. Acad. Sciences 150, 1239 (1910).

⁷ CIAMICIAN, SILBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 1282 (1911); 48, 195 (1915).

4. El. von 15 g brenztraubensaurem K, 10 g Wasser. Kathodenraum K_2CO_3 . 1,5 Amp. 17 Volt.¹

5. CH_3MgJ , Ä, Oxalester. A: sehr gering.²

6. 2 Mol CH_3MgJ , Ä, 1 Mol Vinylidenoxanilid.³

5. *Acetylaceton* $CH_3COCH_2COCH_3$.

1. 5,8 g Aceton, 30—35 g Essigester kühlen, auf 2—3 g feinen Na-Draht oder auf $NaNH_2$. Stehen, erwärmen. A: 60%.⁴

2. 6 Mol Acetylchlorid, 1 Mol $AlCl_3$; zersetzen mit Wasser.⁵

6. *Oxymethylenbutanon* $CH_3COCH(CH_3)CHO$.

100 g Methylaethylketon, Aethylformiat, Na-Aethylat, Ä. 0°. A: 20 g.⁶

7. *Propionylaceton* $CH_3COCH_2COCH_2CH_3$.

Methylaethylketon, Essigester, Na E.K. A: 70%.⁷

7a. *Glutarsäuredialdehyd* $OHC[CH_2]_3CHO$.

Cyclopentenzonid, Wasser. A: gering.⁸

8. *Acetonylaceton* $CH_3COCH_2CH_2COCH_3$.

Brenztraubensaures, lävulinsaures K, Wasser. El. A: gering.¹

9. *Oxymethylenmethylaethylketon* $C_2H_5COCH:CHOH$.

15,5 g Na, Ä + allm. 50 g Methylaethylketon + 52 g Ameisensäureester. A: 80%.⁹ Analog *Homologe*.

10. *Dipropionyl* $CH_3CH_2COCOCH_2CH_3$.

Vinylidenoxanilid, 2 Mol C_2H_5MgBr , Ä.³

10a. *Adipindialdehyd* $CHO[CH_2]_4\cdot CHO$.

Elektrolyse von γ -diaethoxybuttersaurem K (Acetal).

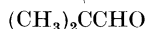
11. *α -Propionylpropionaldehyd* $CH_3CH_2COCH(CH_3)CHO$.

10,5 g Na-Aethylat, 100 g Ä, 13 g Diaethylketon, 11 g Ameisenester E.K.¹⁰

12. *β -Methylglutardialdehyd* $HOCCH_2CH(CH_3)CH_2CHO$.

Acetaldehyd, Zink 100°. ¹¹

12a. *α,α,α' -Trimethyl- β -aethylglutardialdehyd*



Isobutyraldehyd, α -Methyl- β -aethylacrolein, Na-Aethylat, A.¹²

¹ HOFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 653 (1900).

² GATTERMANN, MAFFEZZOLI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 4153 (1903).

³ TSCHUGAEFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 186 (1907).

⁴ D. R. P. 49 542 (1889). — CLAISEN: Liebigs Ann. **277**, 168 (1893). — Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 695 (1905). ⁵ COMBES: Ann. Chim. (6), **12**, 207 (1887).

⁶ DIELS, ILBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 160 (1916).

⁷ CLAISEN, EHRHARDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 1014 (1889). — PANAYEFF Liebigs Ann. **353**, 24 (1907).

⁸ HARRIES, TANK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 1705 (1908).

⁹ BENARY, MEYER, CHARISIUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 109 (1926).

¹⁰ CLAISEN, MEYEROWITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 3275 (1889).

¹¹ RIBAN: Bull. Soc. chim. France (2), **18**, 63 (1872).

¹² MEERWEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 1829 (1920).

13. Methylacetylaceton $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$.

1. Na-Acetylaceton, CH_3J 140° oder K-Verbindung mit Methanol kochen.¹
2. 2-Aminopenten-2-on-4, CH_3J 100° .²
3. Acetylaceton, CH_3J , A (oder $\ddot{\text{A}}$), K_2CO_3 kochen.³

14. Butyrylaceton $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

1. Methylpropylketon, Essigester, Na.^{4, 5}
2. Aceton, Aethylbutyrat, Na.⁵

15. Isovalerylacetaldehyd $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_2\text{CHO}$.Methylisobutylketon, Ameisensäureester, Na.⁶**16. Methylacetylpropionylmethan** $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COC}_2\text{H}_5$.Diaethylketon, Essigester, Na.⁷**17. Aethylacetylaceton** $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COCH}_3$.Acetylaceton-Na, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (besser als J) 36 Stn. 100° ⁸ oder Acetylaceton-Ag, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ in der Kälte.⁹**18. Dipropionylmethan** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$.103 ccm Methylaethylketon, 340 ccm Propionsäureester, 30 g Na-Staub E.K. Dann Wb. A: 33,6 g Cu-Salz.¹⁰**19. Trimethylacetylacetaldehyd** $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_2\text{CHO}$.Pinakolin, Ameisensäureester, Na.¹¹**20. Dimethylacetylaceton** $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{COCH}_3$.8,5 g Na, 85 g A; + Methylacetylaceton, CH_3J 35 Stn. kochen.¹²**21. Acetylpinakolin** $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_2\text{COCH}_3$.Pinakolin, Essigester, $\ddot{\text{A}}$, Na.¹³**22. α - δ -Diacetylbutan** $\text{CH}_3\text{CO}[\text{CH}_2]_4\text{COCH}_3$.

1. Adipinsäurechlorid, CH_3ZnJ , Toluol. A: 50%.¹⁴
2. Lävulinsaures K, Wasser el.¹⁵

23. β - γ -Diacetylbutan $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$.Methylaethylketon, A im Licht.¹⁶**24. Isocaproylacetaldehyd** $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CHO}$.Methylisoamylketon, Ameisensäureester, Na.¹¹

¹ DUNSTAN, DYMOND: Journ. chem. Soc. London **59**, 428 (1891). — CLAISEN: Journ. chem. Soc. London **61**, 848 (1892).

² COMBES: Bull. Soc. chim. France (3), **7**, 785 (1892).

³ CLAISEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 3184 (1894). — SALKIND: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 491 (1905). ⁴ FITTIG: Liebigs Ann. **353**, 35 (1907).

⁵ Siehe Note 7 auf S. 150.

⁶ COUTURIER, VIGNON: Compt. rend. Acad. Sciences **140**, 1696 (1905).

⁷ CLAISEN, EHRHARDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 1017 (1889).

⁸ FITTIG: Liebigs Ann. **353**, 39 (1907).

⁹ CURTISS: Amer. chem. Journ. **17**, 436 (1895).

¹⁰ FISCHER, BARTHOLOMAEUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1983 (1912).

¹¹ COUTURIER, VIGNON: Compt. rend. Acad. Sciences **140**, 1696 (1905).

¹² COMBES: Bull. Soc. chim. France (3), **7**, 783 (1892). — SALKIND: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 491 (1905).

¹³ COUTURIER: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 928 (1910).

¹⁴ BLAISE, KOEHLER: Bull. Soc. chim. France (4), **5**, 684 (1909).

¹⁵ HOFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 655 (1900).

¹⁶ CIAMICIAN, SILBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1542 (1912).

25. *Dibutanal*.

$1/_{10}$ Mol C_2H_5OMgJ , \ddot{A} , $1/2$ Mol Butanal, 4 T. \ddot{A} $1/2$ St. Wb. A: gut.¹

26. α -Methyl- α -butyrylaceton $CH_3COCH(CH_3)COCH_2CH_2CH_3$.

Na-Butyrylaceton, A, CH_3J . A: quant.²

26a. 3.4-Dimethylhexandion-2.5 $CH_3COCH(CH_3)CH(CH_3)COCH_3$.
Methyl- α -chloraethylketon, Na.³

27. 3-Aethylpropionylaceton $C_2H_5COCH(C_2H_5)COCH_3$.

38 g Propionylaceton-Na, 120 g C_2H_5J 7 Stn. 110—156°. ⁴

28. 3-Propylacetylaceton $CH_3COCH(C_3H_7)COCH_3$.

260 g Propyljodid, 93,3 g Acetylaceton-Na 2 Stn. 180° Rohr. A: 90%. Analog 3-Isopropylacetylaceton.⁴

29. Diaethylacetylacetaldehyd $CH_3COC(C_2H_5)_2CHO$.

Diaethylaceton, Ameisensäureester, Na.⁵

30. Dipropionylpropan $CH_3CH_2COCH_2CH_2CH_2COCH_2CH_3$.

Glutarsäure-bis-diaethylamid, C_2H_5MgBr , \ddot{A} . A: 30%.⁶

31. α - ϵ -Diacetylpentan $CH_3CO[CH_2]_5COCH_3$.

Pimelinsäurechlorid, $1 1/2$ Mol CH_3ZnJ E. K.⁷

32. 3-Isobutylacetylaceton $(CH_3)_2CHCH_2CH(COCH_3)_2$.

101 g Isobutyljodid, 52 g Acetylaceton-Na, Rohr 1 St. 170°. ⁸

33. 3-*sek.*-Butylacetylaceton $(CH_3CO)_2CHCH(C_2H_5)CH_3$.

35 g Na-Acetylaceton, 10 g *sek.* Butyljodid 2 Stn. Rohr 140—160°. ⁸

34. Dibutyrylmethan $C_3H_7COCH_2COC_3H_7$.

Methylpropylketon, 2 Mol Buttersäureester, Na 12 Stn. stehen. A: 22%.⁹

35. 3-Methylnonandion-6.8 $CH_3COCH_2COCH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$.

18 g Amylaceton, 30 g Essigester, 2,3 g Na — 15°. Einige Stunden 0° schütteln, 24 Stn. 20°. \ddot{A} verschlechtert die Ausbeute.¹⁰

36. α - ζ -Diacetylhexan $CH_3CO[CH_2]_6COCH_3$.

Korksäurechlorid, 1,3 Mol CH_3ZnJ , Toluol 0°. ¹¹ Analog α - δ -Dipropionylbutan. A: 72%.¹¹

37. Acetyl[δ -methylcaproyl]methan $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2COCH_2COCH_3$.

2-Methylheptanon-6, Essigester, Na.¹²

38. Methyl dibutyrylmethan.

Dibutyrylmethan, Na-Acetat, CH_3J 2 cm Hg Überdruck, Wb.¹³

¹ GRIGNARD, DUBIEN: Compt. rend. Acad. Sciences **177**, 299 (1923).

² BOUVEAULT, BOUGERT: Bull. Soc. chim. France (3), **27**, 1086 (1902).

³ DEMÈTRE-VLADESCO: Bull. Soc. chim. France (3), **6**, 809 (1891).

⁴ MORGAN, THOMASON: Journ. chem. Soc. London **125**, 757 (1924).

⁵ Siehe Note 11 auf S. 151.

⁶ BLAISE: Compt. rend. Acad. Sciences **173**, 313 (1921).

⁷ Siehe Note 14 auf S. 151.

⁸ MORGAN: Journ. chem. Soc. London **127**, 2618 (1925).

⁹ MORGAN, THOMASON: Journ. chem. Soc. London **125**, 756 (1924).

¹⁰ WILD: Liebigs Ann. **414**, 119 (1917).

¹¹ BLAISE, KÖHLER: Bull. Soc. chim. France (4), **5**, 685, 691 (1909).

¹² LESER: Bull. Soc. chim. France (3), **27**, 64 (1902).

¹³ LEROIDE: Ann. Chim. (9), **16**, 354 (1921).

39. *Isoamylacetylaceton* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COCH}_3)_2$.
Acetylaceton-Na, Isoamyljodid 180° .¹
40. *Dimethyldibutyrylmethan*.
Na-Methyldibutyrylmethan, CH_3J Rohr 110° , dann $120\text{--}125^\circ$.²
41. α - η -*Diacetylheptan* $\text{CH}_3\text{CO}[\text{CH}_2]_7\text{COCH}_3$.
Azelainsäurechlorid, CH_3ZnJ .³
42. α - ϵ -*Dipropionylpentan* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}[\text{CH}_2]_5\text{COCH}_2\text{CH}_3$.
Pimelinsäurechlorid, $1\frac{1}{2}$ Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnJ}$, kühlen. A: $82,5\%$.³
43. *3-Methyldecandion-2.4* $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CO}[\text{CH}_2]_5\text{CH}_3$.
Decandion-2.4, CH_3J , Na-Methylalkoholat, Methanol 3 Stn. kochen.⁴ Analog
3.3-Dimethyldecandion.⁴
44. *2.7-Dimethylnonandion-6.8*.
2-Methylnonandion-6.8-Na, CH_3J .⁵
45. *Octoylaceton*.
35 g Heptylmethylketon 0° auf mindestens 2,5 Mol Essigester, 1 Atom Na, 12 Stn. stehen, 3 Stn. kochen. A: $48,6\%$. Analog *Homologe bis Eikosanoylaceton*.
(Mit 6—8 Mol Essigester. A: bis 70% .)⁸
46. α - ζ -*Dipropionylhexan* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}[\text{CH}_2]_6\text{COCH}_2\text{CH}_3$.
Korksäurechlorid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnJ}$.³
47. *Dicaproyl* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{COCO}[\text{CH}_2]_4\text{CH}_3$.
Capronsäureester, 2 Atome Na. A: gering.⁷
48. *Aethylidenacetylaceton* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{C}(\text{COCH}_3)_2$.
Acetylaceton, Acetaldehyd, viel CHCl_3 0° . $\frac{1}{2}$ St. HCl einleiten.⁸
49. *Octen-1-dion-5.7* $\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_3$.
Allylaceton, Essigester, Na.⁵
50. *Hepten-1-on-5-al-7* $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CHO}$.
Allylaceton, Aethylformiat, Na.⁹
51. *2-Methylhexen-2-on-4-al-6* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCOCH}_2\text{CHO}$.
Mesityloxyd, Aethylformiat, Na. A: 52% .⁹
52. *Acetylmesityloxyd* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCOCH}_2\text{COCH}_3$.
Aceton (Mesityloxyd), Essigester, Na.¹⁰
53. *Octen-1-dion-3.7* $\text{CH}_3\text{CO}[\text{CH}_2]_3\text{COCH}:\text{CH}_2$.
Methylenaceton längere Zeit kochen.¹¹
54. *4-Methylhepten-3-dion-2.6* $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHCOCH}_3$.
Dimethylpyron, CH_3MgJ , Anisol kühlen.¹²

¹ COMBES: Ann. Chim. (6), **12**, 249 (1887).² Siehe Note 13 auf S. 152.³ Siehe Note 11 auf S. 152.⁴ KRAMERS: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **16**, 121 (1897).⁵ Siehe Note 12 auf S. 152.⁶ MORGAN, HOLMES: Journ. chem. Soc. London **127**, 2892 (1925).⁷ BOUVEAULT, LOCQUIN: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 633 (1906).⁸ KNOEVENAGEL, RUSSHAUPT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 1028 (1898).⁹ COUTURIER: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 706 (1910).¹⁰ CLAISEN, EHRHARDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 1013 (1889).¹¹ D. R. P. 227176 (1910).¹² BAEYER, PICCARD: Liebigs Ann. **384**, 215, 220 (1911).

55. *γ-Allylacetylaceton* $\text{CH}_2\text{:CHCH}_2\text{CH(COCH}_3)_2$.

1. Acetylaceton-K, Allyljodid, A kochen.¹
2. Meth(Aeth)oxypten-2-on-4, Allylalkohol, etwas NH_4Cl bis Entfernung des Alkohols kochen² (Umlagerung). Siehe CLAISEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3157 (1912).

56. *2-Methylocten-2-on-6-al-8* $(\text{CH}_3)_2\text{C:CHCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CHO}$.

Methylheptenon, Aethylformiat, Na-Aethylat.³

57. *3-Methylocten-7-dion-2.4* $\text{CH}_3\text{COCH(CH}_3\text{)COCH}_2\text{CH}_2\text{CH:CH}_2$.

Octen-1-dion-5.7-Na, CH_3J .⁴

58. *Acetylmethylheptenon* $(\text{CH}_3)_2\text{C:CHCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_3$.

250 g Methylheptenon, 500 g Essigester, 46 g Na. Wb. bis Na aufgelöst.

A: 155 g.⁵

59. *2-Methyl-5-aethylonhepten-3-on-6* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH:CHCH(COCH}_3)_2$.

66 g Isovaleraldehyd, 75 g Acetylaceton, 150 g Eg, 150 g Na-Acetat, 150 g Acetanhydrid 6 Stn. Wb. A: 78 g.⁶

60. *2.7-Dimethylnonen-2-dion-6.8* $(\text{CH}_3)_2\text{C:CHCH}_2\text{CH}_2\text{COCH(CH}_3\text{)COCH}_3$.

2-Methylnonen-2-dion-6.8, Na-Methylat, CH_3J mehrere Stunden stehen.⁴

61. *Butindial* OHCC:CCHO .

Bisdiaethylacetat, AethylendiMgHal, Ä , Orthoameisensäureester.⁷

62. *Acetylpseudojonon* $(\text{CH}_3)_2\text{C:CHCH}_2\text{CH}_2\text{C(CH}_3\text{):CHCH:C(COCH}_3)_2$.

Citral, Acetylaceton.⁸

63. *Diformylaceton* $\text{OHCCH}_2\text{COCH}_2\text{CHO}$.

Trisdiaethylacetal, 3 g Pyron, 15 g Orthoameisensäureester, 13,5 g A, 3 Tr. H_2SO_4 16 Stn. stehen. A: 4,4 g.⁹

64. *Triacetylmethan* $(\text{CH}_3\text{CO})_3\text{CH}$.

1. 60 g Acetylaceton, 14 g Na, $\text{Ä } 0^\circ + 42$ g Acetylchlorid schütteln, 12 Stn. stehen. Mit H_2SO_4 zerlegen. A: 35%.^{10, 11}

2. 10 g Acetylchlorid, CS_2 , 15 g AlCl_3 , 12 g Acetylaceton 3 Stn. 50° . A: 27%.¹¹

65. *Acetonylacetylaceton* $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_3$.

Chloraceton, Acetylaceton-Na.¹²

66. *β-ζ-Dioxo-γ-acetyloctan* $\text{CH}_3\text{COCH(COCH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$.

Acetylaceton-Na, β-Chlordiaethylketon, A, kühlen.¹³

¹ FETTE: Diss. München. 1894. ² BEILSTEIN: Erg. I, 412.

³ LESER: Bull. Soc. chim. France (3), **21**, 969 (1899).

⁴ LESER: Bull. Soc. chim. France (3), **27**, 65 (1902).

⁵ BARBIER, LESER: Bull. Soc. chim. France (3), **17**, 748 (1897).

⁶ TIEMANN, KRÜGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2181 (1895).

⁷ MOUREU: Ann. Chim. (8), **7**, 550 (1906). ⁸ D. R. P. 126960 (1901).

⁹ WILLSTÄTTER, PUMMERER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 1470 (1905).

¹⁰ NEF: Liebigs Ann. **277**, 71 (1893).

¹¹ BIRKENBACH, KELLERMANN, STEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 1075 (1932).

¹² MARCH: Ann. Chim. (7), **26**, 345 (1902).

¹³ BLAISE, MAIRE: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 421 (1908).

67. Oxalyldiaceton $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCOCH}_2\text{COCH}_3$.

Na-Aethylat, 20 T. Ä, Aceton kühlen + $\frac{1}{2}$ Mol Diaethyloxalat mehrere Tage stehen.¹

68. $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraacetylaethan $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHCH}(\text{COCH}_3)_2$.

1. Na-Acetylaceton, Ä, J.²

2. Elektrolyse von Acetylaceton in Alkohol³ weniger gut.

69. Decantetron-3.5.6.8 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCOCH}_2\text{COC}_2\text{H}_5$.

Oxalester, Methylaethylketon, Na, Ä kühlen.⁴

70. Methylen-bis-acetylaceton $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COCH}_3)_2$.

2 Mol Acetylaceton, 1 Mol Trioxymethylen, Piperidin (Diaethylamin) mehrere Tage stehen.⁵

71. Aethyliden-bis-acetylaceton $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COCH}_3)_2$.

Acetylaceton, 2 Mol Acetaldehyd, Piperidin 0° .⁶

72. Methenyl-bis-acetylaceton $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{C}:\text{CHCH}(\text{COCH}_3)_2$.

15,6 g Aethoxymethylenacetylaceton, 50 g A, 13,8 g K-Acetylaceton.⁷

73. Oxalyldimesityloxyd $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCOCH}_2\text{COCOCH}_2\text{COCH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

2 Mol Mesityloxyd, 1 Mol Oxalester, Ä, 2 Atome Na kühlen.⁸

74. Octadecan-1.18-dial.

Sebacinsäurehalbaldehydsäureacetal-K el. 40—50 Volt, 3—4 Amp. Acetal mit 10proz. HCl kochen.⁹

XI. Oxyaldehyde.**1. α -Oxyaldehyde.**

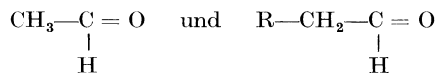
Glykolsäurealdehyd wird in geringer Menge am Beginn der Kondensation von Formaldehyd durch CaCO_3 , ferner bei der Einwirkung von *ultraviolettem Licht* auf Formaldehyd und endlich aus CO und Wasserstoff durch *stille, elektrische Entladung* erhalten (1).

2. β -Oxyaldehyde (Aldole).

Reaktion von WURTZ.¹⁰

Nach LIEBEN kann man die Aldehyde in drei Gruppen teilen:

1. Solche, in denen die $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$ -Gruppe an einen primären Rest gebunden ist:



¹ CLAISEN, STYLOS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 1142 (1888).

² MÜLLIKEN: Amer. chem. Journ. **15**, 530 (1893). — ZANETTI: Gazz. chim. Ital. **23 II**, 305 (1893).

³ BALY, COLLIE, WATSON: Journ. chem. Soc. London **95**, 151 (1909). — KOMENOS: Monatsh. Chem. **31**, 135 (1910).

⁴ DIELS, SIELSCH, MÜLLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1331 (1906).

⁵ KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 2154 (1903).

⁶ KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 2149 (1903).

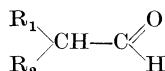
⁷ CLAISEN: Liebigs Ann. **297**, 69 (1897).

⁸ CLAISEN: Liebigs Ann. **291**, 136 (1896).

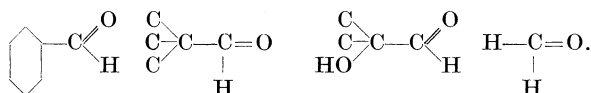
⁹ STOLL, ROUVÉ: Helv. chim. Acta **20**, 525 (1937).

¹⁰ WURTZ: Compt. rend. Acad. Sciences **74**, 1361 (1872); **76**, 1165 (1873); **83**, 255 (1876); **92**, 1438 (1881); **97**, 1169 (1883). — LIEBEN: Monatsh. Chem. **4**, 11

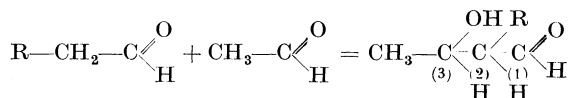
2. Sekundäre Aldehyde:



3. Aldehyde, welche die COH-Gruppe entweder an tertiären Kohlenstoff, oder an C und OH, oder an Wasserstoff gebunden enthalten:



Die Aldehyde der ersten Gruppe geben Aldole (mit Aldehyden aller Gruppen) und bei energischerer Einwirkung des Kondensationsmittels meist ungesättigte Aldehyde:



indem sich das in (2) befindliche H mit dem in (3) befindlichen OH als Wasser abspaltet.

Damit diese Reaktion möglich ist, muß das Aldol also in (2) ein H-Atom tragen: Die Aldole aus Aldehyden der ersten Gruppe mit solchen derselben oder der dritten Gruppe genügen diesen Bedingungen stets, die Aldole, die mit Aldehyden der zweiten Gruppe entstehen, nur selten (Propion- mit Isobutyraldehyd) und geben daher meist keine ungesättigten Aldehyde.

Die Aldehyde der zweiten Gruppe besitzen in (2) nur einen Wasserstoff; sie können untereinander wohl Aldole, aber keine ungesättigten Aldehyde bilden.

Die Aldehyde der dritten Gruppe können untereinander weder Aldole noch ungesättigte Aldehyde bilden, wohl aber mit Aldehyden der beiden anderen Gruppen Aldole und mit Aldehyden der ersten Gruppe auch ungesättigte Aldehyde, wobei sie stets nur mit ihrem Aldehydsauerstoff an der Kondensation beteiligt sind (PERKINSche Reaktion).

Die Bildung der Aldole erfolgt in der Weise, daß ein Wasserstoff, welcher an das der COH-Gruppe benachbarte C-Atom des einen Aldehydmoleküls gebunden war, an den Aldehydsauerstoff des zweiten Aldehydmoleküls geht, während sich gleichzeitig die frei werdenden C-Valenzen der beiden Aldehyde gegenseitig absättigen.

Enole als Katalysatoren: KUSIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 619 (1935).

Acetaldehyddisulfosäure,¹ ms-Fluorenaldehyd² und Di-bi-phenylenbernsteinsäurealdehyd² geben keine Aldole, sondern werden durch Alkalien unter Bildung von ameisen-saurem Salz gespalten.

Man arbeitet bei niederen Temperaturen, gewöhnlich 8—15°. Als Kondensationsmittel dienen Lösungen der Ätzalkalien, Kalkwasser, Kaliumcarbonat,

(1883); **22**, 289 (1901). — FRANKE, KOHN: Monatsh. Chem. **19**, 354 (1898). — FRANKE: Monatsh. Chem. **21**, 1122 (1900). — NEF: Liebigs Ann. **318**, 160 (1901). — ROSINGER: Monatsh. Chem. **22**, 545 (1901). Liebigs Ann. **322**, 131 (1902). — EULER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2551 (1905). — NEUSTÄDTER: Monatsh. Chem. **27**, 879 (1906). Liebigs Ann. **351**, 294 (1907). — McLEOD: Amer. chem. Journ. **37**, 20 (1907). — HAMMARSTEN: Liebigs Ann. **420**, 262 (1920); **421**, 293 (1920). — FISCHER, WIEDEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2825 (1931). Liebigs Ann. **513**, 251 (1934). — BRAUN, MANZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **67**, 1696 (1934).

¹ SCHROETER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 2189 (1898). Liebigs Ann. **303**, 114 (1898).

² WISLICENUS, RUSS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 2719 (1910).

seltener Kaliumcyanid,¹ Al-Aethylat,² Ca-Amalgam,³ SrO,⁴ Pb(OH)₂⁵ oder Natriumsulfid.⁶ Kaliumverbindungen erweisen sich den Natriumverbindungen überlegen.⁷

Die Reaktion soll möglichst rasch erfolgen, andererseits aber so, daß unerwünschte weitere Umformungen der leicht veränderlichen Aldole und Aldehyde (Wasserabspaltung) vermieden werden.

GRIGNARD, ABELMANN⁸ erreichen dies dadurch, daß sie die ziemlich konzentrische Lösung des Kondensationsmittels mit aetherischer Aldehydlösung schütteln. Das entstandene Aldol wird dadurch fast vollständig vom Aether aufgenommen und so weiterer Einwirkung entzogen und der Aldehyd selbst kommt immer nur in kleiner Menge und nur für Augenblicke in Berührung mit der wässrigeren Lösung.

Die Reaktion gelingt auch manchmal ohne Zusätze, durch Erhitzen oder ultraviolette Strahlen.⁹

Aldol: Acetaldehyd, Wasser, ultraviolettes Licht. Oder mit K₂CO₃, SrO, Ca-Amalgam, KCN, Na-Sulfit, Al-Aethylat, 10proz. NaOH, Pb(OH)₂ (3).

Acetpropionaldol: Acetaldehyd, Propionaldehyd, Ä, 10proz. KOH (11).

Pentaldol: Isobutyraldehyd, Formalin, K₂CO₃ (13).

Propionaldol: Propionaldehyd, Ä, 15proz. KOH oder K₂CO₃ (16).

Acetbutyraldol: Acetaldehyd, Butyraldehyd, Ä, 10proz. KOH (19).

2-Methyl-2-methylolbutanal-1: Methylaethylacetaldehyd, Formalin, K₂CO₃ (22).

Butyraldol: Butyraldehyd, Ä, 10proz. KOH (33 a).

Isobutyrypropionaldol: Propionaldehyd, Isobutyraldehyd, K₂CO₃ (26).

Isobutyraldol: Isobutyraldehyd, K₂CO₃, 5proz. alk. NaOH, Kalkwasser oder KCN (34).

Isobutyrisovaleraldol: Isobutyraldehyd, Isovaleraldehyd, K₂CO₃ oder wenig festes KOH (35).

Isovaleraldol: feuchter Isopropylacetaldehyd, festes KOH (37).

2.2.4-Trimethylhepten-4-ol-3-al-1: Aethylmethylacrolein, Isobutyraldehyd, 8proz. KOH (42).

Beim Kochen mit angeätztem Mg oder Al in Toluol entstehen:

Diisovaleraldehyd: aus Isovaleraldehyd (38).

Dicaproylaldehyd: aus Caprylaldehyd (41).

Methode von GRIGNARD.

Isobutyrypropionaldol: α -Oxyisobuttersäurenitril, (CH₃)₂CHMgJ, Ä (26).

¹ KOHN: Monatsh. Chem. **19**, 519 (1898). — CLAISEN: Liebigs Ann. **306**, 322 (1899). — TAIPALE: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **41**, 815 (1909). — D. R. P. 269 996 (1914). ² TITSCHENKO: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **38**, 398 (1906).

³ D. R. P. 269 996 (1914).

⁴ D. R. P. 408 239 (1925).

⁵ ZELINSKY, WOLKOWSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1451 (1913).

⁶ GRIGNARD, REIF: Bull. Soc. chim. France (4), **1**, 114 (1907). — NEUBERG, KERB: Biochem. Ztschr. **92**, 108 (1918).

⁷ MICHAEL, KOPP: Amer. chem. Journ. **5**, 182 (1884). — HANS MEYER, BEER: Monatsh. Chem. **34**, 649 (1913).

⁸ GRIGNARD, ABELMANN: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 638 (1910). — KYRIAKIDES: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 531 (1914).

⁹ Die Aldolbildung erfolgt in alkoholischer Lösung nur langsam infolge des Entstehens von Hemiacetalen $\text{RCH} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OR} \end{matrix}$. MEERWEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 1832 (1921).

XII. Oxyketone.

1.2-Ketole.

a) Primäre α -Ketole.

Acetol: Formalin, ZnCO_3 (2).

Die *Aether* der 1.2-Ketole entstehen aus den Alkylaetherglykolsäurenitrilen nach GRIGNARD oder mit AlkylZnJ oder aus Aethoxyacetylchlorid und AlkylZnJ in Benzol (Toluol).

Acetolaethylaether: Aethoxyacetonitril, CH_3MgJ , Ä (2).

Aethylketolaethylaether: Aethoxyacetonitril mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnJ}$, Toluol (4).

Oxymethylpropylketonaethylaether: Aethoxyacetonitril, PropylMgCl(J) , Ä (7).

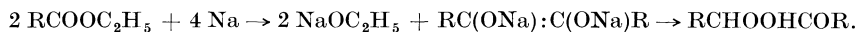
Oxymethylbutylketonmethylaether: Aethoxyacetylchlorid, ButylZnJ (15).

Oxymethylisobutylketonaethylaether: Aethoxyacetonitril, IsobutylMgBr , Ä (18).

Oxymethylisoamylketonaethylaether: Aethoxyacetonitril, IsoamylMgBr , Ä oder Aethoxyacetylchlorid, IsoamylZnJ , Bzl (23).

b) Sekundäre und tertiäre α -Ketole.

I. *Acyloine*,¹ das sind Ketonalkohole, welche die Gruppe $-\text{CHOH}\cdot\text{CO}-$ beiderseits mit dem gleichen Radikal verbunden enthalten, entstehen durch die Einwirkung von Natrium oder Kalium² auf Fettsäureester in Aether oder Benzol:



Acetoin: Essigsäuremethylester, Ä (Bzl), Na (5).

Diaethylketol: Propionsäureester, Ä (Bzl), Na (14).

Butyroin: Aethylbutyrat, Ä , Na-Pulver (31).

Isobutyroin: analog (32).

Pivaloin: Trimethyllessigsäuremethylester, Bzl , Na (39).

Caproin: Capronsäureester, Ä (Bzl), Na (40).

Bei der Darstellung hoch molekularer Acyloine stören Säuren oder hydroxylhaltige Verbindungen (Gelbildung). Man arbeitet in Toluol oder Xylol mit Na-Pulver . Das Verfahren bewährt sich bei Acyloinen mit bis zu 36 C-Atomen, wenn man den Methylester der Säure mit Xylol und Na-Pulver stark rührt, dann im N_2 -Strom auf $105-110^\circ$ erhitzt.³

Acyloine entstehen ferner durch Verseifen des Reaktionsproduktes von Na und feuchten Aetherlösungen der Säurechloride. Das erste Produkt ist der Diester der Dienolform des Acyloins:⁴



Diaethylketol: Propionylechlorid, Na (14).

Butyroin: analog.⁵

Isovaleroin: analog.⁵

¹ BOUVEAULT, LOCQUIN: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 629 (1906). — FEIGL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 2299 (1925). — CORSON, BENSON, GOODWIN: Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 3988 (1930).

² SCHEIBLER, EMDEN: Liebigs Ann. **434**, 265 (1923).

³ HANSLEY: Journ. Amer. Soc. **57**, 2303 (1935).

⁴ KLINGER, SCHMITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 1273 (1891). — BASSE, KLINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 1218 (1898). — ANDERLINI: Gazz. chim. Ital. **25 II**, 51, 128 (1895). — EGOROVA: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **60**, 1199 (1928).

⁵ GAUTHIER: Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 1100 (1911).

Nach der Methode von GRIGNARD.

Acetoinmethylaether: α -Methoxypropionitril, CH_3MgJ , Ä (5).

Isobutyroin: α -Oxyisovaleriansäurenitril, $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgJ}$, Ä (32).

Pivaloin: $(\text{CH}_3)_3\text{CMgCl}$, Ä mit CO (39).

Weitere Synthesen:

Acetoin: Acetaldehyd, *Sonnenlicht* oder mit ZnCO_3 oder red. Fe kochen (5).

II. *Sekundäre 1.2-Ketole, die an die Gruppe —CHOHCO— verschiedene Alkyle gebunden haben.*

Nach der Methode von GRIGNARD.

Aus Aldehydcyanhydrinen mit Alkylmagnesiumhaloiden und Behandeln mit Wasser:¹



α -Oxydiäthylketon: Milchsäurenitril, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (10).

Isopropylpropionylcarbinol: β - β -Dimethylmilchsäurenitril, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (28).

1.3-Ketole.

Primäre 1.3-Ketole.

1. Aus Ketonen und Formaldehyd mit schwachen, alkalischen Mitteln.^{2,3}

β -Acetoäthylalkohol: Aceton, Formalin, K_2CO_3 (6).

β -Acetopropylalkohol: Methyläthylketon, Formalin, K_2CO_3 (12).

2. Mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnJ}$.

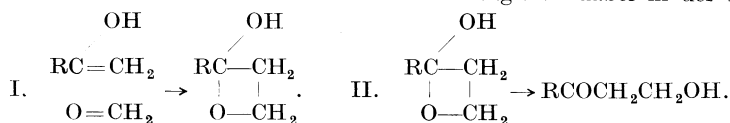
Oxy-pivalinsäureäthylketon: Acetoxypivalinsäurechlorid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnJ}$. Mit kalter KOH verseifen (25).

Sekundäre 1.3-Ketole.

Durch Kondensation von Ketonen und Aldehyden (mit Ausnahme von Formaldehyd). Als Kondensationsmittel bewährt sich hier *Kaliumcyanid*.⁴

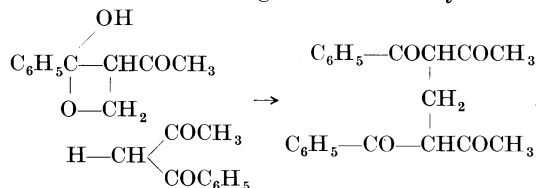
¹ Siehe Note 5 auf S. 158.

² Die Ketone reagieren dabei in der Enolform:



H—OH

Sehr weitgehend enolisierte Verbindungen liefern Methylenbisverbindungen:



BODENDORF, KORALEWSKI: Arch. Pharmaz. **271**, 107 (1933).

³ Bei dieser Kondensation entstehen daneben selbst bei großem Ketonüberschuß höhere Produkte durch Bindung von 2 Mol CH_2O an 1 Mol Keton. DÉCOMBE: Compt. rend. Acad. Sciences **203**, 1077 (1936).

⁴ CLAISEN: Liebigs Ann. **306**, 324 (1899). — SALKIND: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 484 (1905).

Hydracetylaceton: Aceton, Acetaldehyd, KCN; *Chloralaceton*: Aceton, Chloral, Eisessig (8).

δ-Oxy-β-oxo-γ-methylpentan: Methyläthylketon, Acetaldehyd, KCN (20).

4.2-Heptanon: Aceton, Butyraldehyd, 12—15proz. NaOH (24).

δ-Oxy-β-oxo-γ-γ-dimethylpentan: Methylisopropylketon, Acetaldehyd, KCN (27).

Mit *Diazomethan*.

Hexachlorpentanon: Chloral, Ä, Diazomethan (8).

Tertiäre 1.3-Ketole.

Durch Selbstkondensation von Ketonen oder mit einem zweiten Keton.

Diacetonalkohol: Aceton mit NaOH, Wasser oder in Ä (Bzl) mit Mg-Amalgam oder durch Kochen bei Gegenwart von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Oder Benzoyl-aceton, A, Na (17).

Methyldiacetonalkohol: Na-Aceton, Ä, Methyläthylketon (29).

Nach der Methode von GRIGNARD.

Diacetonalkohol: β -Oxyisovaleriansäurenitril, CH_3MgBr , Ä (17); Aceton, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OMgJ}$, Ä (17).

δ-Oxy-γ-oxo-δ-äthylhexan: Semiorthooxalsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (33).

δ-Oxy-γ-oxo-β.δ.ε-trimethylhexan: Diisobutyl, CH_3MgJ , Ä (36).

1.4-Ketole.

γ-Acetopropylalkohol: Acetyltrimethylen, 5proz. HCl 100°; Na-Acetessig-ester, Äthylenbromid (9).

1.5-Ketole.

δ-Acetobutylalkohol: Na-Acetessigester, Trimethylenbromid (9a).

XIII. Dioxyaldehyde.

entstehen durch Kondensation zweier Aldehyde mit K_2CO_3 oder aus Keton-Na und Aldehydammoniak.

β-γ-Dioxybutyraldehydmonoäthyläther: Äthoxyacetaldehyd, Acetaldehyd, K_2CO_3 (43).

Dioxypropionaldehyd: Formalin, Propionaldehyd, K_2CO_3 (44).

γ.δ-Dioxy-α-oxo-δ-methylpentan: Acetaldehyd, α -Oxyisobutyraldehyd, K_2CO_3 (45).

Formisobutyraldehyd: Acetaldehyd, Formisobutyraldehyd, K_2CO_3 (46).

3-Methyl-2.2-dimethylbutanal-1: Formalin, Isopropylacetaldehyd, K_2CO_3 (48).

Butyrylchloraldehyd: Paraldehyd, Butyrylchloral (49).

Bis(α-oxyisopropyl)acetaldehyd: Aceton-Na, Ä, Aldehydammoniak (50).

XIV. Dioxyketone.

Nach der Methode von GRIGNARD entsteht:

symm. Dioxytetramethylaceton aus Mesoxalsäureester, CH_3MgBr , Ä, oder aus Triketopentan, CH_3MgBr , Ä (47).

Triacetonalkohol: Na-Aceton, Aceton, Ä (51).

Triacetonalkohol: Diacetonalkohol, Aceton, Spur Phthalsäureanhydrid (57).

XV. Oxydiketone.

Die *Alkylaether* von Oxydiketonen entstehen¹ nach dem Schema:

$C_2H_5OCH_2COOC_2H_5 + CH_3COCH_3 = C_2H_5OCH_2COCH_2COCH_3 + C_2H_5OH$
 durch Kondensation von Aethylaetherglykolsäureester mit Natrium:
Oxyacetylacetonäthyläther: Aethoxyessigester, Bzl, Aceton, Na (52).

Oder durch Kondensation von Orthoameisensäureestern mit Acetylaceton und Acetanhydrid (ungesättigte Oxydiketone):²

Oxymethylenacetylacetonäthyläther: Acetylaceton, Orthoameisensäureester, Acetanhydrid (56):



Homologe Derivate des Oxyacetylacetons werden aus Aethoxyacetylaceton-Na mit Halogenalkyl erhalten.

α-Oxy-β.δ-dioxo-γ-methylpentanaethyläther: Aethoxyacetylaceton-Na, CH_3J (53).

3-Aethylpentanol-1-dion-2.4-ethyläther: Aethoxyacetylaceton-Na, C_2H_5J (55).

Chloralacetylaceton: Acetylaceton, Chloral (54).

Octanol-8-dion-2.6: aus Methylvinylketon mit gelinde wirkenden Alkalien:



XVI. Trioxyaldehyde.

Erythrose: Glykolaldehyd, 1proz. NaOH (58).

Trioxyisobutyraldehydmonoethyläther: Aethoxyacetaldehyd, Formalin, K_2CO_3 (59).

XVII. Oxytriketone.

3-Methylheptanol-3-trion-2.5.6: aus Diacetyl durch Aldolkondensation:



XVIII. Dioxydiketone.

Sym. Dimethyldiacetyläthylenglykol: Diacetyl, A, *Sonnenlicht*, oder mit Zink, verd. H_2SO_4 (60).

XIX. Tetraoxyketone.

Araboketose: 2proz. Formalin, $CaCO_3$ (61).

XX. Oxytetraketone.

3.4-Diaethylonhexanol-3-dion-2.5: Acetylaceton, Triketopentan (62).

XXI. Dioxytetraketone.

Dimethylolmethylen-bis-acetylaceton: Acetylaceton, Formalin, Diaethylamin (65).

¹ GAUTHIER: Ann. Chim. (8), **16**, 325 (1909). — SOMMELET: Bull. Soc. chim. France (4), **1**, 382 (1907); **9**, 33 (1911).

² CLAISEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 2731 (1893). — Liebig's Ann. **297**, 57 (1897).
 Meyer, Synthese I.

XXII. Dioxyhexaketone.

Dimethyloldimethylentrisacetylaceton: Acetylaceton, Formalin, Diaethylamin (Nebenprodukt) (66).

XXIII. Pentaoxyketone (Ketohexosen).

Fructose (α -Acrose):

1. Aus Acroleindibromid oder dem daraus mit Barytwasser resultierenden Glycerinaldehyd und Aldolkondensation des letzteren für sich (oder mit daraus durch Umlagerung gebildetem Dioxyaceton):



2. Aus Glycerose durch Aldolkondensation¹ mittels 1proz. NaOH (63).

3. Aus Glykolaldehyd beim Erhitzen oder beim Stehen mit 1proz. NaOH (63).

Sorbose: wie Fructose nach Reaktion 1—3 und aus Glycerin in Gegenwart von Luft, Uranylsalzen in schwach alkalischer Lösung durch *ultraviolette Strahlen* (64).

Beschreibung der Synthesen.

1. *Glykolsäurealdehyd* CH_2OHCHO .

1. Feuchtes CO, H₂, stille el. Entlad.²
2. Formalin, ultraviolettes Licht.³
3. Formaldehyd, Wasser, CaCO₃.⁴

2. *Acetol* $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH}$.

100ccm 40proz. Formalin, 20 g Zinkcarbonat 70 Stn. kochen.⁵
Aethylaether: Aethylaetherglykolsäurenitril, CH₃MgJ, Ä.⁶

3. *Aldol* $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CHO}$.

1. 50 g Acetaldehyd, 200 g A (oder Aceton), 20 g K₂CO₃, gesamte Lösung 10 Stn. stehen. A: quant.⁷
2. Acetaldehyd, SrO mehrere Stunden unter 20° rühren. A: 97%.⁸ Auch mit Ca-Amalgam,⁹ KCN,⁹ Na-Sulfit,¹⁰ Al-Aethylat,¹¹ Pb(OH)₂,¹² 10proz. NaOH,¹³ in guter A:
3. Wäss. Acetaldehyd, ultraviolette Strahlen.¹⁴

4. *Aethylketol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{OH}$.

Aethylaether: 1. 43 g Aethoxyacetonitril, C₂H₅MgJ, Ä. A: 28 g.¹⁵
2. Aethoxyacetylchlorid, C₂H₅ZnJ, Toluol bei —20°. ¹⁶

¹ WOHL, NEUBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3098, 3108 (1900).

² LÖB: Landwirtschl. Jahrb. **35**, 541 (1906).

³ PRIBRAM, FRANKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1035 (1911). — Monatsh. Chem. **33**, 425 (1912).

⁴ EULER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 44, 50 (1906).

⁵ LÖB: Biochem. Ztschr. **12**, 78 (1908).

⁶ BLAISE, PICARD: Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 268 (1911).

⁷ NOWAK: Monatsh. Chem. **22**, 1140 (1901). — FRANKE, KOHN: Monatsh. Chem. **27**, 1107 (1906).

— McLEOD: Amer. chem. Journ. **37**, 29 (1907).

⁸ D. R. P. 408 239 (1925). ⁹ D. R. P. 269 996 (1914).

¹⁰ NEUBERG, KERB: Biochem. Ztschr. **92**, 108 (1918).

¹¹ TISCHTSCHENKO: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **38**, 398 (1906).

¹² ZELINSKY, WOLKOWSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1451 (1913).

¹³ KYRIAKIDES: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 532 (1914).

¹⁴ EULER, LINDBERG: Biochem. Ztschr. **39**, 417 (1912).

¹⁵ SOMMELET: Bull. Soc. chim. France (4), **1**, 387 (1907).

¹⁶ BLAISE, PICARD: Ann. Chim. (8), **25**, 256 (1912).

5. Acetoin $\text{CH}_3\text{CHOHCOCH}_3$.

1. Formaldehyd, ZnCO_3 oder Fe reductum 80 Stn. kochen.¹
 2. 40 g Essigsäuremethylester, Na, Ä (oder Bzl) 48 Stn. schütteln. A: 5 g.²
 3. Acetaldehyd belichten. A: gut.³
- Methylaether*: α -Methoxypropionitril, CH_3MgJ , Ä.⁴

6. β -Acetoethylalkohol $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

300 g Aceton, 100 g Formaldehyd, 2—6 g konz. K_2CO_3 30—35° mehrere Stunden rühren.⁵

7. Oxymethylpropylketon $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{OH}$.

Aethylaether: Aethoxyacetonitril, PropylMgCl(J) , Ä.⁶

8. Hydracetylaceton $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{COCH}_3$.

105 g Aceton, 5 g KCN (höchstens), 10 g Wasser — 13 bis — 15° rühren, + 40 g Acetaldehyd 5 Stn. — 13 bis — 15° rühren, 10 Stn. 0° stehen. A: 45%.⁷
Chloralaceton: 3,2 g Aceton, 8 g Chloral, 8 g Eg Rohr 15 Stn. 100°, zuletzt 125°. A: 50%.⁸

Hexachlorpentanolon: 3 g Chloral, Ä, E. K., + 0,8 g Diazomethan, Ä, + 3 g Chloral.⁹

9. γ -Acetopropylalkohol $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

1. Acetyltrimethylen, 5 Vol. 5proz. HCl 100°. ¹⁰
2. 100 g Na, 1040 g A + 520 g Acetessigester + 744 g Aethylenbromid 10 Stn. Wb. A: 50%.¹¹

9a. δ -Acetobutylalkohol $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Na-Acetessigester, Trimethylenbromid.¹²

10. α -Oxydiethylketon $\text{CH}_3\text{CHOHCOCH}_2\text{CH}_3$.

Milchsäurenitril, 2 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: 60%.¹³

Methyl(Aethyl)aether: α -Methoxy(Aethoxy)propionitril, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä.¹⁴

11. Acetpropionaldol $\text{CH}_3\text{CHOHCH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$.

120 g Acetaldehyd, 100 g Propionaldehyd 400—450 g Ä, 60—80 ccm 10proz. KOH 5—10° 40 Min. schütteln. A: 80%.¹⁵

12. β -Acetylpropylalkohol $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$.

Methylaethylketon, Formalin, konz. K_2CO_3 30—35°. ¹⁶

¹ LÖB: Chem. Ztrbl. 1908 II, 853. — Biochem. Ztschr. 12, 466 (1908).

² BOUVEAULT, LOCQUIN: Bull. Soc. chim. France (3), 35, 633 (1906). — HIGLEY: Amer. chem. Journ. 37, 318 (1907).

³ BENSEN, CADENHEAD: Journ. Soc. chem. Ind. 53, 40 (1934).

⁴ GAUTHIER: Ann. Chim. (8), 16, 322 (1909).

⁵ D. R. P. 223 207 (1911).

⁶ Siehe Note 15 auf S. 162.

⁷ ZELINSKY, UJEDINOFF: Journ. prakt. Chem. (2), 84, 544 (1911). — MAAG: Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 3283 (1910).

⁸ KÖNIGS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 25, 3165 (1892). — WISLICENUS, KIRCHEISEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 26, 909 (1893). — USCHAKOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 29, 115 (1897).

⁹ SCHLOTTERBECK: Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 2562 (1909).

¹⁰ LIPP: Ber. Dtsch. chem. Ges. 22, 1208 (1889). — MARSHALL, PERKIN: Journ. chem. Soc. London 59, 878 (1891).

¹¹ ZELINSKY, DENGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 3355 (1922).

¹² LIPP: Liebigs Ann. 289, 181 (1896). — FRANKE, KOHN: Monatsh. Chem. 28, 1010 (1907).

¹³ GAUTHIER: Compt. rend. Acad. Sciences 152, 1101 (1911).

¹⁴ GAUTHIER: Ann. Chim. (8), 16, 324 (1909).

¹⁵ GRIGNARD, ABELMANN: Bull. Soc. chim. France (4), 7, 640 (1910).

¹⁶ D. R. P. 223 207 (1911).

13. *Pentaldol* $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$.

50 g Isobutyraldehyd, 50 g 37proz. Formalin, 40 g K_2CO_3 bis Erstarren ($1/2$ bis $3/4$ Stn.) schütteln.¹

14. *Diaethylketol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCOCH}_2\text{CH}_3$.

1. Propionylchlorid, feucht, Ä, Na. Mit alk. KOH verseifen.²
2. Propionsäureester, 2 At Na, Ä oder Bzl 0° . Mit Wasser zerlegen.³ A: 55%.⁴

15. *Oxymethylbutylketon* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{COCH}_2\text{OH}$.

Aethylaether: Aethoxyacetylchlorid, Butylzinkjodid, Bzl kühlen.⁵

16. *Propionaldol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$.

200 g Propionaldehyd, 200 g Ä + allm. 80 ccm 15proz. KOH $6-8^\circ$ 40 Min. schütteln. A: 80%.⁶ Mit K_2CO_3 . A: 70%.⁷

17. *Diacetonalkohol* $(\text{CH}_3)_2\text{COHCH}_2\text{COCH}_3$.

1. Aceton im Soxhlet mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$, Wb. bis Sieden aufhört (95—120 Stn.). A: 71%.⁸ Auch mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$.⁹
2. β -Oxyisovaleriansäurenitril, 2 Mol CH_3MgBr , Ä.¹⁰
3. 100 g Aceton, 20 g NaOH, etwas Wasser 2 T schütteln, 2 T E.K., CO_2 einleiten, 1 T stehen.¹¹
4. Benzoylacetone, Na, A.¹²
5. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OMgJ}$, Ä, Aceton. A: mäßig.¹³
6. Aceton, Mg-Amalgam, Ä oder Bzl.¹⁴

18. *Oxymethylisobutylketon* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_2\text{OH}$.

Aethylaether: Aethoxyacetonitril, IsobutylMgBr, Ä. A: 40%.¹⁵

19. *Acetbutyraldol* $\text{CH}_3\text{CHOHCH}(\text{CHO})\text{CH}_2\text{CH}_3$.

160 g Acetaldehyd, 250 g Butyraldehyd, 600 ccm Ä rühren, + 70 ccm 10proz. KOH in 45 Min. bei $5-7^\circ$. A: 214 g.¹⁶

20. δ -Oxy- β -oxo- γ -methylpentan $\text{CH}_3\text{CHOHCH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$.

25 g Methylaethylketon, 1 g KCN, 2 ccm Wasser -10° rühren + langs. 9 g Acetaldehyd. 8 Stn. 0° .¹⁷

21. γ -Oxy- α -oxo- β -dimethylbutan $\text{CH}_3\text{CHOHC}(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$.

Isobutyraldehyd, Acetaldehyd, ges. K_2CO_3 bis Erwärmung schütteln.¹⁸

¹ WESSELY: Monatsh. Chem. **21**, 216 (1900).

² ANDERLINI: Gazz. chim. Ital. **25 II**, 51, 128 (1895).

³ BOUVEAULT, LOCQUIN: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 631, 637 (1906).

⁴ Org.-Synth. **13**, 24 (1933).

⁵ BLAISE, PICARD: Ann. Chim. (8), **25**, 257, 262 (1912).

⁶ GRIGNARD, ABELMANN: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 639 (1910).

⁷ ZWIEAUER: Monatsh. Chem. **27**, 1118 (1906).

⁸ Org.-Synth. **1**, 193 (1932). — KYRIAKIDES: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 534 (1914).

⁹ HOFFMAN: Journ. Amer. chem. Soc. **31**, 723 (1909).

¹⁰ LEMAIRE: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **29**, 69 (1910). A: 30%.

¹¹ KÜSTER, HEBERLEIN: Ztschr. anorgan. allg. Chem. **43**, 67 (1905). — KOE-LICHEN: Ztschr. physikal. Chem. **33**, 130 (1900). — ÖSTLING: Journ. chem. Soc. London **101**, 468 (1912).

¹² BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **154**, 1093 (1912).

¹³ GRIGNARD, DÜBIEN: Compt. rend. Acad. Sciences **177**, 299 (1923).

¹⁴ BOUVEAULT, LOCQUIN: Ann. Chim. (8), **21**, 411 (1910).

¹⁵ SOMMELET: Bull. Soc. chim. France (4), **1**, 388 (1907).

¹⁶ KYRIAKIDES: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 531 (1914).

¹⁷ SALKIND: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 484 (1905).

¹⁸ LILLENFELD, TAUSS, Monatsh. Chem. **19**, 78 (1898).

22. 2-Methyl-2-methylbutanal-1 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})\text{CHO}$.

15 g Methylaethylacetaldehyd, 5,2 g Formaldehyd (als Formalin) E.K. + 10 g K_2CO_3 $\frac{1}{2}$ St. E.K. schütteln, $2\frac{1}{2}$ Stn. 20° schütteln. A: 60%.¹

23. Oxymethylisoamylketon $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{OH}$.

Aethylaether: 1. Aethoxyacetonitril, IsoamylMgBr, Ä. A: 33%.²

2. Aethoxyacetylchlorid, IsoamylZnJ, Bzl.³

24. 4.2-Heptanolon $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{COCH}_3$.

200 g Aceton, 40 g Ä + in 6 Stn., 100 ccm 12—15proz. NaOH 15— 20° ; + 100 g Butyraldehyd 1 St. rühren.⁴

25. Oxypivalinsäureethylketon $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}_2\text{OH}$.

Acetoxypivalinsäurechlorid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnJ}$. Mit kalter 10proz. KOH verseifen. A: 80%.⁵

26. Isobutyrypropionaldol $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOHCH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$.

1. Propionaldehyd, Isobutyraldehyd + 1 Vol. ges. K_2CO_3 bis Erwärmung schütteln.⁶

2. α -Oxyisobuttersäurenitril, $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgJ}$, Ä.⁷

27. δ -Oxy- β -oxo- γ - γ -dimethylpentan $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{CHOHCH}_3$.

50 g Methylisopropylketon, 20 g Acetaldehyd, 2 g KCN, 4 g Wasser rühren, E.K. A: 32%.⁸

28. Isopropylpropionylcarbinol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCHOHCH}(\text{CH}_3)_2$.

β - β -Dimethylmilchsäurenitril, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: 70%.⁹

29. Methyl-diacetonalkohol $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.

Na-Aceton, Ä, Methylaethylketon — 20° rühren.¹⁰

30. Aethyl-3-pentanol-4-on-2 $\text{CH}_3\text{CHOHCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COCH}_3$.

516 g Methylpropylketon-4, 100 ccm n-K-Methylat 0° + 88 g Acetaldehyd in 3 Stn. Rühren bei 10° . A: 18 g.¹¹

31. Butyrolin $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Buttersäureester, Ä oder Bzl, 0° schütteln, + 2 At. Na 1 T stehen. A: üb. 80%.¹²

32. Isobutyrolin $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOHCOCH}(\text{CH}_3)_2$.

1. Isobuttersäureester, Ä oder Bzl, 2 At. Na, kühlen, schütteln. A: 75%.¹²

2. α -Oxyisovaleriansäurenitril, $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgJ}$, Ä. A: über 70%.⁹

33. δ -Oxy- γ -oxo- δ -aethylhexan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COCH}_2\text{CH}_3$.

Semiorthooxalsäureester, 5 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä. A: schlecht.¹³

33 a. Butyraldol.

5 g Butyraldehyd, 5 g Ä + 1 ccm 10proz. KOH, bei 25 — 40° zutropfen.¹⁴

¹ NEUSTÄTTER: Liebigs Ann. **351**, 300 (1907). ² Siehe Note 15 auf S. 164.

³ BLAISE, PICARD: Ann. Chim. (8), **25**, 265 (1912).

⁴ GRIGNARD, DUBIEN: Ann. Chim. (10), **2**, 282 (1924).

⁵ BLAISE, HERMAN: Ann. Chim. (8), **17**, 376 (1909).

⁶ KOHN: Monatsh. Chem. **22**, 23 (1901).

⁷ GAUTHIER: Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 1260 (1911).

⁸ SALKIND: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 486 (1905).

⁹ GAUTHIER: Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 1102 (1911).

¹⁰ D. R. P. 280226 (1914). ¹¹ COLONGE: Bull. Soc. chim. France (4), **41**, 325 (1927).

¹² BOUVEAULT, LOCQUIN: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 631, 638 (1906).

¹³ BLAISE, MAIRE: Ann. Chim. (8), **15**, 565 (1908).

¹⁴ BATALIN, SLAWINA: Russ. Journ. allg. Chem. **7**, 202 (1937).

34. *Isobutyraldol* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOHC}(\text{CH}_3)\text{CHO}$.

1 Vol. Isobutyraldehyd, 1 Vol. ges. K_2CO_3 17 T stehen;¹ oder mit 5proz. alk. NaOH bei -20° .² Mit 5 Vol. Kalkwasser 12 Stn. schütteln.³
25 g Isobutyraldehyd, 2 g KCN. Stürmische Reaktion. Dann 8—10 Stn. Wb.¹⁰

35. *Isobutyrisovaleraldol* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHOHC}(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$.

Isobutyraldehyd, Isovaleraldehyd, ges. K_2CO_3 30° 2 T schütteln. A: 80%. Mit ganz wenig festem KOH bis zum Sieden schütteln, rasch stark abkühlen. A: quant.⁵

36. δ -Oxy- γ -oxo- β , δ , ϵ -trimethylhexan $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOH}(\text{CH}_3)\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$.
Diisobutyryl, CH_3MgJ , Ä.⁶

37. *Isovaleraldol* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHOHCH}(\text{CHO})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

20 g Feuchter Isopropylacetaldehyd + langsam 1 g fest. KOH $20-25^\circ$.⁷

38. *Diisovaleraldehyd*.

40 g Isovaleraldehyd, 40 g Toluol, 1,5 g Mg (+ J) 6 Stn. kochen. A: 7,5 g.⁸

39. *Pivaloin* $(\text{CH}_3)_3\text{CCHOHCOC}(\text{CH}_3)_3$.

1. Trimethylelessigsäuremethylester, Bzl, Na 8—10 T stehen. A: über 80%.⁹
2. CO in $(\text{CH}_3)_3\text{CMgCl}$, Ä leiten.¹⁰

40. *Capronoin* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{COCHOH}[\text{CH}_2]_4\text{CH}_3$.

65 g Capronsäureester, Ä oder Bzl, 22 g Na 0° , später 20° . A: 50%.⁹

41. *Dicaproylaldehyd*.

1. 30 g Caprylaldehyd, 30 g Toluol, 1 g Mg (+ J) $4\frac{1}{2}$ Stn. kochen. A: 10 g.⁸
2. 20 g Caprylaldehyd, 2 g Al (angeätzt), 20 g Toluol kochen. A: 6,6 g.⁸

42. *2.2.4-Trimethylhepten-4-ol-3-al-1*.

Aethylmethylacrolein, 2 Mol Isobutyraldehyd allm. mit der 1 Mol Aldehyd entspr. Menge 8proz. alk. KOH versetzen, 16 Stunden stehen.¹¹

43. β - γ -Dioxybutyraldehyd $\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{CHO}$.

Monoethylaether: Aethoxyacetaldehyd, 8 g Acetaldehyd, 15 g K_2CO_3 15 Stn. schütteln.¹²

44. *Dioxy-pivalinsäurealdehyd* $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{CHO}$.

55 g 38proz. Formalin, 30 g K_2CO_3 + allm. 20 g Propionaldehyd, kühlen, dann 4 T schütteln. A: fast quant.¹³

45. γ , δ -Dioxy- α -oxo- δ -methylpentan $(\text{CH}_3)_2\text{COHCHOHCH}_2\text{CHO}$.

α -Oxyisobutyraldehyd, Acetaldehyd, Wasser, 10 ccm kaltges. K_2CO_3 schütteln, 3 Wochen stehen.¹⁴

¹ BRAUCHBAR: Monatsh. Chem. **17**, 643 (1896).

² FRANKE: Monatsh. Chem. **17**, 672 (1896).

³ HERRMANN: Monatsh. Chem. **25**, 188 (1904).

⁴ TAIPALE: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **41**, 815 (1909).

⁵ LILLENFELD, TAUS: Monatsh. Chem. **19**, 72 (1898).

⁶ BOUVEAULT, LOCQUIN: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 654 (1906).

⁷ RAINER: Monatsh. Chem. **25**, 1038 (1904).

⁸ SCHORIGIN, ISSAGULJANZ, GUSSEWA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1433 (1933).

⁹ BOUVEAULT, LOCQUIN: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 641 (1906).

¹⁰ JEGOROWA, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1322 (1914).

¹¹ MORAWETZ: Monatsh. Chem. **26**, 128 (1905).

¹² EISSLER, POLLAK: Monatsh. Chem. **27**, 1134 (1906).

¹³ KOCH, ZERNER: Monatsh. Chem. **22**, 443 (1901).

¹⁴ ROESLER: Monatsh. Chem. **22**, 532 (1901).

46. *Formisobutyraldol* $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CHOHCH}_2\text{CHO}$.
25 g Formisobutyraldol, 12 g Acetaldehyd, 60 g 50proz. K_2CO_3 E.K. 1 St. schütteln, kurz stehen.¹
47. *Sym. Dioxyltetramethylaceton* $(\text{CH}_3)_2\text{COHCOCOH}(\text{CH}_3)_2$.
1. Mesoxalsäureester + 5 Mol CH_3MgBr , Ä unter Schütteln eintropfen. 2 Stn. Wb. Zerlegen mit A. A: 8%.²
2. Triketopentan, 3 Mol CH_3MgBr , Ä².
48. *3-Methyl-2,2-dimethylolbutanal-1* $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{CHO}$.
30 g Isopropylacetaldehyd, 55 g 38proz. Formalin, 34 g K_2CO_3 schütteln, kühlen, 12 Stn. stehen, 2 T schütteln.³
49. *3-Methylalheptandiol-2,4* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}(\text{CHO})\text{CHOHCH}_3$.
Butyrychloraldol: 1 g Paraldehyd, 4 g Butyrychloral 6—7 Stn. 140—150°. ⁴
50. *Bis[α -oxyisopropyl]acetaldehyd* $(\text{CH}_3)_2\text{COHCH}(\text{CHO})\text{COH}(\text{CH}_3)_2$.
(58 g Aceton, Na) Ä —20° + 44 g Acetaldehyd, Ä mit NH_3 gesättigt (oder Aldehydammoniak).⁵
51. *Triacetonalkohol* $(\text{CH}_3)_2\text{COHCH}(\text{COCH}_3)\text{COH}(\text{CH}_3)_2$.
Na-Aceton, Aceton, Ä rühren —20°. ⁵
52. *Oxyacetylaceton* $\text{HOCH}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_3$.
Aethylaether: 25 g Na, 300 g Bzl, 132 g Aethoxyessigester bei 3—5° in 3 Stn. 37 g Aceton eintropfen, 12 Stn. stehen. A: 40%.⁶
53. *α -Oxy- β - δ -dioxo- γ -methylpentan* $\text{HOCH}_2\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$.
Aethylaether: Aethoxyacetylaceton-Na, CH_3J 8 Stn. 125°. ⁶
54. *Heptanol-6-dion-2,4* $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_3$.
Chloralacetylaceton: Acetylaceton, üb. Chloral stehen. A: quant. ⁷
55. *3-Aethylpentanol-1-dion-2,4* $\text{HOCH}_2\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COCH}_3$.
Aethylaether: Aethoxyacetylaceton-Na, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ 8 Stn. 125°. ⁶
56. *Oxymethylenacetylaceton* $\text{CH}_3\text{COC}(\text{:CHOH})\text{COCH}_3$.
Aethylaether: 100 g Acetylaceton, 148 g Orthoameisensäureester, 204 g Acetanhydrid 40 Min. kochen. A: 80 g. ⁸
- 56a. *Octanol-8-dion-2,6* $\text{CH}_3\text{CO}[\text{CH}_2]_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.
Methylvinylketon, Wasser, K_2CO_3 erhitzen. ⁹
57. *Triacetonaldialkohol* $(\text{CH}_3)_2\text{COHCH}_2\text{COCH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)_2$.
200 g Diacetonalkohol, 100 g Aceton, 0,2 g *Phthalsäureanhydrid* kochen, bis Sdp. 125°. Dämpfe mit NaOH trocknen. ¹⁰

¹ SCHACHNER: Monatsh. Chem. **26**, 66 (1905).² LEMAIRE: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **29**, 27 (1910).³ LICHTENSTERN: Monatsh. Chem. **26**, 499 (1905).⁴ KÖNIGS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 798 (1892). ⁵ D. R. P. 280 226 (1914).⁶ SOMMELET: Bull. Soc. chim. France (4), **1**, 382 (1907).⁷ GIGLI: Gazz. chim. Ital. **28 II**, 84 (1898).⁸ CLAISEN: Liebigs Ann. **297**, 57 (1897).⁹ D. R. P. 227 177 (1910).¹⁰ D. R. P. 481 290 (1929).

58. *Erythrose* HOCH₂CHOHCHOHCHO.

3proz. Glykolaldehyd, 1proz. NaOH 15 Stn. 0°.¹

59. *Trioxisobutyraldehyd* (HOCH₂)₂COHCHO.

Monoethylaether: Aethoxyacetaldehyd, 2 Mol Formaldehyd (Formalin) kühlen, + langs. 20 g K₂CO₃. 3—4 T schütteln.²

60. *Sym. Dimethyldiacetylaethylenglykol* CH₃COCO(CH₃)COH(CH₃)COCH₃.

1. Diacetyl, verd. H₂SO₄, langsam Zink eintragen.³

2. Diacetyl, A einige Stunden in intensiven Sonnenlicht.⁴

60a. *3-Methylheptanol-3-trion-2.5.6*: Diacetyl, verd. Alkalien.⁵61. *Araboketose* HOCH₂CHOHCHOHCOCH₂OH.

1 l 2proz. Formalin, 10 g CaCO₃ kochen, bis Aldehydgeruch verschwunden.⁶

62. *3.4-Diaethylonhexanol-3-dion-2.5* (CH₃CO)₂COHCH(COCH₃)₂.

2 g Triketopentan, 2,6 g Acetylaceton 2 Stn. 100°.⁷

63. *Fructose* CHOH₂CHOHCHOHCHOHCOCH₂OH.

1. 50 g Acroleindibromid 0° unter Schütteln in ³/₄—1 St. auf 75 g Ba(OH)₂, ⁵/₄ l Wasser tropfen.⁸

2. Glycerose, 1proz. NaOH 0° 4—5 T stehen.⁹

3. 3proz. Glykolaldehyd, 1proz. NaOH 0° 15 Stn. stehen,¹⁰ oder erhitzen für sich im Vakuum auf 100°.¹¹

4. 4proz. Glycerinaldehyd, 0,1% Ba(OH)₂ 24 Stn. stehen.¹²

5. 6,16 g d-Glycerinaldehyd in 100 ccm wäss. Lösung + fein gepulvertes, reines Bariumhydroxyhydrat bis Phenolphthaleinpapier ganz schwach rosa, + 0,3 g Ba(OH)₂ schütteln bis Lösung 3 Stn. 20°. Im Vakuum auf 70 ccm eindampfen. 0° + 12 g CaO 15 Min. rühren. (Ca-Fructosat.)¹³

Im Filtrat Fructose vergären. *Sorbose* 12,3%.

6. 100 ccm 3,15proz. d-Glycerinaldehydlösung + 3,15 g Dioxyaceton + fein gepulvertes Ba(OH)₂ schwach alk. + 6,3 g Ba(OH)₂ 50 Min. zentrifugieren, 2 Stn. stehen. A: 39,2 g *Fructose*. Über 26,4% *Sorbose*.¹³

64. *Sorbose* HO[CHOH]₃COCH₂OH.

1. Acroleindibromid, Ba(OH)₂ wie Fructose.⁸

2. Glykolaldehyd, NaOH wie Fructose.¹⁴

¹ E. FISCHER, LANDSTEINER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 2553 (1892). — E. FISCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 3200 (1894). — JACKSON: Journ. chem. Soc. London **77**, 130 (1900). — NEUBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2630 (1902).

² KLÜGER: Monatsh. Chem. **26**, 885 (1905).

³ PECHMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 1421 (1888).

⁴ COHEN: Chem. Weekbl. **13**, 590 (1916).

⁵ PECHMANN, WEDEKIND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 1845 (1895).

⁶ EULER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 46 (1906).

⁷ SACHS, WOLFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 3227 (1903).

⁸ E. FISCHER, TAFEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 1093, 2566, 3389 (1887).

⁹ E. FISCHER, TAFEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 3386 (1887).

¹⁰ JACKSON: Journ. chem. Soc. London **77**, 130 (1900).

¹¹ FENTON: Journ. chem. Soc. London **67**, 779 (1895); **71**, 375 (1897).

¹² SCHMITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2332 (1913).

¹³ FISCHER, BAER: Helv. chim. Acta **19**, 519 (1936).

¹⁴ JACKSON: Journ. chem. Soc. London **77**, 129 (1900). — FENTON, JACKSON: Chem. News **80**, 177 (1899). — E. FISCHER, LANDSTEINER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 2553 (1892). — NEUBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2630 (1902).

3. Glycerinaldehyd oder Dioxyaceton, verd. NaOH 0°.^{1, 2}
 4. Glycerin, ultraviolette Strahlen in schwach alk. Lösung 25°, in Gegenwart von Luft, Uranylsalzen (Fe, Co).³

65. *Dimethylmethylen-bis-acetylaceton* $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\cdot(\text{COCH}_3)_2$.

Acetylaceton, 6 Mol Formaldehyd (Formalin) 5 T + 100 Tr. Diaethylamin stehen.⁴

Daneben

66. *Dimethyloldimethylentrisacetylaceton* $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{COCH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COCH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\text{C}(\text{COCH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$.⁴

¹ Siehe Note 9 auf S. 168.

² WOHL, NEUBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3108 (1900). — SCHMITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2331 (1913).

³ BIERRY, HENRI, RANC: Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 536 (1911).

⁴ KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 2177 (1903).

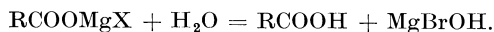
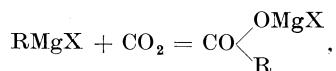
2. Kapitel.

Aliphatische Carbonsäuren.

I. Fettsäuren.

Methode von GRIGNARD.¹

Durch Einwirkung von CO₂ auf Magnesyilverbindungen erhält man Salze, die bei der Zersetzung mit Eis und verdünnter Schwefelsäure Carbonsäuren liefern.



Die Ausbeute kann darunter leiden, daß infolge ungenügender Löslichkeit des CO₂ das carbonsaure Salz sich nur langsam bildet und sich mit noch nicht umgesetztem RMgX ein Keton oder ein tertiärer Alkohol² bilden kann. Man muß daher trachten, die Konzentration des Kohlendioxyds zu erhöhen, was erstens durch schnelles Einleiten des Gases und zweitens durch Arbeiten bei niedriger Temperatur erreicht wird.³ IWANOW empfiehlt, eine Stunde bei —20° rasch einzuleiten.³ Die Ausbeute kann auch von der Art des Halogens im Alkylhaloid abhängen.⁴

Essigsäure: CH₃MgJ, Ä + CO₂ (1).

Propionsäure, C₂H₅MgJ, Ä + CO₂ (2).

Buttersäure: PropylMgBr, Ä, CO₂ (3).

Valeriansäure: ButylMgCl, Ä, CO₂ (5).

Methylaethyllessigsäure: sek. ButylMgCl, Ä, CO₂ (6).

Isovaleriansäure: IsobutylMgCl, Ä, CO₂ (7).

Pivalinsäure: tert. ButylMgCl, Ä, CO₂ (8).

Isocaprinsäure: IsoamylMgBr, Ä, CO₂ (11).

Dimethylaethyllessigsäure: tert. AmylMgCl, Ä, CO₂ (14).

Pelargonsäure: OctylMgCl, Ä, CO₂ (22).

Caprinsäure: NonylMgBr, Ä, CO₂ (25).

Margarinsäure: CetylMgBr(J), Ä, CO₂ (30).

Octadecancarbonsäure-I: OctadecylMgBr, Ä, CO₂ (31).

4.8.12.16-Tetramethylmargarinsäure: PhytylMgBr, Ä, CO₂ (34).⁵

¹ GRIGNARD: Ann. Univ. Lyon (2), I, 6, 26 (1901).

² Carbinole bzw. ihre Halogenmagnesiumderivate scheinen die Addition von CO₂ an RMgX zu stören. KINNEY, MAYHUE: Journ. Amer. chem. Soc. 53, 190 (1931).

³ BODROUX: Compt. rend. Acad. Sciences 137, 710 (1903). — IWANOW: Bull. Soc. chim. France (4), 37, 287 (1925).

⁴ Butylchlorid besser als Butylbromid. Org.-Synth. I, 353 (1932). Mg-Pulver besser als Späne. GILMAN, ZOELLNER: Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1583 (1931). — Org.-Synth. I, 510 (1932).

⁵ Der Aether muß über P₂O₅ getrocknet sein, sonst erhält man überhaupt keine Ausbeute.

α -Methylstearinsäure: Bromstearinsäure, CH_3MgJ , Ä. Analog α -Methylpentadecylsäure und α -Methylmargarinsäure (33).¹

Einwirkung von CO auf Alkoholate, Salze oder Olefine.²

Diese Methode³ hat hauptsächlich für die Darstellung der niederen Säuren praktische Bedeutung (wo an Stelle des Alkoholats Ätzalkalien treten). Die Ausbeuten an höheren Homologen sind sehr mangelhaft.⁴ Man kann auch CO auf ein Gemisch von Alkoholat und fettsaurem Salz einwirken lassen.

Essigsäure: Na-Methylat, CO (1).⁵

Propionsäure: Na-Aethylat, CO (2).

Isopropylisoamyllessigsäure: Na-Isoamylat, CO (26).

Buttersäure: Na-Aethylat, Na-Acetat, CO 205° (3).

Isoamyllessigsäure: Na-Isoamylat, Na-Acetat, CO 180° (17).

Diaethyllessigsäure: Na-Aethylat, Na-Acetat, CO (13).

Aethylisopropyllessigsäure: Na-Isovalerianat, Na-Alkoholat, CO 160° (20).

3. Einwirkung von CO₂ auf Na-Alkyle, Zn- oder Hg-Alkyle.

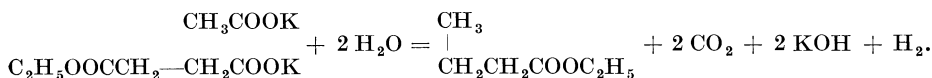
Essigsäure: Na-CH₃ oder Na + Hg(CH₃)₂, Ä, CO₂ (1).

Propionsäure: Zn(C₂H₅)₂, NaC₂H₅, CO₂ oder Zn(C₂H₅)₂ und flüss. CO₂, oder Hg(C₂H₅)₂, Na, CO₂ (2). Oder C₂H₅ZnJ, Ä, K₂CO₃ (2).

Ähnlich wird aus Isobutylbromid, Ä, Na und CO₂ Isovaleriansäure erhalten (7) und allgemein geben die Halogenalkyle in Benzol unter hohem Druck mit Na und CO₂ Carbonsäuren.⁶

4. Synthesen durch Elektrolyse.

Man verwendet ein Gemisch von fettsaurem Salz und dem Monoester einer Dicarbonsäure:



Buttersäure: Bernsteinsäureester-K, K-Acetat el. (3).

Valeriansäure: Bernsteinsäureester-K, Na-Propionat el. Oder Malonsäureester-K, K-Butyrat el. (5).

¹ MORGAN, HOLMES: Journ. Soc. chem. Ind. **46**, 153 (1927).

² Bei der Herstellung von *Propion*-, *Butter*-, *Valeriansäure* aus Wasserdampf, CO und Aethylen, Propylen, Butylen bei 325°, 700 at wird CCl₄ + akt. Kohle als Katalysator verwendet.

Propionsäure: 95% CO, 5% Aethylen, 0,125% CCl₄ + 1/4 dieser Mischung an Wasserdampf, 325°, 700 at. A: 67%.

A. P. 2020689 (1935).

³ Eine Abart der Methode, Erhitzen der Säure mit CO und Metalloxyden usw. unter Druck, ergibt wenigstens für Essigsäure und Propionsäure brauchbare Resultate (1, 2). Ein neues Verfahren läßt CO auf Halogenalkyl bei Gegenwart von AlCl₃ einwirken (2).

⁴ NEF: Liebigs Ann. **318**, 185 (1901). — BEATTY: Amer. chem. Journ. **30**, 224 (1903).

⁵ Läßt man auf 700 g 87proz. H₃PO₄, 14 g Cu-Phosphat, Methanol 14 Stn. bei 315—318°, 50 at, CO einwirken, so entsteht *Essigsäure*. A: 82%₀. HARDY: Journ. chem. Soc. London **1934**, 1335.

Oder man leitet 80%₀ CO und je 5%₀ Methanol, Wasser und Wasserstoff bei 325°, 700 at über *Borsäure* (7,4 T. in heißem Wasser gelöst) und *Phosphorsäure* (12,6 T., 85proz.) auf aktiver Kohle. — A. P. 2054807 (1936).

⁶ MORTON, LE FEVRE, HECHENBLEIKNER: Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 754 (1935).

Capronsäure: Bernsteinsäureester-K, K-Butyrat el. (9).

Die Säuren werden als Ester erhalten.

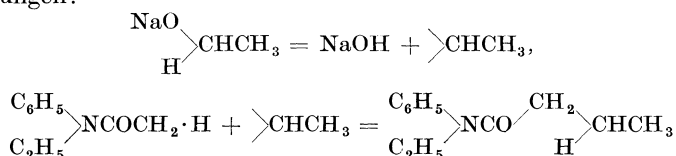
5. Alkylierung von Fettsäuren.¹

Valeriansäure: β -Jodpropionsäure, C_2H_5J , Silber (5).

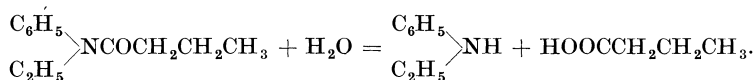
β -Methyl- β -aethylpropionsäure: sek. Butyljodid, Malonester, alk. Na-Aethylat (12).

Methode von NEF.²

Wenn man die Säure in ihr Aethylanilid verwandelt, wird ein Wasserstoffatom des neben der CO-Gruppe stehenden Alkyls dissoziationsfähig und es kann nach den Gleichungen:



Addition an das aus dem Alkylat zunächst entstehende Alkyliden erfolgen. Dann wird verseift:



Auf diese Art wurde *Buttersäure* aus Essigsäure und analog *Isoamyllessig-säure* (17) gewonnen.

Buttersäure wird außerdem durch Erhitzen von milchsaurem Ca mit Natronkalk oder von Essigester mit CaO (3), *Propionsäure* durch Erhitzen von K-Oxalat mit Na-Alkoholat erhalten, letztere auch aus Acetaldehyd, Wasserstoff durch *dunkle, elektrische Entladungen* (2).

6. Synthesen durch Ringsprengung.

Valeriansäure: Cyclobutancarbonsäure, rauchende HJ (5).

Capronsäure: Cyclohexanon, wäss. A *belichten* oder Cyclohexanol, KOH (9).

Oenanthsäure: 1-Methylcyclohexanon-2, wäss. A, *belichten* (15).

Amylessigsäure: 1-Methylcyclohexanon-4, wäss. A, *belichten* (18).

Säureamide werden durch Ringsprengung mit *Natriumamid* erhalten:

α,α,δ -Trimethylcapronsäureamid: 1.1.3.3-Tetramethylcyclopentanon-2, NaNH_2 (24).

5.7-Dimethyl-4-propyldecancarbonsäure-4-amid: 1.3-Dimethyl-1.4.4-tripropylcyclopentanon-5, NaNH_2 , Xylol kochen (29).

7. Synthesen der Säurenitrile.

Die Reaktion von WILLIAMSON³



wird jetzt, wo angängig, mit *Dialkylsulfat* an Stelle des Halogenalkyls ausgeführt. Weniger bewährt sich *alkylschwefelsaures Salz*.

¹ Siehe auch α -Methylstearinsäure (33).

² NEF: Liebigs Ann. 318, 143 (1901).

³ WILLIAMSON: Journ. prakt. Chem. (1), 61, 60 (1854).

An Stelle von KCN wird auch $NaCN$, namentlich aber auch *Kaliumquecksilbercyanid* $K_2[Hg(CN)_4]$ ¹ verwendet.

Man arbeitet allgemein in Wasser oder wässerig-alkoholischer Lösung. Vereinzelt wird kein Lösungsmittel, sondern ein *festes Verdünnungsmittel* (Talcum) benützt.^{1, 2}

Acetonitril: KCN , Dimethylsulfat, weniger gut methylschwefelsaures K oder CH_3J (1).

Propionitril: KCN , C_2H_5Cl oder Dimethylsulfat (2).

Valeronitril: $NaCN$, Butylbromid (5).

Isovaleriansäurenitril, KCN , Isobutyljodid (7).

Pivalinsäurenitril: $K_2Hg(CN)_4$, tert. Butyljodid, Talkpulver (8).

Capronsäurenitril: KCN , Amylbromid(jodid) (9).

Methylpropyllessigsäurenitril: KCN , Methylpropylcarbinjodid (10).

Isocapronsäurenitril: KCN , Isoamylbromid(chlorid) (11).

Diaethyllessigsäurenitril: KCN , 3-Jodpentan (13).

Dimethylaethyllessigsäurenitril: $K_2Hg(CN)_4$, 2-Jod-2-methylbutan (14).

Methylbutyllessigsäurenitril: KCN , 2-Jodhexan (16).

Aethylpropyllessigsäurenitril: KCN , 3-Jodhexan (19).

Methyldiaethyllessigsäurenitril: $K_2(CN)_4$, $(C_2H_5)_2CJCH_3$ (21).

Pelargonsäurenitril: KCN , Octyljodid (22).

Methylhexyllessigsäurenitril: KCN , 2-Jodoctan (23).

Caprinsäurenitril: KCN , 1-Bromnonan (25).

Undecylsäurenitril: KCN , Dimethyloctylbromid (27).

Pentadecylsäurenitril: KCN , Tetradecyljodid (28).

Margarinsäurenitril: KCN , Cetyljodid (30).

Nonadecansäurenitril: KCN , Octadecyljodid (32). Analog Homologe bis *Hexacosansäurenitril*.³

Laccersäurenitril: KCN , Myricyljodid (35).

Alkylierung von Nitrilen.⁴

Ist das Halogenid sehr reaktionsfähig,⁵ so vermischt man es in sehr sorgfältig getrocknetem und entsäuertem Zustande mit kalter *$NaNH_2$ -Suspension*⁶ und läßt in das am besten in Benzol gelöste Nitril bei 60° eintropfen. Weniger reaktionsfähige Halogenide werden mit dem Nitril vermischt und man läßt die $NaNH_2$ -Suspension einlaufen.

Diaethylbutylacetonitril: Diaethylacetonitril, Butylbromid, $NaNH_2$ (25a).

Andere Methoden der Nitrilsynthese.

Acetonitril: aus HCN und aether. *Diazomethanlösung* (1).

Propionitril: aus *Zinkaethyl* und *Dicyan* oder *Chlorcyan* (2).

Butyronitril: Acetonitril, Na , C_2H_5J (3). Analog *Methylaethylacetonitril*: Propionitril, Na , C_2H_5J (6).

Isobuttersäurenitril: $ClCN$, \ddot{A} , Isopropyl $MgBr$, \ddot{A} (4).

Isocapronsäurenitril: *Dicyan*, Isoamyl $MgBr$, \ddot{A} (11).

¹ BUTLEROW: Liebig's Ann. **170**, 154 (1873).

² In der Regel ist zum Gelingen der Reaktion die Anwesenheit von Wasser notwendig. HENRY: Compt. rend. Acad. Sciences **104**, 1181 (1887).

³ BETAY: Amer. chem. Journ. **30**, 229, 233 (1903). Anwendung von $NiCl_2$, 6 aq. ŠLEBODZÍŇSKI: Journ. prakt. Chem. (2), **143**, 115 (1935).

⁴ ZIEGLER: Liebig's Ann. **495**, 106 (1932).

⁵ Z. B. Allyl- und Benzylchlorid.

⁶ Man rotiert in einer Porzellankugelmühle grob zerriebenes $NaNH_2$ mit 5 T. Benzol (Aether usw.) mehrere Wochen. Dann wird auf 3–5fach molar verdünnt.

8. Ester.¹

Isovaleriansäureester: Isopropyljodid, Na-Acetessigester mit H_2SO_4 dest. (7).

Isocaproensäureester: IsoamylMgBr, Ä und Kohlensäureester (11).

Isobuttersäureester: Essigester, Na, CH_3J (4).

9. Säurechloride.

Acetylchlorid: CH_3Cl , CO, Na-Metaphosphat-Bimsstein 700—800° (1).

β -Chlorpropionylchlorid: in $COCl_2$, Toluol, $AlCl_3$ Aethylen einleiten (2).²

β -Chlorisocaproensäurechlorid: Isoamylen, $COCl_2$, $AlCl_3$ (11).

Beschreibung der Synthesen.

1. Essigsäure CH_3COOH .

1. Na-Methylat, CO 160°. A: gering.³

2. Na- CH_3 , CO_2 ⁴ oder Na + $Hg(CH_3)_2$ in Ä + CO_2 .⁵

3. CH_3MgJ , Ä + CO_2 .^{6, 7}

4. Methanol, CO, Wasser 285—315°, 100—160 at über Pyrophosphorsäure + 0,2—0,5% Cu⁸; oder 375°, 250 at über sirupöse H_3PO_4 auf Silicagel oder Kohle.⁹ Die besten Kat. sind $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CuO$ und besonders Cr-Metaphosphorsäure 400°, 100 at.¹⁰ Siehe auch S. 171.

Acetonitril: 1. HCN, Diazomethan, Ä.¹¹

2. 65 g KCN, 50—60 g Wasser, schütteln 0° + 3 × 40 g Dimethylsulfat. Acetonitril abdest., wieder 65 g KCN zugeben.^{12, 13} Weniger gut methylschwefelsaures K,¹³ CH_3J in Wasser oder wäss. Methanol.¹⁴

Acetylchlorid: CH_3Cl , 8 Vol. CO 700—800° über Na-Metaphosphat-Bimsstein. A: 12%.¹⁵

2. Propionsäure CH_3CH_2COOH .

1. $Zn(C_2H_5)_2$ + flüss. CO_2 150—160°,¹⁶ oder $Zn(C_2H_5)_2$, NaC_2H_5 , CO_2 .¹⁷

2. $Hg(C_2H_5)_2$, Na, CO_2 erhitzen.¹⁸

3. C_2H_5MgBr , Ä + CO_2 .⁶ Bei —20°, 1 St. CO_2 einl. A: 72%.¹⁹

4. C_2H_5J , Zn, Ä, K_2CO_3 Rohr 140—170°. ²⁰

5. Na-Alkoholat, CO 190°. ²¹

6. K-Oxalat, Na-Alkoholat erhitzen.²²

¹ Siehe auch unter „Elektrolyse“.

² Die Reaktion erfolgt auch, freilich langsamer, bei der Einwirkung von *Sonnenlicht* auf $COCl_2$ und Aethylen. LIPPMANN: Liebigs Ann. **129**, 85 (1864).

³ GEUTHER, FRÖLICH: Liebigs Ann. **202**, 294 (1880).

⁴ WANKLYN: Liebigs Ann. **111**, 234 (1859).

⁵ SCHORIGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2722 (1908).

⁶ HOUBEN, KESSELKAUL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2521 (1902).

⁷ GRIGNARD: Ann. Univ. Lyon (2), I, **6**, 26 (1901).

⁸ E. P. 317867 (1929). ⁹ A. P. 1961736—8 (1934).

¹⁰ DOLGOW, ABARENKOWA: Chem. Ztrbl. **1935 II**, 3438.

¹¹ PECHMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 857 (1895).

¹² KAUFLEDER, POMERANZ: Monatsh. Chem. **22**, 494 (1901). — WALDEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3215, 4301 (1907).

¹³ AUGER: Compt. rend. Acad. Sciences **145**, 1288 (1907).

¹⁴ HENRY: Compt. rend. Acad. Sciences **104**, 1181 (1887).

¹⁵ D. R. P. 561486 (1932).

¹⁶ SCHMITT: Journ. prakt. Chem. (2), **42**, 568 (1890).

¹⁷ WANKLYN: Liebigs Ann. **107**, 125 (1858).

¹⁸ SCHORIGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2722 (1908).

¹⁹ IWANOW: Bull. Soc. chim. France (4), **37**, 287 (1925).

²⁰ KOLBE: Liebigs Ann. **113**, 298 (1860).

²¹ FRÖLICH: Liebigs Ann. **202**, 290 (1880).

²² VAN 'T HOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 1107 (1873).

7. NaC_2H_5 , CO .¹
8. 100 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, 150 g AlCl_3 , CO 120 at 12 Stn. 40—50°. A: 50 g.²
9. 90% CO , 2% Aethylen, 8% Wasser 325°, 700 at über H_3PO_4 -Aktivkohle. A: 22%. Mit 1% wäss. NH_4Cl . A: 75%.³ Oder mit Ce-Metaphosphat, Al-Metaphosphat + 0,5—1% freier Säure.⁴
10. Acetaldehyd, Wasserstoff, dunkle el. Entl.⁵
Propionitril: 1. $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2 (\text{CN})_2$ ⁶ oder + Chlorcyan.⁷
2. $\text{KCN} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, 85proz. A 100—105°. ⁸ Oder mit Diaethylsulfat⁹ (+ Wasser)^{9, 10} dest. *β -Chlorpropionylchlorid*: COCl_2 , Toluol, AlCl_3 35° Aethylen einl. 12 Stn. stehen.¹¹

3. Buttersäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

1. Milchsäures Ca, Natronkalk erhitzen.¹²
2. Na-Aethylat, Na-Acetat + CO 205°. ¹³
3. Essigester, CaO 250—280°. ¹⁴
4. Bernsteinsäureaethylester-K, viel K-Acetat el. A: gut.^{15, 16}
5. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$, Ä —20°, 1 St. CO_2 einl. A: 77%. ¹⁷
Butyronitril: Acetonitril, Na, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$.¹⁸

4. Isobuttersäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$.

- Aethylester*: Essigester, Na, CH_3J .¹⁹
Nitril: 7,5 g ClCN , 50 g Ä rühren, + 0,1 Mol Isopropylmagnesiumbromid, Ä 12 Stn. stehen. A: 9%. ²⁰

5. Valeriansäure $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{COOH}$.

1. β -Jodpropionsäure, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, mol. Ag 150—180°. ²¹
2. Cyclobutancarbonsäure, rauch. HJ. ²²
3. Butylmagnesiumchlorid, Ä —20°, 1 St. CO_2 einl. A: 86%. ²³
Aethylester: Na-Propionat, K-Aethylsuccinat oder K-Butyrat, K-Aethylmalonat el. ²⁴
Valeronitril: 69 g NaCN , 69 ccm Wasser, 157,5 g 95proz. A, 157,5 g Butylbromid 30 Stn. Wb. A: 80%. ²⁵

¹ SCHLUBACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1913 (1919).

² HOPFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2743 (1931).

³ A. P. 1924766—7 (1933).

⁴ E. P. 320457 (1929).

⁵ BESSON, FOURNIER: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 1239 (1910).

⁶ FRANKLAND, GRAHAM: Journ. chem. Soc. London **37**, 740 (1880).

⁷ GAL: Ztschr. Chem. **1868**, 252.

⁸ ROSSI: Liebigs Ann. **159**, 79 (1871).

⁹ AUGER: Compt. rend. Acad. Sciences **145**, 1289 (1907).

¹⁰ WALDEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3216 (1907).

¹¹ PACE: Gazz. chim. Ital. **59**, 578 (1929).

¹² HOPPE-SEYLER: Ztschr. physiol. Chem. **2**, 14 (1878); **3**, 351 (1879).

¹³ GEUTHER, FRÖLICH: Liebigs Ann. **202**, 306 (1880).

¹⁴ LJUBAWIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **12**, 134 (1880).

¹⁵ Siehe Note 8 auf S. 174.

¹⁶ MILLER, HOFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2427 (1895).

¹⁷ Siehe Note 19 auf S. 174.

¹⁸ HOLTZWART: Journ. prakt. Chem. (2), **39**, 233 (1889).

¹⁹ FRANKLAND, DUPPA: Liebigs Ann. **138**, 337 (1866).

²⁰ GRIGNARD, ONO: Bull. Soc. chim. France (4), **39**, 1591 (1926).

²¹ SCHNEIDER: Ztschr. Chem. **1869**, 343.

²² KISHNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **40**, 673 (1908).

²³ Siehe Note 7 auf S. 174.

²⁴ MILLER, HOFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2439 (1895).

²⁵ ADAMS, MARVEL: Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 311 (1920).

6. *Methylaethyllessigsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

(13,4 g Mg, 50 ccm Ä, Jod, 3 g sek. Butylchlorid) + 50 ccm Ä, 43 g sek. Butylchlorid, 300 ccm Ä in 20 Min. 20 Min. stehen, 1 St. Wb. E.K., im N_2 -Strom + 100 ccm Ä — 5° $1\frac{1}{2}$ Stn. CO_2 einleiten. A: 86%. Mit sek. Butylbromid. A: 67%.¹
Methylaethylacetonitril: Propionitril, Ä, $\frac{1}{2}$ Atom Na, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$.²

7. *Isovaleriansäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$.

1. Isobutylbromid, Ä, Na + CO_2 . A: sehr gering.³

2. IsobutylMgCl, Ä + CO_2 .⁴

Aethylester: Isopropyljodid, Na-Acetessigester mit H_2SO_4 dest.⁵

Nitril: 300 g Isobutyljodid, 90 g KCN, 98 g A, 25 g Wasser 3 T Wb.⁶

8. *Pivalinsäure* $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$.

61 g Mg-Pulver, 200 ccm Ä, 5 ccm tert. Butylchlorid, Jod rühren, + in 6—8 Stn. 227 g tert. Butylchlorid, 1100 ccm Ä. Noch 15 Min. rühren. A: 70%. Mit Mg-spänen A: 63%.⁷

Nitril: 110 g Kaliummercuricyanid, 100 g tert. Butyljodid, 75 T. Talkpulver unter 5° 2—3 T stehen.⁸

9. *Capronsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{COOH}$.

1. Cyclohexanon wäss. A, belichten.⁹

2. Cyclohexanol, KOH 230° . A: gering.¹⁰

Aethylester: K-Aethylsuccinat, K-Butyrat el.¹¹

Nitril: Amylbromid(jodid), KCN, 85proz. A 105° .¹²

10. *Methylpropylelessigsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Nitril: Methylpropylcarbinjodid, KCN, A 110 — 120° .¹³

11. *Isoacpronsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

IsoamylMgBr, Ä + CO_2 . A: 55%.¹⁴

Aethylester: IsoamylMgBr, Ä + Kohlensäureester. A: 60%.¹⁵

Nitril: 1. IsoamylMgBr, Ä, Dicyan. A: 62%.¹⁶

2. Isoamylbromid(chlorid), KCN, verd. A, Wb.¹⁷

Chlorid: Isoamylen, COCl_2 , AlCl_3 .¹⁸

12. β -*Methyl- β -aethylpropionsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$.

Sek. Butyljodid, Malonester, alk. Na-Aethylat.¹⁹

¹ Org.-Synth. I, 353 (1932).

² HANRIOT, BOUVEAULT: Bull. Soc. chim. France (3), 1, 172 (1889).

³ SCHORIGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 2717 (1908).

⁴ GRIGNARD: Ann. Univ. Lyon (2), I, 6, 27 (1901). — FOURNIER: Bull. Soc. chim. France (4), 5, 924 (1909).

⁵ FRANKLAND, DUPPA: Liebigs Ann. 145, 84 (1868).

⁶ SCHMIDT, SACHTLEBEN: Liebigs Ann. 193, 92 (1878).

⁷ GILMAN, ZOELLNER: Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1583 (1931). — Org.-Synth. I, 510 (1932). ⁸ BUTLEROW: Liebigs Ann. 170, 154 (1873).

⁹ CIAMICIAN, SILBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 1072 (1908).

¹⁰ GUERBET: Compt. rend. Acad. Sciences 155, 1158 (1912).

¹¹ MILLER, HOFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 2434 (1895).

¹² BRAUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 4549 (1909). — LIEBEN, ROSSI: Liebigs Ann. 159, 75 (1871). ¹³ SAITZEW: Liebigs Ann. 193, 349 (1878).

¹⁴ GRIGNARD: Ann. Chim. (7), 24, 455 (1901).

¹⁵ TSCHITSCHIBABIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 562 (1905).

¹⁶ GRIGNARD, BELLET, COURTOT: Ann. Chim. (9), 12, 366 (1919).

¹⁷ LONGINOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 47, 1136 (1915). — Chem. Ztrbl. 1916 I, 1054. ¹⁸ PACE: Gazz. chim. Ital. 59, 878 (1929).

¹⁹ KULISCH: Monatsh. Chem. 14, 561 (1893). — BENTLEY: Journ. chem. Soc. London 67, 267 (1895).

13. Diaethyllessigsäure $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHCOOH}$.Na-Aethylat, Na-Acetat, CO 205°. ¹*Nitril*: 3-Jodpentan, KCN, 85proz. A. ²**14. Dimethylaethyllessigsäure** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.Tert. AmylMgCl, Ä, CO₂. A: 54,1%. ³*Nitril*: 2-Jod-2-methylbutan + K₂[Hg(CN)₄]. ⁴**15. Oenanthsäure** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{COOH}$.1-Methylcyclohexanon-2, wäss. A belichten. ⁵**16. Methylbutyllessigsäure** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.*Nitril*: 2-Jodhexan, KCN. ⁶**17. Isoamyllessigsäure.**1. Na-Acetat, Na-Isoamylat 180° mehrere Tage CO überleiten. ⁷2. Na-Isoamylat, Aethylacetanilid 150—170°. ⁸**18. Amylessigsäure** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.1-Methylcyclohexanon-4, wäss. A belichten. ⁹**19. Aethylpropyllessigsäure** $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_3$.*Nitril*: 3-Jodhexan, KCN. ¹⁰**20. Aethylisopropyllessigsäure** $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_3$.Na-Isovalerianat, Na-Alkoholat 160° + CO. ¹¹**21. Methylodiaethyllessigsäure** $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.*Nitril*: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CJCH}_3$, Hg(CN)₂, 2 KCN. ¹²**22. Pelargonsäure** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_7\text{COOH}$.35 g Octylchlorid, 7 g Mg(J) kochen, 2½ Stn. CO₂ einleiten. A: 0,2 g. ¹³*Nitril*: Octyljodid, KCN 180°. ¹⁴**23. Methylhexyllessigsäure** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.*Nitril*: 2-Jodoctan, KCN. ¹⁵**24. α,α,δ -Trimethylcapronsäure** $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.*Amid*: 1.1.3.3-Tetramethylcyclopentanon-2, NaNH₂. ¹⁶¹ GEUTHER, FRÖLICH: Liebigs Ann. **202**, 308 (1880).² SAITZEW: Liebigs Ann. **193**, 349 (1878).³ GILMAN, ZOELLNER: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**, 1058 (1928).⁴ WYSCHNEGRADSKY: Liebigs Ann. **174**, 56 (1874).⁵ Siehe Note 9 auf S. 176.⁶ RASETTI: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 691 (1905). — HECHT: Liebigs Ann. **209**, 313 (1881).⁷ POETSCH: Liebigs Ann. **218**, 66 (1883).⁸ NEF: Liebigs Ann. **318**, 145 (1901).⁹ CIAMICIAN, SILBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 1078 (1908).¹⁰ RASETTI: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 691 (1905). — HECHT: Liebigs Ann. **209**, 313 (1881).¹¹ GEUTHER, LOOS: Liebigs Ann. **202**, 321 (1880). — BEATTY: Amer. chem. Journ. **30**, 229 (1903).¹² SCHDANOW: Liebigs Ann. **185**, 120 (1877).¹³ SCHORIGIN, ISSAGULJANZ, GUSSENDA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1426 (1933).¹⁴ EICHLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 1888 (1879).¹⁵ FELLETTAR: Ztschr. Chem. **1868**, 665.¹⁶ HALLER, CORNUBERT: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 302 (1914).

25. Caprinsäure $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_8\text{COOH}$.NonylMgBr, Ä + CO_2 .¹Nitril: 1-Bromnonan, KCN.²**25a. Diaethylbutyllessigsäure.**Nitril: 19,4 g Diaethylacetonitril, 30 ccm Bzl, 27,4 g Butylbromid kochen + 0,2 Mol bzl. NaNH_2 -Suspension einlaufen lassen, kochen bis Ende der NH_3 -Entw. A: 78%.³**26. Isopropylisoamyllessigsäure** $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
Na-Isoamylat 180—190° + CO_2 .⁴**27. Undecylsäure** $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2]_8\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.Nitril: Dimethyloctylbromid, wäss. A, KCN. A: 90%.⁵**28. Pentadecylsäure** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{13}\text{COOH}$.Nitril: Tetradecyljodid, A, KCN 100—125°. ⁶**29. 5.7-Dimethyl-4-propyldecancarbonsäure-4** $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{COOH}$.Amid: 1.3-Dimethyl-1.4.4-tripropylcyclopentanon-5, NaNH_2 , Xylol kochen.⁷**30. Margarinsäure** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{15}\text{COOH}$.CetylMgBr(J), Ä + CO_2 .⁸Nitril: Cetyljodid, wäss. A, KCN kochen.⁹**31. Octadecancarbonsäure-1** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{17}\text{COOH}$.OctadecylMgBr, Ä + CO_2 .^{2, 10}**32. Nonadecansäure** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{18}\text{COOH}$.Nitril: Octadecyljodid, KCN. Analog *Homologe* bis *Hexakosansäurenitril*.⁴**33. α -Methylstearinsäure.**Bromstearinsäure, kl. Üb. CH_3MgJ , Ä 1 St. Wb. Analog *α -Methylpentadecylsäure*, *α -Methylmargarinsäure*.¹¹**34. 4.8.12.16-Tetramethylmargarinsäure.**0,48 g akt. Mg, 20 ccm Ä, 7,2 g Phitylbromid, 15 ccm Ä in 1 St., Wb. Bei 0° rasch CO_2 einl. A: 40%.¹²**35. Laccersäure** $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{COOH}$.Nitril: Myricyljodid, Methanol, KCN Rohr 150°. ¹³¹ ZIEGLER, OHLINGER: Liebigs Ann. **495**, 107 (1932).² BAGARD: Bull. Soc. chim. France (4), **1**, 346 (1907).³ BRAUN, SOBECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1471 (1911).⁴ BEATY: Amer. chem. Journ. **30**, 229, 233 (1903).⁵ BRAUN, KAISER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 2273 (1932).⁶ MAJIMA, NAKAMURA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 4094 (1913).⁷ HALLER, CORNUBERT: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 1742 (1914).⁸ RUTTAN: Chem. Ztrbl. **1913 I**, 2108.⁹ OSKERKO: Chem. Ztrbl. **1914 II**, 1464.¹⁰ LEVENE, TAYLOR: Journ. biol. Chemistry **59**, 905 (1924).¹¹ MORGAN, HOLMES: Journ. Soc. chem. Ind. **46**, 153 (1927).¹² KUHN, SUGINOMÉ: Helv. chim. Acta **12**, 919 (1929).¹³ GASCARD: Compt. rend. Acad. Sciences **170**, 886 (1920).

II. Olefincarbonsäuren.

Methode von GRIGNARD.

Vinyllessigsäure: Mg, Ä, CO₂ + Allylbromid (Methode BARBIER) (1).

Allylessigsäure: Tribrombutan, Mg, Ä + CO₂ (5).

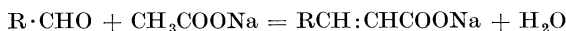
γ-Aethylidenbuttersäure: 1.3.4-Tribrompentan, Mg, Ä + CO₂ (8).

γ-Propenylbuttersäure: 1.4.5-Tribromhexan, Mg, Ä, festes CO₂ (13).

Reaktion von PERKIN.¹

Wenn auch die PERKINSche Reaktion hier nicht entfernt die Bedeutung hat, die ihr in der aromatischen Reihe² zukommt, hat sie doch, zusammen mit ihren Varianten, zur Synthese einer größeren Zahl von Olefincarbonsäuren geführt.

a) Die typische Reaktion wird durch das Schema:



wiedergegeben. Es entstehen immer α,β -ungesättigte Säuren.

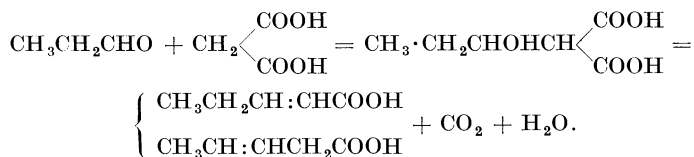
Man läßt Aldehyde auf ein Gemisch von Aldehyd, fettsaurem Salz und freier Fettsäure oder Anhydrid einwirken.

α,β-Isoheptensäure: Isovaleraldehyd, Na-Acetat, Eg (15).

α-Methyl-β-isopropylacrylsäure: Isobutyraldehyd, Na-Propionat, Propionsäure (17).

Oenanthylidenessigsäure: Oenanthol, Na-Acetat, Acetanhydrid (19).

b) Verfahren von KOMNENOS.³ Die Reaktion verläuft zwischen Aldehyden und (evtl. substituierter) Malonsäure bei Gegenwart von Eisessig (und Anhydrid), Pyridin oder Piperidin usw. Unter Entweichen von CO₂ entstehen meist nebeneinander α,β - und β,γ -ungesättigte Säuren, z. B.:



α-Crotonsäure: Acetaldehyd, Malonsäure, A, Pyridin oder Paraldehyd, Malonsäure, Eg (2).

Tiglinsäure: Paraldehyd, Methylmalonsäure, Eg, Acetanhydrid (4).

Propylidenessigsäure: Propionaldehyd, Malonsäure, Eg. Daneben

β-Aethylidenpropionsäure (6).

β-Isopropylacrylsäure: Isobutyraldehyd, Malonsäure, Eg, Acetanhydrid (10).

α,β-Isoheptensäure: Isovaleraldehyd, Malonsäure, Eg, Acetanhydrid oder Piperidin. Daneben *β,γ-Isoheptensäure* (15).

Oenanthylidenessigsäure: Oenanthol, Malonsäure, Pyridin oder Piperidin, Aethylamin oder NH₃ (19).

c) Verfahren von MASSOT.⁴ Man kondensiert Malonsäure mit Ketonen bei Gegenwart von Acetanhydrid oder NH₃.

¹ SCHNEEGANS: Liebigs Ann. **227**, 79 (1885). — KIETREIBER: Monatsh. Chem. **19**, 727 (1898). — KALNIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 2843 (1936).

² S. 1109.

³ KOMNENOS: Liebigs Ann. **218**, 145 (1883). — FITTIG, MCKENZIE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 2080 (1893). — Liebigs Ann. **283**, 82 (1894). — BRAUN: Monatsh. Chem. **17**, 213 (1896). — D. R. P. 156560 (1905).

⁴ MASSOT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 1225, 1574 (1894). — D. R. P. 162281 (1905).

β . β -Dimethylacrylsäure: Aceton, Malonsäure, Acetanhydrid. Oder mit malonsaurem Ammonium (7).

d) In ähnlicher Weise wirkt auch Brenztraubensäure auf Natriumacetat und Acetanhydrid. Es entsteht α -Crotonsäure (2).

Elektrolyse.

α -Aethylcrotonsäureester: Diaethylmalonester-K elektrolysieren (12).

Pentadecen-1-säure-15-ester: Adipinsäureester-K, undecylensaures Na, el. (24).

Weitere Bildungsweisen.

α -Crotonsäure: Acetaldehyd, Al-Aethylat (2).

Methacrylsäure: Aceton, CHCl_3 , konz. KOH (3).

β . β -Dimethylacrylsäure: Na-Isobutylat, CHJ_3 (7).

γ . δ -Isoheptensäure(Ester): Chloressigester, Na-Acetylmethylheptonon (14).

3.4.5-Trimethylhexen-2-carbonsäure-2(Ester): 2.3-Dimethylpentanon-4, α -Jodpropionsäureester, Mg (21).

Synthese durch Ringspaltung.

5-Brom- α -propylacrylsäure: α -Cyclopropylmilchsäure, rauch. HBr (9).

Nitrile.

Die Nitrile der Olefincarbonsäuren können nach drei Methoden gewonnen werden.

1. Das für Fettsäurenitrile übliche Verfahren, Einwirkung von Cyaniden auf Halogenalkyle, ist hier nicht so allgemein anwendbar, weil nur wenige ungesättigte Halogenalkyle leicht zugänglich sind und weil Halogenatomen, die an doppelt gebundenen C-Atomen haften, die Reaktionsfähigkeit abgeht.

So reagiert Vinylbromid weder mit Cyankalium noch mit Cyansilber.¹

Vinylessigsäurenitril: Allylhaloid, KCN (1).

Dodecylensäurenitril: Undecylenylbromid, KCN (22).

Isododecylensäurenitril: 2,11-Dibromundecan, KCN (23).

2. Nach dem Verfahren von MASSOT, wenn an Stelle der Malonsäure Cyanessigsäure verwendet wird.²

β -Methyl- β -aethylacrylsäurenitril: Methylaethylketon, Na-Cyanessigester, A (11).

β -Methyl- β -propylacrylsäurenitril: Methylpropylketon, Na-Cyanessigester, A (16).

β -Methyl- β -hexylacrylsäurenitril: Methylhexylketon, Na-Cyanessigester, A (20).

3. Durch Alkylierung.

Methylaethylallylessigsäurenitril entsteht aus Methylaethylbromacetnitril, Allylbromid und Cu beim Kochen in Toluol (18).

Diaethylallylacetnitril: Diaethylacetnitril, Allylchlorid, NaNH_2 (18a).³

¹ BAUMANN: Liebigs Ann. 163, 311 (1872).

² BRAUN: Monatsh. Chem. 17, 218 (1896). — STRASSMANN: Monatsh. Chem. 18, 722 (1897). — GARDNER, HAWORTH: Journ. chem. Soc. London 95, 1961 (1909).

³ S. 173.

Beschreibung der Synthesen.

1. *Vinyllessigsäure* $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{COOH}$.Mg, Ä, CO_2 einl. + allm. Allylbromid. A: 11%.¹*Nitril*: Allylchlorid (-bromid, -jodid), KCN, Wasser 110° oder sehr lange stehen.²2. α -*Crotonsäure* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CHCOOH}$.1. Acetaldehyd, Al-Aethylat.³2. Acetaldehyd, Malonsäure, A + Pyridin E.K., dann Wb. A: 55%.⁴3. Paraldehyd, Malonsäure, Eg mehrere Tage 100° .⁵4. Brenztraubensäure, Na-Acetat, Acetanhydrid erhitzen.⁶3. *Methacrylsäure* $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.Aceton, CHCl_3 , konz. KOH.⁷4. *Tiglinsäure* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.50 g Methylmalonsäure, 37 g Paraldehyd, 43 g Acetanhydrid, 25 g Eg 48 Stn. Rückfluß, 4 Stn. Sandbad. A: 19 g.⁸5. *Allylessigsäure* $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.(1.2.4-Tribrombutan, Mg, Ä) + CO_2 .⁹6. *Propylidenessigsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}:\text{CHCOOH}$.100 g Malonsäure, 100 g Propionaldehyd, 50 g Eg 50° , dann 80° .Daneben β -*Aethylidenpropionsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{COOH}$.¹⁰7. β - β -*Dimethylacrylsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCOOH}$.1. Na-Isobutylat, Jodoform.¹¹2. Malonsäure, 4 Mol Aceton + etwas über 1 Mol Acetanhydrid 100° .¹²3. 10 g Aceton, 20 g Malonsäure, 1—2 g malonsaures Ammonium 100° .¹³8. γ -*Aethylidenbuttersäure* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.(1.3.4-Tribrompentan, Mg, Ä) + CO_2 .¹⁴9. α -*Propylacrylsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(:\text{CH}_2)\text{COOH}$.*5-Bromderivat*: α -Cyclopropylmilchsäure, rauch. HBr stehen.¹⁵10. β -*Isopropylacrylsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}:\text{CHCOOH}$.150 g Isobutyraldehyd, 150 g Malonsäure, 68 g Eg, 7 g Acetanhydrid 65 Stn. 100° .¹⁶¹ HOUBEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 2897 (1903).² PINNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 2055 (1879). — RINNE, TOLLENS: Liebigs Ann. **159**, 105 (1871). — LESPIEAU: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 55 (1905). — POMERANZ: Liebigs Ann. **351**, 357 (1907).³ TISCHTSCHENKO: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **38**, 398 (1906).⁴ SCHEIBLER, MAGASCHNIK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 1814 (1915).⁵ KOMNENOS: Liebigs Ann. **218**, 149 (1883).⁶ HOMOLKA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 987 (1885).⁷ OSTROJSJATOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **28**, 54 (1906).⁸ MICHAEL, ROSS: Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3692 (1933).⁹ BRAUN, DEUTSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 3704 (1911).¹⁰ OTT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 2602 (1891). — VIEFHAUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 917 (1893). — FITTIG, MACKENZIE: Liebigs Ann. **283**, 85 (1894).¹¹ GORROW, KESSLER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **19**, 431 (1887).¹² MASSOT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 1225 (1894).¹³ D. R. P. 162281 (1905).¹⁴ BRAUN, KIRSCHBAUM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1716 (1919).¹⁵ KISHNER, KLAWIKONDOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **43**, 600 (1911).¹⁶ BRAUN, Monatsh. Chem. **17**, 213 (1896).

- 11.** *β-Methyl-β-acrylsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHCOOH}$.
Nitril: Methylaethylketon, Na-Cyanessigester, A kühlen.¹
- 12.** *α-Aethylcrotonsäure* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{C}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Aethylester: Diaethylmalonsäureester-K el.²
- 13.** *γ-Propenylbuttersäure* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH}[\text{CH}_2]_3\text{COOH}$.
 1.4.5-Tribromhexan, Mg, Ä + festes CO_2 unter CO_2 -Ä-Kühlung.³
- 14.** *γ-δ-Isoheptensäure* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.
Aethylester: Chloressigester, Na-Acetylmethylheptenon Wb.⁴
- 15.** *α.β-Isoheptensäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}:\text{CHCOOH}$.
 1. Isovaleraldehyd, Na-Acetat, Eg 180° .⁵
 2. Isovaleraldehyd, Malonsäure + Eg, Acetanhydrid oder Piperidin.
 Daneben *β.γ-Isoheptensäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2:\text{CHCH}_2\text{COOH}$.⁶
- 16.** *β-Methyl-β-propylacrylsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHCOOH}$.
Nitril: Methylpropylketon, Na-Cyanessigester, A kühlen.⁷
- 17.** *α-Methyl-β-isopropylacrylsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.
 Na-Propionat, Propionsäure, Isobutyraldehyd 30 Stn. $190\text{--}200^\circ$.⁸
- 18.** *Methylaethylallylessigsäure*.
Nitril: Methylaethylbromacetonitril, Allylbromid, Cu-Pulver, Toluol kochen.⁹
- 18a.** *Diaethylallylessigsäure*.
Nitril: 29,1 g Diaethylacetonitril, 80 ccm Bzl $70^\circ + 85$ ccm 4,25 mol. bzl. NaNH_2 -Suspension, 28,8 g Allylchlorid. Kochen. A: 90%.¹⁰
- 19.** *Oenanthyldennessigsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{CH}:\text{CHCOOH}$.
 1. Oenanthol, Na-Acetat, Acetanhydrid 30 Stn. $160\text{--}170^\circ$.¹¹
 2. 100 g Malonsäure, 100 g Oenanthol + 160 g Pyridin 35 Stn. stehen, 2 Stn. Wb.¹²
 Oder $+ \frac{1}{100}$ Mol Piperidin, Aethylamin oder NH_3 12 Stn. 100° .³ Oder 11,5 g Oenanthol, 15 g Malonsäure, 10 g Pyridin, 20 ccm Methanol Wb. A: 7 g.¹³
- 20.** *β-Methyl-β-hexylacrylsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHCOOH}$.
Nitril: Methylhexylketon, Na-Cyanessigester, A.⁴
- 21.** *3.4.5-Trimethylhexen-2-carbonsäure-2* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3):\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.
Ester: 2.3-Dimethylpentanon-4, α-Jodpropionsäureester, Mg.¹⁴

¹ GARDNER, HAWORTH: Journ. chem. Soc. London **95**, 1961 (1909).

² BRAUN, WALKER: Liebigs Ann. **274**, 58 (1893).

³ BRAUN, SOBECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1046 (1911).

⁴ BARBIER, LESER: Bull. Soc. chim. France (3), **17**, 751 (1897).

⁵ FITTIG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**, 1438 (1883).

⁶ D. R. P. 156560 (1905).

⁷ GARDNER, HAWORTH: Journ. chem. Soc. London **95**, 1963 (1909).

⁸ KIETREIBER: Monatsh. Chem. **19**, 727 (1898).

⁹ D. R. P. 412820 (1925).

¹⁰ ZIEGLER, OHLINGER: Liebigs Ann. **495**, 107 (1932).

¹¹ FITTIG, SCHNEEGANS: Liebigs Ann. **227**, 80 (1885).

¹² HARDING, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London **97**, 301 (1910).

¹³ OTT, ZIMMERMANN: Liebigs Ann. **425**, 330 (1921).

¹⁴ WILLSTÄTTER, HATT: Liebigs Ann. **418**, 159 (1919).

22. Dodecylensäure $\text{CH}_2:\text{CH}[\text{CH}_2]_4\text{COOH}$.

Nitril: 1 kg Undecylenylbromid, 310 g KCN, 300 g Wasser, 2 kg A 40 Stn. Wb.
A: 94%.¹

23. Isododecylensäure $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH}[\text{CH}_2]_3\text{COOH}$.

Nitril: 200 g 2.11-Dibromundecan, 95 g KCN, 95 g Wasser, 400 g A 40 Stn. Wb.¹

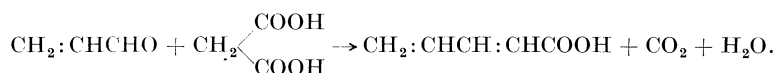
24. Pentadecen-1-säure-15.

Adipinsäuremethylester-Na, undecylensaures Na, Methanol el. Anode Pt, Kathode Fe.²

III. Diolefin-carbonsäuren.

Nach der Malonsäuremethode.³

α,β -Olefinaldehyde werden mit Malonsäure in Pyridin kondensiert.

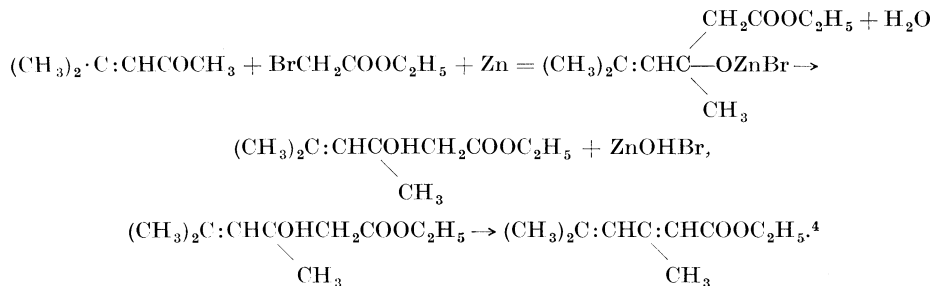


β -Vinylacrylsäure: Acrolein, Malonsäure, Pyridin (4).

Sorbinsäure: Crotonaldehyd (oder Aldol), Malonsäure, Pyridin. Ebenso γ -Bromsorbinsäure: aus α -Bromcrotonaldehyd, Malonsäure, Pyridin (6).

γ,ε -Dimethylsorbinsäure: α -Methyl- β -aethylacrolein, Malonsäure, Pyridin (12).

Aus α,β -ungesättigten Aldehyden (Ketonen) mit Zink und α -halogenierten Fettsäureestern entstehen γ,δ -ungesättigte β -Oxysäureester, denen Wasser entzogen wird:



0,5 Mol Keton, 0,5 Mol Bromessigsäuremethylester, 150 ccm Benzol, 0,5-g-Atome Zink werden unter Rückfluß zum beginnenden Sieden erhitzt, evtl. durch Abkühlen die Reaktion geregelt. Dann noch 15 Min. gekocht. Nach dem Erkalten mit Eis und verd. H_2SO_4 zersetzt, die Benzolschicht über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum destilliert. Zur Wasserabspaltung wird die Benzollösung $\frac{3}{4}$ Stn. mit KHSO_4 oder besser P_2O_5 gekocht.⁵

β -Methylsorbinsäuremethylester: Aethylidenaceton, Bromessigsäuremethylester, Zink (11a).

β,δ -Dimethylsorbinsäureester: Mesityloxyd, Bromessigester, Zink (13).

¹ CHUIT, BOELSING, HAUSSER, MALET: Helv. chim. Acta **10**, 113 (1927).

² RUZICKA, STOLL, SCHERER, SCHINZ: Helv. chim. Acta **15**, 1462 (1932).

³ DOEBNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 1136 (1902).

⁴ JAWORSKY, REFORMATSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 3633 (1902). — RUPE, LOTZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 15 (1903).

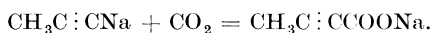
⁵ KUHN, HOFFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 655 (1932).

β-Methyloctatriensäuremethylester: Crotylidenaceton, Bromessigsäuremethylester, Zink (26).

Dehydrogeraniumsäuremethylester: Methylheptadienon, Bromessigsäuremethylester, Zink. In Benzol mit P_2O_5 kochen (27).

IV. Säuren mit dreifacher Bindung.

Aus Acetylen, Natrium oder Monoalkylacetylen natrium und Kohlendioxyd.¹



Es empfiehlt sich, etwas $NaNH_2$ und Aether zuzusetzen und unter Rühren 6 Stn. CO_2 einzuleiten.²

Propiolsäure: Acetylen-Na, CO_2 unter Druck (1).

Tetrolsäure: Allylen- (oder 1.1-Dichlorpropen-1-) Na, CO_2 . Oder Methylpropargylaether-Na, CO_2 (2).

Aethylpropiolsäure: Aethylacetylen-Na, \ddot{A} , CO_2 (3).

Propylpropiolsäure: Propylacetylen-Na, \ddot{A} , CO_2 (5).

Isopropylpropiolsäure: Isopropylacetylen-Na, \ddot{A} , CO_2 (7).

Butylpropiolsäure: Butylacetylen-Na, \ddot{A} , CO_2 (8).

Tert. Butylpropiolsäure: tert. Butylacetylen-Na, \ddot{A} , CO_2 (9).

Amylpropiolsäure: Heptin-1-Na, \ddot{A} , CO_2 (10).

Isoamylpropiolsäure: Isoamylacetylen-Na, \ddot{A} , CO_2 (11).

4.4-Dimethylpentincarbonsäure-1: 2.2-Dimethylpentin-4-Na, \ddot{A} , CO_2 (1).

Hexylpropiolsäure: Octin-1-Na, \ddot{A} , CO_2 (15).

Isoheptylpropiolsäure: 2-Methylheptin-6-Na, \ddot{A} , CO_2 (16).

Heptylpropiolsäure: Heptylacetylen-Na, \ddot{A} , CO_2 (17).

Nonylpropiolsäure: Undecin-1-Na, \ddot{A} , etwas $NaNH_2$, CO_2 (18).

Tetradecylpropiolsäure: Hexadecin-1-Na, CO_2 (19).

2-Methylhexen-2-in-4-säure: 2-Methylpenten-2-in-4-Na, \ddot{A} , CO_2 (23).

Einwirkung von CO_2 auf Acetylen-Magnesium-Haloide.

Propiolsäure: AcetylenMgBr, \ddot{A} , CO_2 (1).

Tetrolsäure: PropinylMgBr, \ddot{A} , CO_2 (2).

Aethylpropiolsäure: Butin-1-ylMgBr, \ddot{A} , CO_2 (3).

Tri-tert.-butylaethinyllessigsäure: Tri-tert.-butylaethinylmethylMgBr, \ddot{A} , CO_2 (20).

Einwirkung von Chlorkohlensäureestern auf die Acetylen-Na-Verbindungen.^{3, 4}

Hierbei entstehen die *Ester* der Alkylacetylen carbonsäuren:



Die Methode ist sehr vorteilhaft. Sie kann so variiert werden, daß man an Stelle der Acetylen-Na-Verbindungen GRIGNARDverbindungen anwendet.^{5, 6} Statt Chlorkohlensäureestern kann man auch *Diaethylcarbonat* benutzen.

¹ LAGERMARK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 853 (1879). — LAGERMARK, ELTEKOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 854 (1879). — FAWORSKY: Journ. prakt. Chem. (2), **37**, 417 (1888).

² MEUNIER, DESPARMOT: Bull. Soc. chim. France (4), **35**, 483 (1924).

³ MOUREU, DELANGE: Compt. rend. Acad. Sciences **136**, 552 (1903).

⁴ MOUREU, DELANGE: Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 651 (1903).

⁵ JOZITSCH, LEBEDEV: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 1495 (1910).

⁶ DUPONT: Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 1523 (1909).

Tetrolsäureester: $\text{CH}_3\text{C}:\text{CMgBr}$, Ä und Diaethylcarbonat oder Chlorkohlensäureester (2).

Aethylpropioisäureester: ButinylMgBr, Ä, Chlorkohlensäureester (3).

Propylpropioisäureester: Propylacetylen-Na, Chlorkohlensäureester (5).

Isopropylpropioisäureester: Isopropylacetylen-Na, Ä, Chlorameisensäureester (7).

Butylpropioisäureester: Butylacetylen-Na, Ä, Chlorkohlensäureester (8).

Tert. Butylpropioisäureester: tert. Butylacetylen-Na, Ä, Chlorkohlensäureester (9).

Amylpropioisäureester: Heptin-1-Na, Ä, Chlorkohlensäureester (10).

Isoamylpropioisäureester: Isoamylacetylen-Na, Ä, Chlorkohlensäureester (11).

Hexylpropioisäureester: Octin-1-Na, Ä, Chlorkohlensäureester (15).

Isohexylpropioisäureester: 2-Methylheptin-6-Na, Ä, Chlorkohlensäureester (16).

Heptylpropioisäureester: Heptylenacetylen-Na, Ä, Chlorkohlensäureester (17).

Nonylpropioisäureester: Undecin-1-Na, Ä, Chlorkohlensäureester (18).

Nitrile.

Aus Acetylenmagnesiumverbindungen und *Chlorcyan*.

Amylpropioisäurenitril: $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{C}:\text{MgBr}$, Ä, Chloreyan (10).

Chloride.¹

Durch Einwirkung von *Phosgen* auf Alkylacetylen-Na.

Tert. Butylpropioisäurechlorid: COCl_2 in Ä, tert. Butylacetylen-Na (9).

Alle vorstehend beschriebenen Methoden führen nur zu Säuren, deren 3fache Bindung der Carboxylgruppe benachbart ist (Propioisäurereihe).

Von Säuren, welche die 3fache Bindung weiter entfernt von der Carboxylgruppe tragen, ist bisher eine einzige synthetisiert worden.

Behenolsäure (Methylester): Decinen-Na, Bromdodecansäuremethylester, Xylol kochen (21).

V. Noch stärker ungesättigte Säuren.

Bromhexen-5-in-1-carbonsäure-1: Bromhexenin, $\text{C}_2\text{H}_3\text{MgBr}$, Ä mit CO_2 (22).

2-Methylhexen-2-in-4-säure: 2-Methylpenten-2-in-4-Na, Ä, CO_2 (23).

2-Methylocten-2-in-6-säure-8: $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}:\text{C-Na}$, Ä mit CO_2 oder Chlorkohlensäureester (Ester) (24).

Citrylidenessigsäureester: Citral, Malonsäuremonoester, Pyridin (25); *Nitril*: Citral, Cyanessigsäure, Pyridin (25).

Beschreibung der Synthesen.

1. *Propioisäure* $\text{CH}:\text{CCOOH}$.

1. Mononatriumacetylen, CO_2 50—60 at.²
2. AcetylenMgBr, Ä, CO_2 , E. K.³

2. *Tetrolsäure* $\text{CH}_3\text{C}:\text{CCOOH}$.

1. 1.1-Dichlorpropen-1, Na + CO_2 .⁴
2. Allylen-Na, CO_2 .⁵

¹ IVITZKY: Bull. Soc. chim. France (4), **35**, 358 (1924).

² SKOSANEWSKI: Chem. Ztrbl. **1904 II**, 1025. — TCHOUFAKI: Chem. Ztrbl. **1937 II**, 2982.

³ ODDO: Gazz. chim. Ital. **38 I**, 630 (1908).

⁴ PINNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 1081 (1881).

⁵ LAGERMARK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 853 (1879).

3. PropinylMgBr, \ddot{A} + CO₂.¹

4. Methylpropargylaether-Na + CO₂.²

Aethylester: CH₃C:CMgBr, \ddot{A} + Diaethylcarbonat oder Chlorameisensäureester.³

3. *Aethylpropiolsäure* CH₃CH₂C:CCOOH.

1. Aethylacetylen-Na, \ddot{A} + CO₂.⁴

2. Butin-1-ylMgBr, \ddot{A} + CO₂.⁵

Aethylester: Butin-1-ylMgBr, \ddot{A} , Chlorkohlensäureester.⁵

3a. *Octatrien-2.4.6-säure* CH₃[CH:CH]₃COOH.

Aus Sorbinaldehyd, Malonsäure und Pyridin nach der Methode von DOEBNER,⁶ analog *Decatetraen-2.4.6.8-säure* CH₃[CH:CH]₄COOH aus Octatrienal.⁷

4. β -*Vinylacrylsäure* CH₂:CHCH:CHCOOH.

50 g Acrolein, \ddot{A} , 250 g Malonsäure, 200 g Pyridin kühlen, dann 4 Stn. Wb.⁸

5. *Propylpropiolsäure* CH₃CH₂CH₂C:CCOOH.

Propylacetylen-Na, \ddot{A} + CO₂.⁹

Methyl(Aethyl)ester: Propylacetylen, \ddot{A} , Chlorameisensäureester.¹⁰

6. *Sorbinsäure* CH₃CH:CHCH:CHCOOH.

1. 40 g Crotonaldehyd, 60 g Malonsäure, 60 g Pyridin 3 Stn. Wb.¹¹

2. Aldol, Malonsäure, Pyridin Wb.¹²

γ -*Bromderivat*: α -Bromcrotonaldehyd, Malonsäure, Pyridin 70—80°.¹³

7. *Isopropylpropiolsäure* (CH₃)₂CHCHC:CCOOH.

Isopropylacetylen-Na, \ddot{A} + CO₂.¹⁰

Methyl(Aethyl)ester: Isopropylacetylen-Na, \ddot{A} , Chlorameisensäureester.¹⁰

8. *Butylpropiolsäure* CH₃[CH₂]₃C:CCOOH.

Butylacetylen-Na, \ddot{A} + CO₂.^{9, 10, 14}

Methyl(Aethyl)ester: Butylacetylen-Na, \ddot{A} , Chlorameisensäureester.¹⁰

9. *Tert. Butylpropiolsäure* (CH₃)₃CC:CCOOH.

Tert. Butylacetylen-Na, \ddot{A} + CO₂.¹⁰

Methyl(Aethyl)ester: tert. Butylacetylen-Na, \ddot{A} + Chlorameisensäureester.¹⁰

Chlorid: 25 g COCl₂, \ddot{A} 0° + allm. 26 g tert. Butylacetylen-Na, rühren.¹⁵

10. *Amylpropiolsäure* CH₃[CH₂]₄C:CCOOH.

Heptin-1-Na, \ddot{A} + CO₂.^{10, 16}

Methyl(Aethyl)ester: Heptin-1-Na, \ddot{A} , Chlorameisensäureester.¹⁰

Nitril: CH₃[CH₂]₄C:CMgBr, \ddot{A} , Chloreyan.¹⁷

¹ JOZITSCH: Bull. Soc. chim. France (3), **32**, 552 (1904).

² LESPIEAU: Ann. Chim. (7), **11**, 278 (1897).

³ JOZITSCH, LEBEDEV: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 1495 (1910).

⁴ FAWORSKI, JOZITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **29**, 94 (1897).

⁵ DUPONT: Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 1523 (1909).

⁶ DOEBNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 2140 (1900).

⁷ KUHN, HOFFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2164 (1930).

⁸ DÖBNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 1137 (1902).

⁹ FAWORSKI: Journ. prakt. Chem. (2), **37**, 420 (1888).

¹⁰ MOUREU, DELANGE: Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 651 (1903).

¹¹ DOEBNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 2140 (1900).

¹² RIEDEL: Liebigs Ann. **361**, 90 (1908).

¹³ VIGUIER: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 1432 (1910).

¹⁴ D. R. P. 158 252 (1905). ¹⁵ IVITZKY: Bull. Soc. chim. France (4), **35**, 358 (1924).

¹⁶ D. R. P. 132 802 (1902).

¹⁷ GRIGNARD, COURTOT: Bull. Soc. chim. France (4), **17**, 230 (1915).

- 11. Isoamylpropiolsäure** $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}:\text{CCOOH}$.
 Isoamylacetylen-Na, $\ddot{\text{A}}$ + CO_2 .^{1, 2}
Methyl(Aethyl)ester: Isoamylacetylen-Na, $\ddot{\text{A}}$, Chlorameisensäureester.^{1, 2}
- 11a. β -Methylsorbinsäure** $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CHC}(\text{CH}_3):\text{CHCOOH}$.
Methylester: 42 g Aethylidenaceton, 76 g Bromessigsäuremethylester, 33 g Zink, Benzol-Lösung mit P_2O_5 oder KHSO_4 kochen. A: 57%.³
- 12. γ . ϵ -Dimethylsorbinsäure** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}:\text{CHCOOH}$.
 30 g α -Methyl- β -aethylacrolein, 90 g Malonsäure, 50 g Pyridin.⁴
- 13. β . δ -Dimethylsorbinsäure** $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHC}(\text{CH}_3):\text{CHCOOH}$.
Aethylester: 20 g Mesityloxyd, 36 g Bromessigester 150° + 13 g Zink, mehrere Stunden Wb.⁵
- 14. 4.4-Dimethylpentincarbonsäure-1** $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}:\text{CCOOH}$.
 2.2-Dimethylpentin-4-Na, $\ddot{\text{A}}$ + CO_2 .⁶
- 15. Hexylpropiolsäure** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{C}:\text{CCOOH}$.
 Octin-1-Na, $\ddot{\text{A}}$ + CO_2 .^{1, 7}
Methyl(Aethyl)ester: Octin-1-Na, $\ddot{\text{A}}$ + Chlorameisensäureester.^{1, 7}
- 16. Isohexylpropiolsäure** $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}:\text{CCOOH}$.
 2-Methylheptin-6-Na, $\ddot{\text{A}}$ + CO_2 .^{1, 2}
Methyl(Aethyl)ester: 2-Methylheptin-6-Na, $\ddot{\text{A}}$, Chlorameisensäureester.^{1, 7}
- 17. Heptylpropiolsäure** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_6\text{C}:\text{CCOOH}$.
 Heptylacetylen-Na, $\ddot{\text{A}}$, CO_2 .^{1, 2}
Methyl(Aethyl)ester: Heptylenacetylen-Na, $\ddot{\text{A}}$, Chlorameisensäureester.^{1, 2}
- 18. Nonylpropiolsäure** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_8\text{C}:\text{CCOOH}$.
 Undecin-1-Na, $\ddot{\text{A}}$ + *etwas* NaNH_2 rühren, 6 Stn. CO_2 einleiten.⁸
Methylester: Undecin-1-Na, $\ddot{\text{A}}$, Chlorkohlensäuremethylester.^{9, 10}
- 19. Tetradecylpropiolsäure** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{13}\text{C}:\text{CCOOH}$.
 Hexadecin-1-Na, CO_2 130° .¹¹
- 20. Tri-tert.-butylaethinyllessigsäure.**
 1,52 g Tri-tert.-butylaethinylbrommethan, 0,26 g Mg, 0,09 g Jod, 10 ccm $\ddot{\text{A}}$, rühren, 7 Stn. CO_2 einleiten.¹²
- 21. Behenolsäure** $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}:\text{C}[\text{CH}_2]_{11}\text{COOH}$.
Methylester: 0,25 g Na in Wasserstoff + allm. 3 g Decinen, Wb. + 3,4 g Bromdodecansäuremethylester, Xylol 8 Stn. 160° .¹³

¹ Siehe Note 10 auf S. 186.² Siehe Note 14 auf S. 186.³ KUHN, HOFFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 655 (1932). — Siehe auch BURTON, INGOLD: Journ. chem. Soc. London **1929**, 2022.⁴ DOEBNER, WEISSENHORN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 1144 (1902).⁵ RUPE, LUTZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 15 (1903).⁶ FAWORSKI, OPEL: Chem. Ztrbl. **1923 III**, 668. ⁷ Siehe Note 16 auf S. 186.⁸ MEUNIER, DESPARMOT: Bull. Soc. chim. France (4), **35**, 483 (1924).⁹ MOUREU, DELANGE: Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 660 (1903).¹⁰ D. R. P. 158 252 (1905).¹¹ KRAFFT, HEIZMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3588 (1900).¹² SALZBERG, MARVEL: Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 1740 (1928).¹³ BHATTACHARYA, SALTLORE, SIMONSEN: Journ. chem. Soc. London **1928**, 2680.

22. *Hexen-5-in-1-carbonsäure-1* $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}:\text{CCOOH}$.
Bromderivat: Bromhexenin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, $\text{Ä} + \text{CO}_2$.¹

23. *2-Methylhexen-2-in-4-säure* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHC}:\text{CCOOH}$.
2-Methylpenten-2-in-4-Na, Ä , CO_2 .²

24. *2-Methylocten-2-in-6-säure-8* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}:\text{CCOOH}$.
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}:\text{C-Na}$, $\text{Ä} + \text{CO}_2$.^{2, 3}
Methyl(Aethyl)ester: mit Chlorameisensäureester.^{2, 3}

25. *Citrylidenessigsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHCH}:\text{CHCOOH}$.
Methyl(Aethyl)ester: 1. Citral, Malonsäuremonoester, Pyridin 95—100°. ^{4, 5}
Nitril: 100 g Citral, 65 g Cyanessigsäure, 52 g Pyridin 100—105°. ⁴

26. β -*Methyloctatriensäure* $\text{CH}_3[\text{CH}:\text{CH}]_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHCOOH}$.
Methylester: 55 g Crotylidenacetone, Bromessigsäuremethylester, Benzol, Zink.
 Mit P_2O_5 $\frac{3}{4}$ Stn. kochen. ⁶ A: 50%.

27. *Dehydrogeraniumsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}:\text{CHC}(\text{CH}_3):\text{CHCOOH}$.
Methylester: 21 g Methylheptadienon, 25 g Bromessigsäuremethylester, 11 g Zink
 kochen. Mit 7 g P_2O_5 , 20 ccm Benzol $\frac{3}{4}$ Stn. Wb. Dest. im Vakuum. ⁶

VI. Dicarbonsäuren.

Zunächst seien einige Synthesen besprochen, die nur für das erste Glied der Reihe, die *Oxalsäure*, Geltung haben. Diese Säure entsteht:

1. Wenn geschmolzenes Na (K) mit CO_2 bei 360° zerstäubt wird.
2. Aus Kaliumhydrid und CO_2 bei 80°.
3. Aus Formiaten, am besten unter Zusatz von wenig Ätzalkalien, Carbonat, Oxalat oder Al, in Luft und im H_2 -Strom, evtl. im Vakuum bei mindestens 280°. ⁷
4. Aus Azodicarbonsäuredimethylester mit starker HNO_3 .
5. Aus Ameisensäure, Salpetersäure (1).
 Synthese von *Dicyan* (1).

Die Homologen der Oxalsäure zerfallen in zwei Gruppen: Einerseits die β -Dicarbonsäuren (Malonsäuregruppe), andererseits die übrigen Dicarbonsäuren (γ -, δ - usw. Dicarbonsäuren).

A. Malonsäuregruppe.

Die Malonsäure und ihre Homologen sind in freier Form nicht durch direkte Synthese erhältlich, sondern bestenfalls als Estersäuren, meist nur als neutrale Ester, Mono- oder Dinitrile, Nitrilester oder Amidnitrile.

Alkylierung der Malonsäureester.

Für derartige Synthesen kann man die Metallverbindungen der Malonester benutzen, doch ist es nicht notwendig, diese zu isolieren. ⁸ Man geht vielmehr

¹ JOZITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **35**, 1270 (1903). — LESPIEAU: Ann. Chim. (8), **27**, 151 (1912).

² Siehe Note 9 auf S. 187. ³ Siehe Note 10 auf S. 187.

⁴ VERLEY: Bull. Soc. chim. France (3), **21**, 413 (1899).

⁵ D. R. P. 153 575 (1904).

⁶ KUHN, HOFFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 656 (1932).

⁷ Siehe dazu noch D. R. P. 111 078 (1900), 161 512 (1905), 144 150 (1903), 204 895 (1909).

⁸ CONRAD: Liebigs Ann. **204**, 130 (1880). — CONRAD, BRÜCKNER: Ztschr. physikal. Chem. **7**, 285 (1891). — SCHEY: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **16**, 357 (1897). — MICHAEL: Journ. prakt. Chem. (2), **72**, 537 (1905).

zumeist so vor, daß man den Malonester mit einer 10proz. alkoholischen Na-Alkoholatlösung — je nachdem man mono- oder dialkylierte Derivate erzeugen will ein bzw. zwei Äquivalente — versetzt und mit der berechneten Menge *Halogenalkyl* bis zur Neutralität erwärmt.

An Stelle von Halogenalkyl können auch *Dialkylsulfat*,¹ *Alkylnitrat*¹ oder *Toluolsulfosäureester*² verwendet werden.

Statt Na-Alkoholat wird auch gelegentlich festes *KOH* oder *NaOH*,³ *Magnesiumalkoholat*^{4, 5} oder trockenes *Silberoxyd*⁶ benutzt, statt in Alkohol in *Aether* oder ohne Lösungsmittel gearbeitet. Gelegentlich wurde auch so vorgegangen, daß man auf malonsaures Silber Halogenalkyl einwirken ließ. Die Ausbeuten sind aber in diesem Falle sehr gering⁷ (2).

Methode von LUND.⁵

Jodparaffine und alle Halogenverbindungen mit der Gruppe —C—C—X reagieren mit der Verbindung $C_2H_5OMgCH(COOC_2H_5)_2$, die aus Mg, A und Malonester resultiert, unter Bildung von *Dialkylmalonestern*. Die Ausbeuten sind ausgezeichnet (bis 90%).

Magnesiummalonester ist in den meisten nicht polaren Lösungsmitteln (*Aether*, *Benzol*, Halogenkohlenwasserstoffen usw.) sehr leicht löslich, schwerer in kaltem Alkohol. Seine Löslichkeit in *Aether* ermöglicht, Synthesen, die bisher mit Suspensionen von Na-Malonester in *Aether* oder *Benzol* ausgeführt werden mußten, in homogener Phase durchzuführen, wodurch die Ausbeuten wesentlich erhöht werden.

Zur Darstellung des Magnesiummalonesters muß das *Metall aktiviert* werden, was mit Jod oder besser mit *Tetrachlorkohlenstoff*, aber auch mit Chloroform oder Acetylentetrachlorid gemacht wird. Der Alkohol soll möglichst wasserfrei sein (nicht unter 99,5%). Auf 30 ccm A nimmt man 1 ccm CCl_4 .

Methylmalonester: Nach allen angeführten Methoden (2).

Aethylmalonester: auch in Ä oder mit trockenem *KOH* oder *AgO* oder mit Mg-Aethylat (7). Analog mit Na-Alkoholat *Dimethylmalonester* (8), *Propylmalonester* (11), *Methylaethylmalonester* (15), *Isopropylmalonester* (17), *Butylmalonester* (20), *Methylpropylmalonester* (25), *sek. Butylmalonester* (27), *Isobutylmalonester* (31), *Diaethylmalonester* (34), *Methylisopropylmalonester* (35), *Isoamylmalonester* (40), *Methylbutylmalonester* (41), *Aethylpropylmalonester* (45), *sek. Amylmalonester* (47), *Methylisobutylmalonester* (50), *tert. Amylmalonester* (51), *Hexylmalonester* (56), *Aethylbutylmalonester* (61), *Dipropylmalonester* (63), *sek. Heptylmalonester* (71), (ϵ -*Methylhexyl*)malonester (72), *Propylisobutylmalonester* (74), *Aethylhexylmalonester* (83), (ζ -*Methylheptyl*)malonester (84), *Dibutylmalonester* (86), *Butylisobutylmalonester* (87), *Isopropylisoamylmalonester* (91), *Diisobutylmalonester* (92), *Isobutylisoamylmalonester* (94), (γ -*Methyloctyl*)malonester (95), *Diisoamylmalonester* (99), (β -*Butylhexyl*)malonester (100), *Undecylmalonester* (102), *Tetradecylmalonester* (105), *Cetylmalonester* (108), *Diocetylmalon-*

¹ NEF: *Liebigs Ann.* **309**, 177, 188 (1899).

² PEACOCK, THA: *Journ. chem. Soc. London* **1928**, 2304.

³ MICHAEL: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **38**, 2087 (1905). — *Journ. prakt. Chem.* (2), **72**, 538 (1905). — BISCHOFF: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **40**, 3135 (1907).

⁴ MEUNIER: *Bull. Soc. chim. France* (3), **29**, 1175 (1903).

⁵ LUND, HANSEN, VOIGT, DRAW: *Kong. Danske Vidensk. Selskabs, mat., fisiske., bzw. biol., Medd.* **12**, 9 (1933). — *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **67**, 935 (1934).

⁶ LANDER: *Journ. chem. Soc. London* **77**, 743 (1900); **83**, 415 (1903).

⁷ HERZIG, WENZEL, BATSCHA: *Monatsh. Chem.* **24**, 115 (1903).

ester (109), Octadecylmalonester (110), Dokosylmalonester (115), Octylcetylmalonester (116), Dicetylmalonester (118).

Halogenalkylmalonester: Zu 1 Atom Na-Pulver unter Benzol werden 2 Mol Alkylmalonester unter Rühren gebracht, gekühlt, dann bei 20° gerührt, bis das Na gelöst ist. Unter Kühlen werden 2 Mol Aethylenbromid eingetropft, langsam auf 70° gebracht, 10 Stn. auf 70—75° erhitzt. Mit Trimethylenbromid wird erst bei 0°, dann 20°, zuletzt 5 Stn. bei 70—75° digeriert.¹

Auch andere Methoden zur Darstellung von Alkylmalonestern sind angegeben worden, haben aber keine praktische Bedeutung:

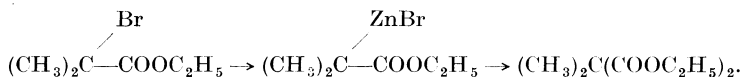
Alkylzinkjodide.

Aethylmalonester: Malonester, C₂H₅ZnJ, C₂H₅J (7).

Diaethylmalonester: Malonester, C₂H₅ZnJ (34).

Propylmalonester: Malonester, PropylZnJ (11).

Es gelingt, wenn auch nicht glatt, Carboxaethyl gegen Brom, bei der Anwendung von Zink und Kohlensäureester, auszutauschen (*Dimethylmalonester*):²

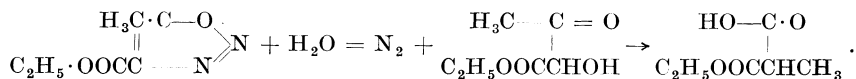


Methode von GRIGNARD.

Versuche, PropionsäureesterMgBr mit CO₂ oder Chlorkohlensäureester umzusetzen, verliefen resultatlos.³ Dagegen erhält man *sek. Amylmalonester* aus Aethoxymethylenmalonester mit C₂H₅MgBr, Ä (47).

Monoaethylester alkylierter Malonsäuren⁴

entstehen unter Alkylwanderung bei der Zersetzung von Diazoessigestern, z. B.:



Methylmalonsäuremonoethylester: Diazoessigester, Wasser kochen (4).

Aethylmalonsäuremonoethylester: Propionyldiazoessigester im Vakuum 250° (7).

Mononitrile der Malonsäuren und Nitrilester.

1. Aus *α-Halogenfettsäuren* oder ihren Estern mit Cyanmetall entstehen Halbnitrile der Malonsäuren bzw. deren Ester.

Man verwendet für die Einführung des Cyanrestes KCN, NaCN, K₂Hg(CN)₄ und arbeitet in wässriger oder alkoholischer Lösung.

Cyanessigsäure: Chloressigsäure, Wasser, Na₂CO₃, NaCN (2).

Cyanessigester: Chloressigester, KCN, Methanol (2).

Cyanpropionsäureester: *α*-Brompropionsäureester, KCN, A (4).

Cyanbuttersäureester: *α*-Brombuttersäureester, K₂Hg(CN)₄, A (7).

Cyanacpronsäureester: *α*-Bromcapronsäureester, KCN, verd. A (20).

Cyanoenanthsäureester: *α*-Bromoenanthsäureester, KCN, verd. A (38).

Cyanpalmitinsäureester: *α*-Brompalmitinsäureester, KCN, verd. A (105).

¹ SKINNER: Journ. Amer. chem. Soc. 59, 322 (1937).

² SHDANOWITSCH: Chem. Ztrbl. 1909 I, 519.

³ MEYER, BOCK: Liebigs Ann. 347, 95 (1906).

⁴ WOLFF: Liebigs Ann. 325, 144 (1902). — STAUDINGER, HIRZEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 49, 2526 (1916).

- Cyanstearinsäureester*: α -Bromstearinsäureester, KCN, verd. A (108).
Cyanarachinsäureester: α -Bromarachinsäureester, KCN, verd. A (110).
Cyanbehensäure: α -Brombehensäure, KCN, A (113).

2. Alkylierung von Cyanfettsäureestern.

Erfolgt ebenso wie die Alkylierung der Malonester mit Na-Cyanfettsäureester und Halogenalkyl in Aether oder Alkohol oder mit Cyanessigester und Na-Alkoholat.¹

- Methylcyanessigester*: Na-Cyanessigester, Ä, CH₃J (4).
Aethylcyanessigester: Na-Cyanessigester, C₂H₅J (7).
Dimethylcyanessigester, Na-Cyanessigester, Ä, CH₃J (8).
Propylcyanessigester: Na-Cyanessigester, A, Propyljodid(bromid) (11).
Isopropylcyanessigester: Na-Cyanessigester, A, Isopropylbromid (17).
Butylcyanessigester: Cyanessigester, alk. Na-Aethylat, Butyljodid (20).
Methylpropylcyanessigester: analog (25).
Isobutylcyanessigester: Na-Cyanessigester, Isobutyljodid, Ä (31).
Diaethylcyanessigsäuremethylester: Cyanessigester, methylalk. Na-Methylat, C₂H₅J (34).
 α -Methylbutylcyanessigester: Cyanessigester, Na-Aethylatlösung, 2-Brompentan (39).
Isoamylcyanessigester: Na-Cyanessigester, Isoamylbromid, Ä (40).
Tert. Amyl cyanessigester: Isopropylcyanessigester, alk. Na-Aethylat, C₂H₅J oder α -Cyanbuttersäureester, Isopropyljodid, alk. Na-Aethylat (51).
Dipropylcyanessigester: Cyanessigester, alk. Na-Aethylat, Propyljodid (63).
Propylisopropylcyanessigester: Isopropylcyanessigester, alk. Na-Aethylat, Propylbromid (67).
Diisopropylcyanessigester: Na-Cyanessigester, Isopropyljodid (68).
Heptylcyanessigsäureester: analog (70).
Octylcyanessigester: analog (70).
Undecylcyanessigester: Cyanessigester, Undecyljodid, K₂CO₃, Vakuum 150° (102).
Cetyl cyanessigester: Cyanessigester, Hexadecylmalonsäure, K₂CO₃, Vakuum 170—180° (108).

Die beiden letzten Synthesen nach der Methode von ROBINSON.¹

3. Einwirkung von Chlorkohlensäureester.

- Methylcyanessigester*: Propionitril, Na, Chlorkohlensäureester (4).

Amidnitrile²

entstehen:

1. Bei der Kondensation von Cyanessigester mit Aldehyden und wässrigem NH₃ (0,90).

Butylmalonsäureamidnitril: Butyraldehyd, Cyanessigester, wäss. NH₃ (20).

Isoamylmalonsäureamidnitril: Isovaleraldehyd, Cyanessigester, NH₃ (40).

Isobutylmalonsäureamidnitril: analog (31).

2. Durch Alkylieren von Cyanessigsäureamid.

Methylaethylmalonsäureamidnitril: Aethylcyanacetamid, Na-Alkoholat, CH₃J (15).

¹ Höhere Monoalkylmalonsäuren: 1 Mol Alkyljodid über 2 Mol Cyanessigester, 1,5 Mol K₂CO₃ im Vakuum kochen. Verseifen mit 20proz. NaOH auf dem Wb. ROBINSON: Journ. chem. Soc. London **125**, 227 (1924).

² PICCININI: Chem. Ztrbl. **1904 I**, 878. — GUARESCHI: Chem. Ztrbl. **1902 II**, 700.

Dinitrile.

Durch Alkylieren von Malonitrilnatrium oder -silber.

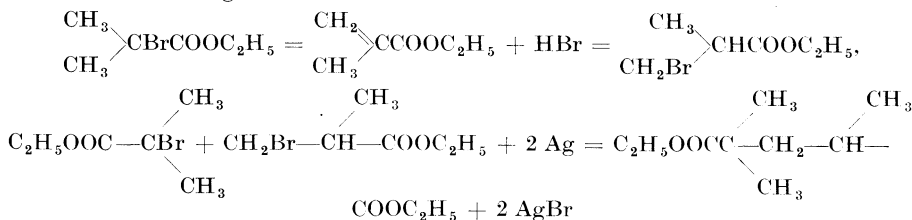
Dimethylmalonitril: Malonitril-Na₂(Ag₂), 2 CH₃J (8).

Diaethylmalonitril: Malonitril-Na₂(Ag₂), 2 C₂H₅J (34).

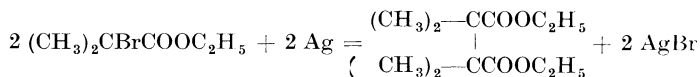
B. γ -Dicarbonsäuren (Bernsteinsäurereihe).¹

Einwirkung von Silber auf Halogenfettsäuren (Ester).¹

Man arbeitet mit ganz fein verteiltem Silber und erhitzt im Einschlußrohr oder kocht in Petroläther oder Benzollösung. Auch Sonnenlicht kann die Umsetzung bewirken.² An Stelle von Silber kann *Quecksilber*,³ *Magnesium*,⁴ *Kupfer*⁵ oder *Chrom*⁶ treten. Die Reaktion kann Komplikationen erleiden. So entsteht nach den Gleichungen:



neben dem zu erwartenden Tetramethylbernsteinsäureester:



der Ester der isomeren *Trimethylglutarsäure*.⁷

Bernsteinsäure: Bromessigsäure, Ag-Staub (3); *Ester*: mit Hg, Mg oder Cr (3).

α,α' -*Dimethylbernsteinsäure*: α -Brompropionsäure, Ag, Bzl (16); *Ester*: Jodpropionsäureester, A, Hg im Sonnenlicht (16).

α,α' -*Diaethylbernsteinsäure*, *Ester*: α -Brombuttersäureester, Ag (46); *Tetra-chlorderivat*: Trichloressigester, Cu (46).

Tetramethylbernsteinsäure, *Ester*: α -Bromisobuttersäureester, Ag (52).

α,α' -*Diisopropylbernsteinsäure*, *Ester*: α -Bromisovaleriansäureester, Ag (78).

α,α' -*Didecylbernsteinsäure*, *Ester*: α -Bromlaurinsäureester, Ag (114).

α,α' -*Ditetradecylbernsteinsäure*: α -Brom(Jod)palmitinsäure, Heptan, Ag (117).

Verknüpfung von Fettsäuren durch Oxydation.

Bernsteinsäure: Essigsäure, K-Persulfat (3).

Aus Azofettsäurederivaten.⁸

Tetramethylbernsteinsäure: Azoisobuttersäures K 100° oder Azoisobuttersäurenitril, H₂SO₄; *Ester*: Azoisobuttersäureester erhitzen (52).

Tetraethylbernsteinsäure, *Dinitril*: Azoethylbuttersäurenitril, Toluol kochen (97).

¹ WISLIGENUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **2**, 720 (1869). — HELL, WITTEKIND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**, 319 (1874). — HELL, MAYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 48 (1889). — HELL, ROTHBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 60 (1889). — AUWERS: Liebigs Ann. **292**, 162 (1896). ² SERNOW: Bull. Soc. chim. France (3), **27**, 15 (1902).

³ VANDEVELDE: Chem. Ztrbl. **1898 I**, 438.

⁴ SPENCER, CREWDSON: Journ. chem. Soc. London **93**, 1826 (1908).

⁵ DOUGHTY, FREEMAN: Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 638 (1922).

⁶ CHAKRABARTY, DUTT: Indian chem. Soc. **5**, 513 (1928).

⁷ AUWERS, V. MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 2013 (1889).

⁸ Siehe auch unter „Oxalsäure“.

Durch Elektrolyse.¹

Bei der Elektrolyse von (Alkyl)malonsäureester-K(Na) entstehen (sym. Dialkyl)bernsteinsäureester:



Bernsteinsäureester: Malonester-K, Wasser el. (3).

α,α'-Dimethylbernsteinsäureester: Methylmalonester-K, Wasser el. (16).

α,α'-Diaethylbernsteinsäureester: Aethylmalonester-K, Wasser el. (46).

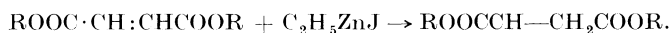
Tetramethylbernsteinsäureester: Dimethylmalonester-K, Wasser el. (52).

Tetraethylbernsteinsäureester: Diaethylmalonester-Na, Wasser el. (97).

Tetrapropylbernsteinsäureester: Dipropylmalonester-K, Wasser el. (103).

Mit Alkyljodid und Zink²

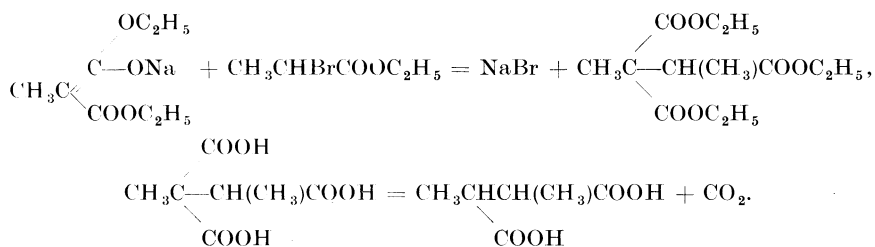
geben α,β-ungesättigte Dicarbonsäureester Alkylbernsteinsäureester (neben größeren Mengen anderer Produkte):



Aethylbernsteinsäureester: Fumarsäureester, C₂H₅J, Zn (13).

Sym. Methyloethylbernsteinsäureester: Citraconsäureester, C₂H₅, Zn (28).

Öfters werden auch Acetessigester- oder Malonsäuresynthesen unter Anwendung α-halogen-substituierter Fettsäureester durchgeführt,³ die auf *indirektem* Wege zu Homologen der Bernsteinsäure führen, etwa nach dem Schema:



α,α'-Dimethyl-α'-aethylbernsteinsäure: Na-Aethylmalonester, α-Bromisobuttersäureester, Xylol 40°: mit alk. KOH verseifen (48).

Tetramethylbernsteinsäureester: Na-Acetessigester, α-Bromisobuttersäureester (52).

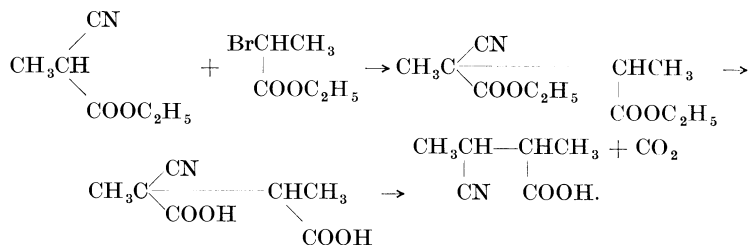
Eine Modifikation dieser Methode⁴ besteht in der Einwirkung von α-Halogenfettsäureestern auf α-Cyanfettsäureester vom Typus des Cyanessigesters:

¹ CRUMBROWN, WALKER: Liebigs Ann. 274, 41 (1893).

² MICHAEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 29, 1791 (1896).

³ CONRAD: Liebigs Ann. 188, 226 (1877). — HARDTMUTH: Liebigs Ann. 192, 142 (1878). — HUGGENBERG: Liebigs Ann. 192, 146 (1878). — WALTZ: Liebigs Ann. 214, 58 (1882). — ROSER: Liebigs Ann. 220, 273 (1883). — BISCHOFF, RACH: Liebigs Ann. 234, 54 (1886). — POLKS: Liebigs Ann. 242, 113 (1887). — BARNSTEIN: Liebigs Ann. 242, 126 (1887). — SCHLEICHER: Liebigs Ann. 267, 121 (1892).

⁴ ZELINSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. 21, 3160, 3398 (1888); 24, 466 (1891). — BONE, SPRANKLING: Journ. chem. Soc. London 75, 839 (1899). — E. FISCHER, FLATAU: Liebigs Ann. 365, 13 (1909).



Man erhält so, nach Abspaltung von CO_2 , *alkylierte Cyanbernsteinsäureester*.

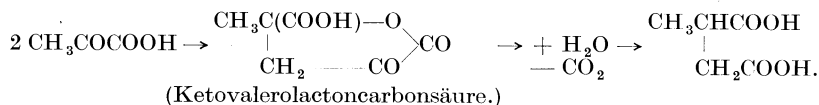
α,α -Dimethylbernsteinsäureesternitril: Na-Cyanessigester, α -Bromisobuttersäureester (14).

Ringspaltung.

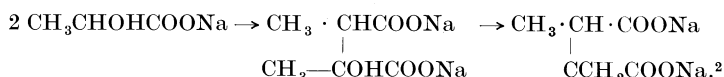
Bernsteinsäure: Cyclobutanol, HNO_3 (3).

Weitere Reaktionen.

Brenzweinsäure: Weinsäure mit Eg oder konz. HCl bei 180° .¹ Oder aus Brenztraubensäure, HCl (6).



Methylbernsteinsäure entsteht durch Kondensation von milchsaurem Na mit NiO und Al_2O_3 durch Wasserstoff bei 270° , 70 at.



Ebenso aus Brenztraubensäure (A: 37%) bei 230° . Analog *Bernsteinsäure* aus Glykolsäure (3).

Cyanfettsäureester

werden aus den Halogenfettsäureestern mit KCN in wässrigem Alkohol erhalten.

Cyanameisensäureester: Chlorameisensäureester, KCN (1).

Cyanpropionsäureester: β -Jod(Chlor)propionsäureester, KCN (3).

Brenzweinsäureaethylesternitril: entsteht aus Crotonsäureester, KCN oder Aethylidenmalonester, KCN (6).

Isopropylbernsteinsäurenitril: aus Isocaprolacton, KCN (29).

Hexylbernsteinsäurenitril: aus Δ^1 -Nonensäureester, KCN (58).

Dinitrile.

1. Alkylenhaloide, die nicht beide Halogenatome am gleichen C-Atom tragen, reagieren mit KCN unter Bildung von Dinitrilen.

Bernsteinsäuredinitril: Aethylenbromid, KCN , verd. A (3).

Brenzweinsäuredinitril: 1.2-Dibrompropan, KCN , A (6).

α,α -Dimethylbernsteinsäuredinitril: Isobutylbromid, KCN , A (14).

Isopropylbernsteinsäuredinitril: Amylenbromid, KCN (29).

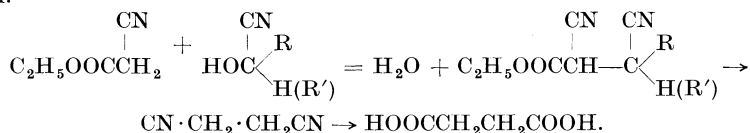
α -Methyl- α -aethylbernsteinsäuredinitril: Amylenbromid, KCN , Wasser (33).

Tetradecylbernsteinsäuredinitril: Cetendibromid, KCN , A (107).

¹ Theorie des Prozesses: WOLFF: Liebigs Ann. 317, 26 (1901).

² IPATIEW, RASUWAJEW: Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2032 (1926); 60, 1971 (1927).

2. Cyanessigsäure(ester) kann mit Aldehyd(Keton)cyanhydrinen zu alkylierten Dicyanpropionsäureestern kondensiert werden,¹ die beim Verseifen CO₂ verlieren.

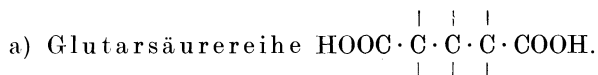


Bernsteinsäure: Na-Cyanessigester, Formaldehydcyanhydrin; verseifen (3).

Hexylbernsteinsäure: Oenanthol, Cyanessigsäure, NaOH; mit KCN, Eg, Wasser, verseifen (81).

3. Durch *Umlagerung* entsteht aus Aethylidenchlorid CH₃CHCl₂ mit KCN *Bernsteinsäuredinitril* (3).

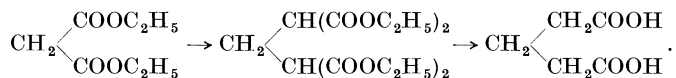
C. Säuren, deren Carboxyle durch mehr als 2 C-Atome getrennt sind.



Die Säuren dieser Reihe sind meist nur durch *indirekte* Synthesen erhältlich.

Glutarsäure. 1. Aus Na-Acetessigester (oder Na-Malonester) und Jod-(Brom)propionsäureester und Säurespaltung des entstandenen α -Acetoglutarsäureesters,² bzw. Verseifung des α -Carboxylglutarsäureesters.³ Analog werden α -*Monoalkylglutarsäuren* erhalten.^{2, 5}

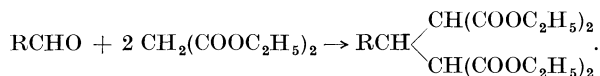
2. Aus Na-Malonester und Methylenjodid(chlorid),⁴ wobei als Zwischenstufe α,α' -Dicarboxylglutarsäureester entsteht:



α -*Monoalkylglutarsäuren* entstehen auch durch Kondensation von Na-Acetessigester mit α -Alkylacrylsäureestern.

α -*Aethylglutarsäure*: Acetessigester, Na-Aethylat, α -Aethylacrylsäureester (22).

β -*Monoalkylglutarsäuren* entstehen bei der Kondensation von Aldehyden mit Malonsäure oder deren Estern und Verseifen der Alkylidenbimalonester unter Abspaltung von 2 Mol CO₂:



β -*Methylglutarsäure*: Paraldehyd, Malonsäure, Eg, dann mit Wasser kochen (12).

β -*Aethylglutarsäure*: Malonsäure, Propionaldehyd, Eg (23).

¹ HIGSON, THORPE: Journ. chem. Soc. London 89, 1455 (1906). — LAPWORTH, McRAE: Journ. chem. Soc. London 121, 2741 (1922).

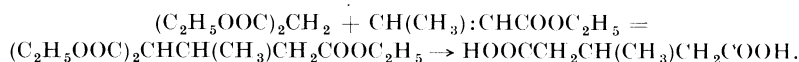
² WISLICENUS, LIMPACH: Liebigs Ann. 192, 128 (1878). — EMERY: Ber. Dtsch. chem. Ges. 24, 283 (1891). — PERKIN, PRENTICE: Journ. chem. Soc. London 59, 991 (1891). — VORLÄNDER, KNÖTZSCH: Liebigs Ann. 294, 318 (1897).

³ CONRAD, GUTHZEIT: Liebigs Ann. 222, 256 (1884). — PERKIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 19, 1054 (1886).

⁴ GUTHZEIT, DRESSEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 21, 2234 (1888). Oder aus Malonester und Formaldehyd: KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 27, 2345 (1897).

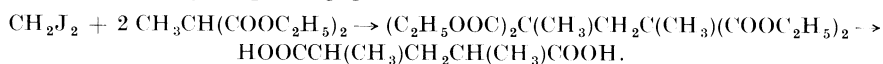
⁵ AUWERS, TITHERLEY: Liebigs Ann. 292, 144, 209 (1896).

Die β -Monoalkylglutarsäuren entstehen auch durch Kondensation von Estern α,β -ungesättigter Säuren mit (Na-)Malonester:



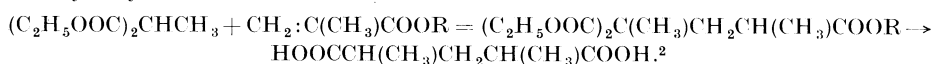
β -Methylglutarsäure: Crotonsäureester, Na-Malonester, A (12).

α,α' -Dialkylglutarsäuren werden aus Na-Alkylmalonestern mit Methylenejodid, Verseifen und CO_2 -Abspaltung gewonnen.¹



α,α' -Dimethylglutarsäure: Na- α -cyanpropionsäureester, CH_2J_2 . Verseifen mit HCl (30).

Ebenso werden diese Säuren durch Kondensation von Alkylmalonestern mit α -Alkylacrylsäureestern erhalten:



Endlich durch Alkylieren des α,α' -Dicarboxyglutarsäureesters und Verseifung.³

α,α,α' -Trimethylglutarsäureester: aus Bromisobuttersäureester und Silber oder Zink (49). Oder aus Na-Acetessigester, α -Bromisobuttersäureester unter Druck (49).

$\alpha,\alpha,\beta,\alpha',\alpha'$ -Pentamethylglutarsäureester: α -Bromisobuttersäureester, Acetaldehyd, Zink (79).

Esternitrile und Dinitrile.

Die Bildung dieser Derivate erfolgt im allgemeinen nach bereits besprochenen Methoden.

Glutarsäuredinitril: Dibrompropan, KCN, A (5).

α -Methylglutarsäuredinitril: 1.3-Dibrombutan, KCN, A (10).

Glutarsäurenitrilester: γ -Brombuttersäureester, KCN (5).

α -Methylglutarsäurenitrilester: α -Methylacrylsäureester, Na-Cyanessigester, A (10).

β -Methylglutarsäurenitrilester: β -Methylacrylsäureester, Na-Cyanessigester, A (12).

α,α -Dimethylglutarsäurenitrilester: γ -Chlorisobutylessigester, KCN (24).

β,β -Dipropylglutarsäurenitrilester: Dipropylketon, Cyanessigester, alk. NH_3 (89).

Nitrilsäuren, Amidsäuren aus Lactonen.⁴



O

α -Methylglutarsäurenitril: Valerolacton, KCN (10).

α,α -Dimethylglutarsäurenitril: Dimethylbutyrolacton, KCN (24).

¹ BISCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 1464 (1890).

² AUWERS, KÖBNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 1936 (1891).

³ GUTHZEIT, DRESSSEL: Liebigs Ann. **256**, 171 (1889).

⁴ BLAISE: Compt. rend. Acad. Sciences **136**, 243 (1903). — Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 331 (1903).

α,β -Dimethylglutarsäurenitril: Methylpentanolid, KCN (26).
 β,β -Dimethylglutarsäuremonoamid: Dimethylbutanolid, KCN (32).

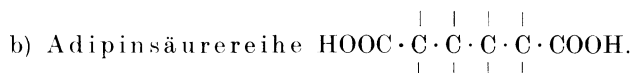
Das Imid der β,β -Diaethylglutarsäure entsteht aus Cyanessigester, Diaethylketon, alk. NH_3 (57).

Synthesen durch Ringsprengung.

Glutarsäure: Cyclopentanon, HNO_3 oder Cyclopentanonsäure, HNO_3 (5).
 α' -Brom- α -methylglutarsäure: Cyclobutandicarbonsäure-1,3, HBr (10).
 α,α -Diaethylglutarsäure: 1,1-Diaethylcyclopenten-2, KMnO_4 (65).

Elektrolyse.

Glutarsäure: Aethylkaliumsuccinat und -malonat elektrolysieren (5).



Die ε -Dicarbonsäuren entstehen durch analoge Reaktionen wie die δ -Dicarbonsäuren.

Adipinsäure: aus β -Jodpropionsäure mit Silber, Kupfer oder Aluminium (9);
Ester: β -Jodpropionsäureester mit Magnesium, Ä (9).
 β,β' -Dimethyladipinsäure: β -Jodbuttersäure, Crotonsäure, Cu (44).

Ringspaltung

dient in dieser Reihe besonders häufig zu Synthesen.

Adipinsäure: aus Cyclohexen, Sauerstoff und Osmium, aus Cyclohexanon, Wasser, Sauerstoff im Sonnenlicht, aus Cyclohexanon mit Salpetersäure. Besonders gut aus Cyclohexanol mit alkal. KMnO_4 , mit Salpetersäure, evtl. unter Zusatz von vanadinsaurem Ammonium (9).

α -Methyladipinsäure: 1-Methylcyclohexanon-3, Salpetersäure (19).

Dimethylester: 1-Methylcyclopentanon-2-carbonsäuremethylester, methylalk. Na-Methylat (19).

β -Methyladipinsäure: 1-Methylcyclohexanon-3 (4), Wasser, Sauerstoff, Sonnenlicht; 4-Methylcyclohexanol, HNO_3 (21).

Isopropyladipinsäuredimethylester: Isopropylcyclopentanon-2-carbonsäure-1-methylester, methylalk. Na-Methylat (54).

β -Methyl- α -aethyladipinsäureester: 3-Methyl-1-aethylcyclopentanon-5-carbonsäureester, Na-Aethylat (62).

α,α,α' -Trimethyladipinsäure: 1,1,4-Trimethylcyclohexanon-2, Chromsäure-Schwefelsäure (66).

α,α -Diaethyladipinsäure: 1,1-Diaethylcyclohexanon-2, HNO_3 (73).

β -Methyl- α -propyladipinsäureester: 3-Methyl-1-propylcyclopentanon-5-carbonsäureester, Na-Aethylat (75).

α -Methyl- α' -isopropyladipinsäureester: 3(1)-Methyl-1(3)-isopropylcyclopentanon-2-carbonsäure-1-ester, Na-Aethylat (77).

β -($\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetramethyl)butyladipinsäure: 4-($\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetramethyl)butylcyclohexanol-1, HNO_3 , Na-Vanadat (106).

Siehe auch unter „Nitrile“.

Methode von GRIGNARD.

Adipinsäure: 1,4-DibrombutanMg, Ä mit CO_2 (9).

Elektrolyse.¹

Adipinsäure: Bernsteinsäureaethylester-K(Na) el. (9).

Dimethylester: Bernsteinsäuremethylester-Na an Hg-Kathode el. (9).

Nitrile, Nitrilester, Dinitrile.

Adipinsäuremononitril: durch *Ringspaltung* aus Cyancyclopentanon-Na, Wasser (9).

Adipinsäuredinitril: 1.4-Dibrom(jod)butan, KCN, wäss. A (9).

α -*Methyladipinsäurenitril*: 1-Methyl-1-cyancyclopentanon-2, alk. KOH (19).

α,α' -*Dimethyladipinsäuredinitril*: 2.5-Dibromhexan, KCN, verd. A (42).

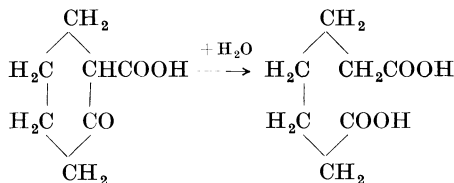
β,β -*Dimethyladipinsäurenitril*: 5-Brom-3.3-dimethylpentansäure-1-ester, KCN, A² (43).

β -*Isopropyladipinsäurenitrilester*: δ -Brom- β -isopropylvaleriansäureester, KCN² (64).

c) ζ -Dicarbonsäuren (Pimelinsäurereihe).

Durch Ringsprengung.

Pimelinsäure: Cyclohexanoncarbonsäureester mit Amylalkohol, Na (18):



Cyancyclohexanon, NaOH, Wasserdampf (18).

α -*Methylpimelinsäure*: Dibrom-*o*-kresotinsäure, Na, Amylalkohol (37). Analog: β -*Methylpimelinsäure*, γ -*Methylpimelinsäure* (37). α -*Methylpimelinsäure* auch aus 1-Methylcyclohexanon-2-carbonsäure-1-ester, methylalk. KOH (37).

α,β' -*Dimethylpimelinsäureester*: Dimethylcyclohexanon-2-carbonsäure-1-ester, Na, A (59).

β' -*Methyl- α -ethylpimelinsäureester*: 4-Methyl-1-ethylcyclohexanon-2-carbonsäure-1-ester, Na, A (76).

β' -*Methyl- α -propylpimelinsäureester*: 4-Methyl-1-propylcyclohexanon-2-carbonsäure-1-ester, Na, A (85).

β' -*Methyl- α -isopropylpimelinsäureester*: 4-Methyl-1-isopropylcyclohexanon-2-carbonsäure-1-ester, Na, A, unter Druck (88).

Methode von GRIGNARD.

Pimelinsäure: Pentamethylen-1.5-di-MgBr, Ä + CO₂ (18).

α,α -*Dimethylpimelinsäureester* entsteht aus Methylacetessigester, Na-Aethylat, A und Trimethylenbromid (60).

Pimelinsäuredinitril: Dijod(chlor, brom)pentan, A, KCN (18).

¹ CRUM BROWN, WALKER: Liebigs Ann. 261, 117, 121 (1891). — MILLER, HOFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 2429 (1895). — ÉTAIX: Ann. Chim. (7), 9, 363 (1896). — VANZETTI, COPPADORO: Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (5), 12 II, 209 (1903). — BOUVEAULT: Bull. Soc. chim. France (3), 29, 1038 (1903). — MEYER: Liebigs Ann. 347, 40 (1906).

² Die Reaktion wird durch Zusatz von *Jodnatrium* gefördert.

d) Höhere Paraffindicarbonsäuren.

Nach GRIGNARD¹: *Korksäure*: Trimethylenbromid, Mg, Ä + CO₂ (36).

Durch Ringsprengung: *Korksäure*: Cyclooctan, HNO₃ (36).

Dinitril: Dijodhexan, KCN, A (36).

Durch Elektrolyse entsteht *Korksäureester*: aus Glutarsäureester-K (36).

β . β . β' . β' -*Tetramethylkorksäureester*: aus β . β -Dimethylglutarsäureester-Na, Wasser (96).

Azelainsäure: nach GRIGNARD: 1.7-Dibromheptan, Mg, Ä + CO₂ (53).

Dinitril: 1.7-Dibrom(jod)heptan, KCN, A (53).

Sebacinsäure: nach GRIGNARD:² 1.4-Dibrombutan, Mg, Ä + CO₂ (69).

Diaethylester: durch Elektrolyse aus Adipinsäureester-K, Wasser (69).

Undecandicarbonsäuredinitril: 1.9-Dibromnonan, KCN (92a).

Decamethylendicarbonsäure: nach GRIGNARD: 1.10-Dijoddecan, Mg, Ä + CO₂ (93).

Durch Elektrolyse von Pimelinsäureester-K (93).

Nitrilsäure: Bromundecylsäure, Na₂CO₃, NaCN, wäss. Methanol (93).

Dinitril: 1.10-Dibrom(jod)decan, KCN, verd. A (93).

Brassylsäuredinitril: 1.11-Dibrom(jod)undecan, KCN, verd. A (98).

Dodecamethylendicarbonsäure, Ester: durch Elektrolyse von Korksäureester-K, Wasser (101).

Dinitril: 1.12-Dibromdodecan, KCN (101).

Tridecandicarbonsäuredinitril: 1.13-Dibromdodecan, KCN (101a).

Tetradecandicarbonsäure, Ester: Elektrolyse von Azelainsäureester-Na, Wasser (104).

Pentadecandicarbonsäure, Dinitril: 1.15-Dibrompentadecan, KCN (105a).

Hexadecandicarbonsäuredinitril: 1.16-Dibromhexadecan, KCN (106).

Ester: durch Elektrolyse von Sebacinsäureester-K, Wasser (106).

Heptadecandicarbonsäuredinitril: 1.17-Dibromheptadecan, KCN (107a).³

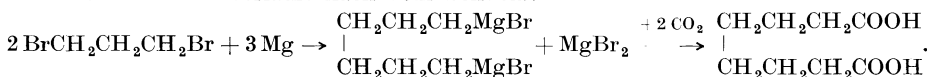
Eikosandicarbonsäureester: durch Elektrolyse von Decandicarbonsäureester-Na, verd. A (111).

Dokosandicarbonsäuredimethylester: Elektrolyse von Brassylsäuremethylester-Na (112).

Analog *Tetrakosandicarbonsäure, Octakosandicarbonsäure* (111), *Duotriacontandicarbonsäure* (119).

Es gelingt auch die el. Verkupplung von ungeradzahligen Dicarbonsäuren mit zwei gleichen Halbestern: CH₃OOC[CH₂]_n·COOH HOOC[CH₂]_m·COOH·HOOC[CH₂]_nCOOCH₃ mit Azelainsäure und Glutarsäurehalbester. A: leidlich. Die doppelte Verknüpfung der Azelainsäure mit ihrem eigenen Halbester gelingt dagegen nicht.⁴

¹ Die Reaktion verläuft nach dem Schema:



² Analog der Korksäurebildung.

³ Die Umwandlung der Dibromide in Dinitrile geht selbst bei C₂₅ noch glatt in 90proz. A vonstatten. Man muß *reinstes* KCN verwenden. (22 g Bromid, 200 cm³ A, 13 g KCN, 0,2 g CuSO₄, 2 g NaJ.) ZIEGLER, HECHELMANN, a. a. O.

⁴ ZIEGLER, HECHELHAMMER: Liebigs Ann. 528, 114 (1937).

Über die el. Gewinnung der Dicarbonsäuren $C_{22}H_{42}O_4$, $C_{24}H_{46}O_4$, $C_{26}H_{50}O_4$, $C_{30}H_{58}O_4$ und $C_{34}H_{66}O_4$ siehe noch ZIEGLER, HECHELHAMMER: Liebigs Ann. **528**, 114 (1937).

Beschreibung der Synthesen.

1. Oxalsäure $HOOC\text{COOH}$.

1. Geschmolzenes Na mit CO_2 bei 360° zerstäuben.¹
 2. K-Hydrid, CO_2 80° .²
 3. Na-Formiat + 4% NaOH 8 Min. 440° , Vakuum, A: 92%, + 2% NaOH 5 Min. ohne Vakuum, A: 91%.³ K-Formiat, Al, Luft $460\text{--}500^\circ$. A: 79%.⁴ K-Formiat + 3% KOH $1\frac{1}{2}$ Stn. im raschen H_2 -Strom $300\text{--}350^\circ$. A: 93%.⁵ Ca-Formiat $360\text{--}370^\circ$.⁶
 4. Azodicarbonsäuredimethylester, starke HNO_3 .⁷
 5. Ameisensäure, Salpetersäure.⁸ A: gering.
- Oxamid*: Formamiddampf, stille el. Entladung.⁹
Cyanameisensäureester: Chlorameisensäureester, KCN, wäss. A — 13° .¹⁰
Dicyan: 1. C, N bei $1500\text{--}1800^\circ$ im el. Lichtbogen.¹¹
 2. Jodecyan auf 100° .¹²
 3. Üb. Kaliumrhodanid, Cu-Acetat, Wasser.¹³
 4. Wäss. KCN zu CuSO_4 -Lösung tropfen, Dicyan rasch entfernen. A: gut.¹⁴
 5. $\text{Hg}(\text{CN})_2$, HgCl_2 vorsichtig erhitzen. A: 50%.¹⁵ Auch aus Ag- und Au-Cyanid.¹⁶ Mit $\text{Cu}(\text{CN})_2$. A: 50%.¹⁷
 6. 20 g Ferrocyankalium, 30 g HgCl_2 erhitzen.¹⁸
 7. Isocyanatetribromid, mol. Ag erhitzen.¹⁹

2. Malonsäure $HOOC\text{CH}_2\text{COOH}$.

- Cyanessigsäure*: 500 g Chloressigsäure, 700 ccm Wasser 50° + 290 g Na_2CO_3 , + 294 g NaCN, 750 ccm Wasser, Temperatur durch Wasserzusatz bei 20° erhalten, 5 Min. kochen. A: über 80%.²⁰
Cyanessigester: 1. 100 g Chloressigester, 54 g KCN, 70 g Methanol kochen.²¹
 2. 12 g Na-Staub, 80 ccm Benzol, 200 ccm Kohlensäureester kochen, + in 1 St. 50 ccm Essigester, 3 Stn. kochen. A: 18%.²²

¹ D. R. P. 286461 (1915). — Siehe auch KOLBE, DRECHSEL: Liebigs Ann. **146**, 140 (1868). ² MOISSAN: Compt. rend. Acad. Sciences **140**, 1209 (1905).

³ MATIGNON, MARCHALL: Bull. Soc. chim. France (4), **31**, 794 (1922).

⁴ DOMINIK, JANECAK: Roczniki Chemji **11**, 746 (1931).

⁵ F. P. 759253 (1934).

⁶ VIGNON: Bull. Soc. chim. France (4), **9**, 19 (1911).

⁷ DIELS, PAQUIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2008 (1913).

⁸ BALLO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 9 (1884).

⁹ LÖB: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 692 (1913).

¹⁰ NEF: Liebigs Ann. **287**, 308 (1895).

¹¹ WARTENBERG: Ztschr. anorgan. allg. Chem. **52**, 301 (1907). — D. R. P. 220354 (1910). — SABATIER: Compt. rend. Acad. Sciences **151**, 1328 (1910).

¹² LEWIS, KEYES: Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 472 (1908).

¹³ PHILIP, BRAMLEY: Journ. chem. Soc. London **109**, 599 (1916).

¹⁴ JACQUEMIN: Ann. Chim. (6), **6**, 140 (1885). — STUCKERT: Ztschr. Elektrochem. **16**, 60 (1910). ¹⁵ THOMSEN: Thermochem. Unters. IV, 390 (1886).

¹⁶ THAULOW: Berzelius **23**, 81.

¹⁷ LALLEMAND: Jahresber. Chem. **1864**, 300.

¹⁸ KEMP: Journ. prakt. Chem. (1), **31**, 63 (1844).

¹⁹ THIELE: Liebigs Ann. **303**, 71 (1898).

²⁰ STEPHENS: Journ. Soc. chem. Ind. **43**, 313, 327 (1924). — Org.-Synth. I, 249 (1932). ²¹ NOYES: Journ. Amer. chem. Soc. **26**, 1545 (1894).

²² LUX: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1826 (1929).

3. Bernsteinsäure $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

1. Essigsäure, K-Persulfat. A: gering.¹
2. Bromessigsäure, Ag-Staub 130°. A: gering.²
3. Cyclobutanol, HNO_3 .³
4. 1 Mol glykolsaures Na, 100 ccm Wasser, 5 g NiO, 5 g Al_2O_3 24 Stn. mit H_2 85 at 220°. A: 12g.⁴
5. Na-Cyanessigester, Formaldehydehydrin stark kühlen, verseifen.⁵
Methylester: Bromessigsäuremethylester, Mg einige Minuten erhitzen.⁶
Aethylester: 1. Brom(Chlor)essigester, Hg.⁷ Chloroessigester, Na-Acetat, Cr. A: 6%.⁸
 2. Malonsäureester-K, Wasser el.⁹
Dinitril: 1. 300 g Aethylenbromid, 500 g A kochen, 200 g KCN (konz. wäss. Lösung) eintropfen.¹⁰
 2. Aethylidenchlorid, A, KCN Rohr 160—180° (Umlagerung).¹¹
Aethylesternitril: β -Jod(Chlor)propionsäureester, A, KCN Wb.¹²

4. Methylmalonsäure $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOH})_2$.

- Dimethylester*: Malonsaures Ag, CH_3J kochen. A: gering.¹³
Diaethylester: 16 g Malonester, 18,6 g p-Toluolsulfosäuremethylester, 2,3 g Na, 78 ccm A 4 Stn. kochen. A: 13,9 g.¹⁴ Auch mit Dimethylsulfat, Na-Aethylat¹⁵ oder Na-Malonester, CH_3J .¹⁶
Aethylesternitril: 1. 100 g α -Brompropionsäureester, 50 g KCN, 50 g A 6—8 Stn. Rohr 100°. ¹⁷
 2. Na-Cyanessigester, Ä, CH_3J .¹⁸
 3. Propionitril, Chlorameisensäureester, Ä, Na.¹⁹
Monoaethylester: Diazoessigester, Wasser kochen (Umlagerung).²⁰

5. Glutarsäure $\text{HOOC}[\text{CH}_2]_3\text{COOH}$.

1. 400 g Cyclopentanon in 2 Stn. zu 1 kg kochender HNO_3 (2:3), eindampfen. A: 280 g.^{21, 22} 200 ccm 50proz. HNO_3 , 0,25 g Vanadiumpentoxyd 65—70° + 1 ccm Cyclopentanon. Wb. entfernen, 41 ccm Cyclopentanon eintr. (1 Tr. alle 3 Sek.) bei 70°. Zum Kochen. A: 85%, ohne Kat. 75%.²³

¹ MORITZ, WOLFFENSTEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2534 (1899).² STEINER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**, 184 (1874).³ DEMJANOW, DOJARENKO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 2596 (1907).⁴ IPATIEW, RASUWAJEW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1972 (1927).⁵ HIGSON, THORPE: Journ. chem. Soc. London **89**, 1455 (1906).⁶ SPENCER, CREWDSON: Journ. chem. Soc. London **93**, 1826 (1908).⁷ VANDEVELDE: Chem. Ztrbl. **1898 I**, 438.⁸ CHAKRABARTY, DUTT: Indian chem. Soc. **5**, 513 (1928).⁹ CRUM, BROWN, WALKER: Liebigs Ann. **261**, 115 (1891).¹⁰ SIMPSON: Liebigs Ann. **118**, 375 (1861). — FAUCONNIER: Bull. Soc. chim. France (2), **50**, 214 (1888).¹¹ ERLÉNMEYER, MÜHLHÄUSER: Ztschr. Chem. **1867**, 593. — SIMPSON: Compt. rend. Acad. Sciences **65**, 351 (1867).¹² WICHELHAUS: Ztschr. Chem. **1867**, 247. — HENRY: Bull. Acad. Roy. Belg. (3), **18**, 171 (1888). ¹³ HERZIG, WENZEL, BATSCHA: Monatsh. Chem. **24**, 115 (1903).¹⁴ PEACOCK, THA: Journ. chem. Soc. London **1928**, 2304.¹⁵ NEF: Liebigs Ann. **309**, 188 (1899).¹⁶ MICHAEL: Journ. prakt. Chem. (2), **72**, 551 (1905). — MEYER, BOCK: Liebigs Ann. **347**, 93 (1906).¹⁷ ZELINSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 316 (1888). — BONE, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **67**, 421 (1895).¹⁸ HESSLER: Journ. Amer. chem. Soc. **35**, 991 (1913).¹⁹ E. v. MEYER: Journ. prakt. Chem. (2), **38**, 342 (1888).²⁰ WOLFF: Liebigs Ann. **325**, 144 (1902).²¹ VOGEL: Journ. chem. Soc. London **1929**, 726.²² BOEDTKER: Journ. Pharmac. Chim. **15**, 225 (1932).²³ Org.-Synth. **14**, 90 (1934).

2. Cyclopentanonsäure in HNO_3 1,084 unter Kühlen, dann Wb.¹

3. Aethyl-K-succinat und -malonat el.²

Dinitril: 294 g NaCN, 300 ccm Wasser 2—3 Stn. Wb. + 500 g Trimethylenbromid, 1 l 95proz. A in 1 St., 30—40 Stn. Wb. A: 86%.³

Aethylsternitrit: γ -Brombuttersäureester, KCN.⁴

6. *Brenzweinsäure* $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.

1. 100 g Weinsäure, 100 g Eg Wb., dann auf freiem Feuer zum Sirup eindampfen⁵ oder mit konz. HCl auf 180°.⁶

2. Brenztraubensäure, HCl Rohr 100—120°.⁷

3. 5 g Crotonsäureester, 20 ccm A, 3 g KCN, 6 ccm Wasser 4 Stn. Wb., vers. A: 5 g.⁸
Dinitril: 1. 1,2-Dibrompropan, alk. KCN 150°.⁹

2. 200 g Allyljodid, 150 g KCN, 200 g A Wb.¹⁰ oder mit Allylchlorid in der Kälte.¹¹
Aethylsternitrit: 18,5 g Aethylidenmalonester, 300 ccm A, + 6,5 g KCN, 30 ccm Wasser 7 Stn. 60°.¹²

7. *Aethylmalonsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Dimethylester: Malonsäuredimethylester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, KOH.¹³

Diaethylester: 1. (2,3 g Na, 25 g A, 16 g Malonester), 20 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, A 1—2 Stn. Wb.¹⁴ A: fast quant. Auch in A oder mit gepulvertem KOH¹⁵ oder AgO ¹⁶ oder Mg-Aethylat.¹⁷

2. Malonester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnJ}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$.¹⁸

3. Propionyl diazoessigester Vakuum 250°¹⁹ (Umlagerung).

Nitrit: 1. Na-Cyanessigester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$.²⁰

2. α -Brombuttersäureester, A, $\text{Hg}(\text{CN})_2$ + 2 KCN 130°.²¹

β -*Bromaethylbrommalonester*: Cyclopropan-1,1-dicarbonsäureester 50° + allm. Brom, Hg-Lampe. A: gut.²²

8. *Dimethylmalonsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COOH})_2$.

Diaethylester: Malonsäureester, 2 Mol CH_3J , 2 Mol Na-Aethylat, A.²³

Nitrit: Malonitrit-Na₂(Ag₂), 2 CH_3J .²⁴

Aethylsternitrit: Na-Cyanessigester, CH_3J .²⁵

- ¹ BOEDKER: Journ. Pharmac. Chim. (8), **15**, 225 (1932).
² VANZETTI, COPPADORO: Gazz. chim. Ital. **34 I**, 154 (1904).
³ Org.-Synth. I, 521 (1932).
⁴ HENRY: Bull. Acad. Roy. Belg. (3), **18**, 173 (1888).
⁵ SACC: Ztschr. Chem. **1870**, 432.
⁶ GEUTHER, RIEMANN: Ztschr. Chem. **1869**, 318.
⁷ CLERMONT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 72 (1873). — WOLFF: Liebigs Ann. **317**, 24 (1901).
⁸ HIGGINBOTTOM, LAPWORTH: Journ. chem. Soc. London **121**, 51 (1922).
⁹ SIMPSON: Liebigs Ann. **121**, 160 (1862).
¹⁰ EULER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2953 (1895).
¹¹ PINNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 2053 (1879).
¹² BREDT, KALLEN: Liebigs Ann. **298**, 351 (1897).
¹³ BISCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3135 (1907).
¹⁴ GATTERMANN: Praxis, 12. Aufl., 177 (1914).
¹⁵ MICHAELS: Journ. prakt. Chem. (2), **72**, 548 (1905).
¹⁶ LAUDER: Journ. chem. Soc. London **77**, 744 (1900).
¹⁷ MEUNIER: Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 1175 (1903).
¹⁸ DAIMLER: Liebigs Ann. **249**, 174 (1888). — MICHAEL: Amer. chem. Journ. **25**, 424 (1901).
¹⁹ STAUDINGER, HIRZEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 2526 (1916).
²⁰ HENRY: Jahresber. Chem. **1889**, 637.
²¹ MARKOWNIKOW: Liebigs Ann. **182**, 330 (1876).
²² NICOLET, SATTLER: Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2069 (1927).
²³ KÖNIGS, HÖRLIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 2049 (1893).
²⁴ HESSE: Amer. chem. Journ. **18**, 732, 738 (1896).
²⁵ HESSLER: Journ. Amer. chem. Soc. **35**, 990 (1913).

9. *Adipinsäure* HOOC[CH₂]₄COOH.

1. Cyclohexan, O₂ + Os¹ oder O₃.²
 2. Cyclohexanon, O₂, Wasser, Sonnenlicht.³
 3. Cyclohexan, 10 T. HNO₃ 1,42 50—60 Stn. Rückflußkühler.⁴
 4. Cyclohexanol, 0,5proz. NaOH, KMnO₄ 10 Stn. rühren. A: 91%.⁵
2100 g HNO₃ 1,32 bis fast zum Kochen, + 1 g (NH₄)₂VO₄, rühren + allm. 500 g Cyclohexanol 1 St. 55—60° rühren. A: 60%.⁶
In 65proz. HNO₃ 20—30° Cyclohexanol eintragen, rühren. Mehrere Stunden stehen. A: 90%.⁷
 5. (1,4-Dibrombutan, Mg, Ä) + CO₂.⁸
 6. β-Jodpropionsäure, Ag-Staub 100—120°, dann 150—160°⁹ oder Cu-Pulver 160°.¹⁰
 - 6 g β-Jodpropionsäure, 2,2 g Al 1 St. 110—120°, 3 Stn. 180—200°. A: 1,4 g.¹¹
 7. Bernsteinsäureäthylester-K(Na) el.¹²
- Dimethylester*: 100 g Bernsteinsäureanhydrid, 150 g Methanol + 23 g Na, 230 g Methanol. Kühlen. El. an Hg-Kathode.¹³
Diaethylester: β-Jodpropionsäureester, Ä + Mg.¹⁴
Mononitril: Cyancyclopentanon-Na in Wasser lösen.¹⁵
Dinitril: 25 g 1,4-Dibrom(jod¹⁶)butan, 18 g KCN, 3 Vol. 80proz. A 1/2 St. kochen.¹⁷

10. *α-Methylglutarsäure* HOOCCH(CH₃)CH₂CH₂COOH.

- Nitrilsäure*: 10 g Valerolacton, 8 g KCN 2—3 Stn. 280—290°.¹⁸
Nitrilsäureäthylester: α-Methylacrylsäureester, Na-Cyanessigester, A kochen.¹⁹
Dinitril: 1,3-Dibrombutan, KCN, verd. A.²⁰
α'-Brom-α-methylglutarsäure: Cis-Cyclobutandicarbonsäure-1,3, bei 0° ges. HBr 100°.²¹

11. *Propylmalonsäure* CH₃CH₂CH₂CH(COOH)₂.

- Diaethylester*: Malonsäureester, Propyljodid, Zn Wb.²² Oder mit Na-Alkoholat.²³
Aethylesternitril: Na-Cyanessigester, Ä, Propyljodid(bromid).²⁴
γ-Brompropylmalonester: Na-Malonester, Trimethylenbromid, Ä²⁵ stehen.

¹ WILLSTÄTTER, SONNENFELD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2953 (1915).

² HARRIES, SEITZ: Liebigs Ann. **410**, 28 (1915).

³ CIAMICIAN, SILBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 3077 (1913).

⁴ ASCHAN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1771 (1899).

⁵ ZELINSKY, SCHUKIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2183 (1929). — Journ. chem Education **10**, 115 (1933).

⁶ Org.-Synth. I, 18 (1932). — D. R. P. 473 960 (1929).

⁷ Schw. P. 120 518 (1927). — Org.-Synth. **13**, 110 (1933).

⁸ GAUTHIER: Ann. Chim. (8), **16**, 349 (1909).

⁹ WISLICENUS: Liebigs Ann. **149**, 221 (1868).

¹⁰ INCE: Journ. chem. Soc. London **67**, 159 (1895).

¹¹ RAY, DUTT: Journ. Indian chem. Soc. **5**, 103 (1928).

¹² CRUM, BROWN, WALKER: Liebigs Ann. **261**, 117 (1891).

¹³ BOUVEAULT: Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 1042 (1903).

¹⁴ SALKIND: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 501 (1914).

¹⁵ BEST, THORPE: Journ. chem. Soc. London **95**, 711 (1909).

¹⁶ THORPE: Journ. chem. Soc. London **95**, 1902 (1909).

¹⁷ HENRY: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **21**, 2 (1902).

¹⁸ WICLICENUS: Liebigs Ann. **233**, 113 (1886).

¹⁹ HOWLES, UDALL, THORPE: Journ. chem. Soc. London **77**, 947 (1900).

²⁰ FRANKE, KOHN: Monatsh. Chem. **23**, 744 (1902).

²¹ PERKIN, SIMONSEN: Journ. chem. Soc. London **95**, 1172 (1909).

²² FÜRTH: Monatsh. Chem. **9**, 309 (1888).

²³ BISCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2619 (1895).

²⁴ FISCHER, BRIEGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 1520 (1915).

²⁵ WILLSTÄTTER, ETTLINGER: Liebigs Ann. **326**, 99 (1903).

12. β -Methylglutarsäure $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$.

25 g Crotonsäureester, 35 g Malonester + 5 g Na, 60 g A Wb.¹

Paraldehyd, Malonsäure, Essigsäure(anhydrid) erhitzen, dann mit Wasser kochen.
Aethylesternitril: β -Methylacrylsäureester, Na-Cyanessigester, A, Wb.²

13. Aethylbernsteinsäure $\text{HOOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOH}$.

Diaethylester: Fumarsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Zn.³

14. α,α -Dimethylbernsteinsäure $\text{HOOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

2,5 g KCN, 8 ccm Wasser, 5 g β,β -Dimethylacrylsäureester, 20 ccm A 3^{1/2} T Wb.,
verseifen. A: 30%.⁴

Dinitril: Isobutylenbromid, KCN, A 14 T stehen.⁵

Aethylesternitril: Na-Cyanessigester, α -Bromisobuttersäureester, A, Rohr 100°.

15. Methylaethylmalonsäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$.

Diaethylester: Methylmalonester, Na-Aethylat, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. A: aus 48 g Ester 25 g.⁶

Methyl[β -chlor(brom)aethyl]malonester: unter Schütteln rasch 1,1 Mol Aethylenchlorid(bromid) in Isobernsteinsäureester (1 Atom Na, 13 T. A) 40°, $\frac{1}{4}$ St. Wb.⁷

[*Jodmethylaethylmalonester*: Na-Aethylmalonester, Methylenjodid, Wb.⁸

Amidnitril: Aethylcyanacetamid, CH_3J (Na, A).⁹

16. α,α' -Dimethylbernsteinsäure $\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

α -Brompropionsäure, Ag-Pulver, Bzl kochen.¹⁰

Diaethylester: 1. α -Jodpropionsäureester, A, Hg im Sonnenlicht.¹¹

2. Methylmalonester-K in Wasser el.¹²

17. Isopropylmalonsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Diaethylester: 1. Malonester, Isopropyljodid, 10proz. alk. Na-Aethylat, Wb.¹³

2. (3,6 g Na, 80 g A), 25 g Malonester + 12,5 g Isopropylchlorid, Rohr 100°.¹⁴

Aethylesternitril: Na-Cyanessigester, Isopropylbromid, A Wb.¹⁵

18. Pimelinsäure $\text{HOOC}[\text{CH}_2]_5\text{COOH}$.

1. Pentamethylen-1,5-diMgBr, $\text{Ä} + \text{CO}_2$.¹⁶

2. 10 g Na, 50 g Amylalkohol kochen + 5 g Salicylsäure, 100 g Amylalkohol
eintr. Nach Lösung + 10 g Na in Stücken. Nicht über 170°.¹⁷

3. 2,27 g Cyancyclohexanon, 30 ccm 10proz. NaOH unter Dampfdurchleiten
10 Stn. kochen. A: 84,7%. Geht beim Stehen an der Luft in Adipinsäure über.¹¹

Nitril: 2 Mol KCN, 1,5-Dijod(Chlor, Brom)pentan, 85proz. A Wb.¹⁹

¹ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 308, 2888 (1891).

² Siehe Note 19 auf S. 203.

³ MICHAEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 1791 (1896).

⁴ HIGGINBOTHAM, LAPWORTH: Journ. chem. Soc. London **121**, 51 (1922).

⁵ HELL, ROTHBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 1740 (1889).

⁶ CONRAD, BISCHOFF: Liebigs Ann. **204**, 147 (1880). — BLAISE, MARCILLY: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 317 (1904).

⁷ MARBURG: Liebigs Ann. **294**, 101 (1897).

⁸ KÖTZ, ZÖRNIG: Journ. prakt. Chem. (2), **74**, 442 (1906).

⁹ D. R. P. 289248 (1915).

¹⁰ HELL, ROTHBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 62 (1889).

¹¹ SERNOW: Bull. Soc. chim. France (3), **27**, 15 (1902).

¹² CRUM BROWN, WALKER: Liebigs Ann. **274**, 42 (1893).

¹³ CONRAD, BISCHOFF: Liebigs Ann. **204**, 111 (1880).

¹⁴ KOETZ: Journ. prakt. Chem. (2), **75**, 495 (1907).

¹⁵ HESSLER: Journ. Amer. chem. Soc. **35**, 992 (1913).

¹⁶ GRIGNARD, VIGNON: Compt. rend. Acad. Sciences **144**, 1359 (1907).

¹⁷ EINHORN, LUMSDEN: Liebigs Ann. **286**, 260 (1895). — VANZETTI: Gazz. chim. Ital. **39 I**, 46 (1909).

¹⁸ MEYER: Helv. chim. Acta **16**, 1293 (1933).

¹⁹ HAMONET: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 532 (1904). — BRAUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3589 (1904).

19. α -Methyladipinsäure $\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.1-Methylcyclohexanon-3, 10 T. HNO_3 1,4 60—70°.¹*Dimethylester*: 1-Methylcyclopentanon-2-carbonsäuremethylester, wenig Na-Methylat, Methanol 100°. ²*Nitrilsäure*: 1-Methyl-1-cyanocyclopentanon-2- in berechneter Menge alk. KOH lösen.³20. *Butylmalonsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{CH}(\text{COOH})_2$.*Diaethylester*: 2,5 l A, 115 g Na 50° + 825 g Malonester, + 685 g Butylbromid in 2 Stn. In 6 Stn. 2 l A abdest. A: 90%.⁴*Amidnitril*: Butyraldehyd, Cyanessigester, NH_3 .⁵*Nitrilester*: 1. 50 g Cyanessigester, 100 ccm A + 10,2 g Na, 350 ccm A + üb. Butyljodid 14 Stn. stehen, kochen bis neutral. A: 55,7 g. Mit *Bromid* A: 20,7%.⁶2. α -Bromcapronsäureester, KCN, verd. A. A: 90%.⁷21. β -Methyladipinsäure $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.1. 1-Methylcyclohexanon-3 (oder 4), Wasser, Sauerstoff im Licht.⁸2. 1700 ccm HNO_3 1,42 kochen, + 500 g 4-Methylcyclohexanol in 5 Stn. Noch 20 Min. kochen. A: 35%.⁹22. α -Aethylglutarsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.Acetessigester, α -Aethylacrylsäureester, Na-Aethylat 100%.¹⁰23. β -Aethylglutarsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$.10 g Malonsäure, 10 g Propionaldehyd, 10 g Eg Wb.¹¹24. α,α -Dimethylglutarsäure $\text{HOOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.1. α,α -Dimethylbutyrolacton, KCN Rohr 270°, mit wäss. KOH verseifen.¹²2. γ -Chlorisobutylessigester, KCN. Verseifen.¹³25. *Methylpropylmalonsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$.*Diaethylester*: Propylmalonsäureester, Na-Aethylat, CH_3J .¹⁴*Aethylesternitril*: Propyljodid, alk. Na- α -Cyanpropionsäureester.¹⁵26. α,β -Dimethylglutarsäure $\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$.Methylpentanolid, KCN. Verseifen.¹⁶27. *Sek. Butylmalonsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COOH})_2$.*Diaethylester*: Na-Malonester, sek. Butyljodid.¹⁷¹ MARKOWNIKOW: Liebigs Ann. **336**, 302 (1904).² BOUVEAULT, LOCQUIN: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 436, 450 (1908).³ BEST, THORPE: Journ. chem. Soc. London **95**, 712 (1909).⁴ DOLIQUE: Ann. Chim. (9), **15**, 439 (1931). — Org.-Synth. I, 245 (1932).⁵ GUARESCHI: Chem. Ztrbl. **1902 II**, 700.⁶ HESSLER, HENDERSON: Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 674 (1921).⁷ HELL, LUMPP: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 2218 (1884).⁸ CIAMICIAN, SILBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 3080 (1913).⁹ VOGEL: Journ. chem. Soc. London **1931**, 911.¹⁰ BLAINE, LUTTRINGER: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 769 (1905).¹¹ KOMNENOS: Liebigs Ann. **218**, 167 (1883).¹² BLANC: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 886 (1905).¹³ MONTEMARTINI: Gazz. chim. Ital. **28 II**, 294 (1898).¹⁴ STIASSNY: Monatsh. Chem. **12**, 593 (1891).¹⁵ GRANGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1055 (1897).¹⁶ BLAINE: Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 335 (1903).¹⁷ ROMBURGH: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **6**, 152 (1887). — KULISCH: Monatsh. Chem. **14**, 560 (1893). — EHRLICH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 1455 (1908).

28. *Sym. Methyläthylbernsteinsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.
Citraconsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Zn. Verseifen.¹

29. *Isopropylbernsteinsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.
Amylenbromid, KCN. Verseifen. A: gering.²
Isocaprolacton, KCN Wb. Verseifen.³

30. α,α' -*Dimethylglutarsäure* $\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.
Methylenjodid, Na- α -Cyanpropionsäureester. Vers. mit HCl .⁴

31. *Isobutylmalonsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COOH})$.
Diaethylester: 14,5 g Na, 145 g A, 100 g Malonester + 90 g Isobutylbromid
5 Stn. kochen.⁵
Aethylesternitril: Na-Cyanessigester, Isobutyljodid.⁶
Amidnitril: 19 g Isobutyraldehyd, 45 ccm Cyanessigester, 60 ccm NH_3 0,90.⁷

32. β,β -*Dimethylglutarsäure* $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOH}$.
Monoamid: Dimethylbutanolid, KCN erhitzen, Vers. mit HCl .⁸

33. α -*Methyl- α -äthylbernsteinsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.
450 g Amylenbromid, 300 g KCN, 1500 g Wasser 70 Stn. Mit alk. KOH vers.⁹

34. *Diaethylmalonsäure* $\text{HOOC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COOH}$.
Diaethylester: 1. Malonsäureester + 2 Mol Na-Aethylat, 2 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ ¹⁰ oder
+ $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Zn.¹¹
2. 2 Mol Aethylmalonester, 1 Mol Mg-Aethylat, etwas über 2 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, A.¹²
Methylesternitril: 50 g Cyanessigester, 200 ccm Methanol (10, 15 g Na, 200 ccm
Methanol), 15 Min. stehen, + 44 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}(\text{Br})$ 36 Stn. stehen. A: 24,7 g.¹³
Dinitril: $\text{Ag}_2(\text{Na}_2)$ -Malonnitril, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$.¹⁴

35. *Methylisopropylmalonsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$.
Diaethylester: 1. Isopropylmalonester, Na-Aethylat, CH_3J , A.¹⁵
2. 345 g Methylmalonester, 46 g Na, 500 g A + 260 g Isopropylbromid Wb.¹⁶

36. *Korksäure* $\text{HOOC}[\text{CH}_2]_6\text{COOH}$.
1. (Trimethylenbromid, Mg, Ä) + CO_2 . A: gering.¹⁷
2. Cyclooctan, konz. HNO_3 .¹⁸

Diaethylester: Glutarsäureester-K, Wasser El.¹⁹

Dinitril: 34 g Dijodhexan, 18 g KCN, 50 g 90proz. A kochen.²⁰

¹ MICHAEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 1791 (1896).

² AUWERS, MAYER: Liebigs Ann. **298**, 150, 177 (1897).

³ BLAISE: Compt. rend. Acad. Sciences **124**, 90 (1897).

⁴ ZELINSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 2823 (1889).

⁵ E. FISCHER, SCHMITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 351 (1906).

⁶ HENRY: Jahresber. Chem. **1889**, 638.

⁷ GUARESCHI: Chem. Ztrbl. **1903 II**, 192.

⁸ BLAISE: Compt. rend. Acad. Sciences **126**, 1154 (1898).

⁹ HELL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 1390 (1891).

¹⁰ CONRAD: Liebigs Ann. **204**, 138 (1880).

¹¹ SHUKOWSKI: Journ. prakt. Chem. (2), **39**, 447 (1889). — DAIMLER: Liebigs Ann. **249**, 180 (1888). ¹² MEUNIER: Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 1175 (1903).

¹³ HESSLER, LAMB: Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 205 (1921).

¹⁴ HESSLER: Amer. chem. Journ. **18**, 731, 739 (1896).

¹⁵ ROMBURGH: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **5**, 236 (1886).

¹⁶ PERKIN: Journ. chem. Soc. London **69**, 1477 (1896).

¹⁷ ZELINSKY, GUTT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3049 (1907).

¹⁸ WILLSTÄTTER, VERAGUTH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 969 (1907). — WILLSTÄTTER, WASER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 3437 (1911).

¹⁹ CRUM BROWN, WALKER: Liebigs Ann. **261**, 119 (1891).

²⁰ HAMONET: Compt. rend. Acad. Sciences **136**, 246 (1903).

37. *α-Methylpimelinsäure* $\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

1. Dibrom-o-kresotinsäure, Na, Amylalkohol kochen.¹ *Analog β-, γ-Methylpimelinsäure.*

2. 1-Methylcyclohexanon-2-carbonsäure-1-ester, methylalk. KOH kochen.²

38. *Amylmalonsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{CH}(\text{COOH})_2$.

α-Bromoenanthensäureester, KCN, wäss. A kochen. Zerlegen mit KOH.³

39. *α-Methylbutylmalonsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Aethylesternitril: Cyanessigester, 2-Brompentan, Na-Aethylatlösung kochen.⁴

40. *Isoamylmalonsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Diaethylester: Na-Malonester, Isoamylbromid(jodid), A Wb.⁵

Amidnitril: Isovaleraldehyd, Cyanessigester, NH_3 .⁶

Mononitril: Na-Cyanessigester, Isoamylbromid, A + 2 n-Lauge schütteln.⁷

Nitrilisoamylester: 25 g Cyanessigester, 125 ccm Isoamylalkohol + 5,07 g Na, 10 ccm Isoamylalkohol 10 Stn. stehen, + 55 g Isoamyljodid 2 T stehen, 2 Stn. Wb.⁸

41. *Methylbutylmalonsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$.

Dimethyl(aethyl)ester: Butyljodid, Na-Methylmalonsäureester.⁹

42. *α,α'-Dimethyladipinsäure* $\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

2,5-Dibromhexan, KCN, verd. A 100°. Vers. mit 20proz. alk. Lauge, kochen.¹⁰

43. *β,β-Dimethyladipinsäure* $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

5-Brom-3,3-dimethylpentansäure-1-ester, A, + *etwas NaJ*, + KCN. Vers. mit 30proz. KOH.¹¹

44. *β,β'-Dimethyladipinsäure.*

3 g β-Jodbuttersäure, 2 g Crotonsäure, 2 × ber. Menge *Cu-Bimssteinpulver* Rohr mehrere Stunden 110°, kurz 135—140°. A: über 50%.¹²

45. *Aethylpropylmalonsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{COOH})_2$.

Diaethylester: Na-Propylmalonester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ oder Na-Aethylmalonester, Propyljodid.¹³

46. *α,α'-Diaethylbernsteinsäure* $\text{HOOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$.

Diaethylester: 1. α-Brombuttersäureester, Ag-Staub 150—160°. ¹⁴

2. Aethylmalonester-K, Wasser el.¹⁵

Tetrachlorderivat: 2 Mol Trichloressigester + allm. 3 Mol Cu-Pulver 8 Stn. Wb.¹⁶

¹ EINHORN, EHRET: Liebigs Ann. **295**, 175 (1897).

² DIECKMANN: Liebigs Ann. **317**, 108 (1901).

³ HELL, SCHÜLE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 626 (1885).

⁴ D. R. P. 228667 (1910).

⁵ PAAL, HOFFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 1496 (1890). — LEVENE, ALLEN: Journ. biol. Chemistry **27**, 441 (1916).

⁶ GUARESCHI: Chem. Ztrbl. **1903 II**, 192.

⁷ HESSLER: Journ. Amer. chem. Soc. **35**, 993 (1913).

⁸ HESSLER, LAMB: Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 206 (1921).

⁹ RASETTI: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 688 (1905).

¹⁰ MOHR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 808 (1901).

¹¹ BLANC: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 292 (1908).

¹² FALTIS, WAGNER: Liebigs Ann. **433**, 109 (1923).

¹³ RASETTI: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 684 (1905).

¹⁴ HELL, MÜHLHÄUSER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**, 475, 479 (1880).

¹⁵ CRUM BROWN, WALKER: Liebigs Ann. **274**, 45 (1893).

¹⁶ DOUGHTY, FREEMAN: Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 638 (1922).

47. *Sek. Amylmalonsäure* $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CHCH}(\text{COOH})_2$.

Diaethylester: 1. Na-Malonester, 3-Jodpentan.¹

2. Aethoxymethylenmalonester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.²

48. α,α -*Dimethyl- α' -aethylbernsteinsäure* $\text{HOOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.

Na-Aethylmalonester, Xylol, α -Bromisobuttersäureester 21 Stn. 180—190°. Mit alk. KOH kochen.³

49. α,α,α' -*Trimethylglutarsäure* $\text{HOCC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Diaethylester: 1. 30 g α -Bromisobuttersäureester, 20 g Ag-Pulver 6 Stn. 120 bis 130°. Oder mit Zink.⁴

2. Na-Acetessigester, α -Bromisobuttersäureester unter 2,5 at erhitzen.⁶

50. *Methylisobutylmalonsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$.

Diaethylester: Methylmalonester, Na-Aethylat, Isobutylbromid.⁷

51. *Tert. Amylmalonsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Diaethylester: Na-Aethylmalonsäureester, Isopropyljodid, A 100°.⁸

Aethylesternitril: Isopropylcyanessigester, Na-Aethylat, A, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ ⁹ oder α -Cyanbuttersäureester, Isopropyljodid, Na-Aethylat, A 100°.⁸

52. *Tetramethylbernsteinsäure* $\text{HOCC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.

1. 30 g α -Bromisobuttersäureester, 20 g Ag-Pulver 6 Stn. 120—130°. Mit HBr 1,7 10 Stn. Rohr 100°.⁴

2. Azoisobuttersäures K 100° oder Azoisobuttersäurenitril, 80proz. H_2SO_4 $\frac{1}{2}$ St. kochen.¹⁰

Diaethylester: 1. α -Bromisobuttersäureester, Na-Acetessigester unter 2,5 at Druck.¹³

2. Dimethylmalonsäureester-K, Wasser el.¹¹

3. Azoisobuttersäureester vorsichtig erhitzen.¹⁰

53. *Azelainsäure* $\text{HOOC}[\text{CH}_2]_7\text{COOH}$.

(1,7-Dibromheptan, Mg, Ä) + CO_2 . A: gut.¹²

Dinitril: 1,7-Dibrom(jod)heptan, KCN, A.¹³

54. *Isopropyladipinsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Dimethylester: 80 g 1-Isopropylcyclopentanon-2-carbonsäure-1-methylester + 0,2 g Na, 25 ccm Methanol 3 Stn. kochen.¹⁴

55. *Isohexylmalonsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CH}[\text{CH}_2]_3\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Diaethylester: Na-Malonester, Isohexyljodid.¹⁵

¹ FICHTER, KIEFER, BERNOULLI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4712 (1909).

² REYNOLDS: Amer. chem. Journ. **44**, 321 (1910).

³ BISCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 3410 (1890); **24**, 1051 (1891).

⁴ AUWERS, V. MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 2013 (1889).

⁵ SHDANOWITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **40**, 1362 (1909).

⁶ BISCHOFF, WALDEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 1457 (1893).

⁷ BURROWS, BENTLEY: Journ. chem. Soc. London **67**, 510 (1895).

⁸ CROSSLEY, LE SUEUR: Journ. chem. Soc. London **77**, 89 (1900).

⁹ FISCHER, RHODE, BRAUNS: Liebigs Ann. **402**, 366 (1913).

¹⁰ THIELE, HEUSER: Liebigs Ann. **290**, 39 (1895).

¹¹ Siehe Note 15 auf S. 207.

¹² BRAUN, SOBECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1926 (1911).

¹³ BRAUN, DANZIGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1971 (1912). — DIONNEAU: Ann. Chim. (9), **3**, 248 (1915).

¹⁴ KÖTZ, SCHÜLER: Liebigs Ann. **350**, 223 (1906).

¹⁵ LEVENE, ALLEN: Journ. biol. Chemistry **27**, 451 (1916). — CLARKE: Journ. chem. Soc. London **103**, 1699 (1913).

56. Hexylmalonsäure.

Diaethylester: 165 g Hexylbromid + 23 g Na, 400 ccm A, 160 g Malonester
4 Stn. Wb. A: 73%.¹

57. β - β -Diaethylglutarsäure.

Imid: 216 ccm Cyanessigester, 86 g Diaethylketon 0° + 500 ccm alk., in E.K.
ges. NH₃ 2 T stehen. A: 37%.²

58. Hexylbernsteinsäure.

4,6 g Δ^{\wedge} -Nonensäureester, 20 ccm A, 2 g KCN, 8 ccm Wasser 5½ Stn. kochen.
Verseifen.³

59. α . β' -Dimethylpimelinsäure HOOCC(CH₃)CH₂CH₂CH₂CH(CH₃)COOH.

Diaethylester: 17 g 1.4-Dimethylcyclohexanon-2-carbonsäure-1-ester + 0,3 g Na,
17 ccm A 1½ Stn. kochen.⁴

60. α . α -Dimethylpimelinsäure HOOCC(CH₃)CH₂CH₂CH₂CH(CH₃)COOH.

Diaethylester: Methylacetessigester, Na-Aethylat, Trimethylenbromid, verd. A.⁵

61. Aethylbutylmalonsäure CH₃[CH₂]₃C(C₂H₅)(COOH)₂.

Diaethylester: 14 g Aethylmalonester + 1,7 g Na, 20 ccm A + 13,5 g Butyljodid
6 Stn. Wb.⁶

62. β' -Methyl- α -aethyladipinsäure HOOCC₂H(CH₃)CH₂CH(C₂H₅)COOH.

3-Methyl-1-aethylcyclopentanon-5-carbonsäureester, Na-Aethylat 170°; mit KOH
verseifen.⁷

63. Dipropylmalonsäure HOOCC(CH₂CH₂CH₃)₂COOH.

Diaethylester: Malonester, Propyljodid, Zn.⁸

Aethylesteramid: Malonamidsäureester, Propyljodid, Na-Aethylat.⁹

Aethylesternitril: Cyanessigester, Propyljodid, alk. Na-Aethylat.¹⁰

64. β -Isopropyladipinsäure (CH₃)₂CHCH(CH₂COOH)CH₂CH₂COOH.

Aethylesternitril: δ -Brom- β -isopropylvaleriansäureester + etwas NaJ, + KCN.¹¹

65. α . α -Diaethylglutarsäure (C₂H₅)₂C(COOH)CH₂CH₂COOH.

1.1-Diaethylcyclopenten-2, KMnO₄.¹²

66. α . α . α' -Trimethyladipinsäure HOOCC(CH₃)₂CH₂CH₂CH(CH₃)COOH.

1.1.4-Trimethylcyclohexanon-2, Chromsäure-Schwefelsäure.¹³

67. Propylisopropylmalonsäure CH₃CH₂CH₂C(COOH)₂CH(CH₃)₂.

Mononitrilester: Isopropylcyanessigester, Propylbromid, alk. Na-Aethylat.¹⁴

¹ DOX: Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 1708 (1924).

² DESHAPANDE, THORPE: Journ. chem. Soc. London **121**, 1435 (1922).

³ HIGGINBOTTOM, LAPWORTH: Journ. chem. Soc. London **121**, 51 (1922).

⁴ KÖTZ: Liebigs Ann. **357**, 203 (1907).

⁵ KIPPING: Journ. chem. Soc. London **67**, 147 (1895).

⁶ RAPEL: Journ. chem. Soc. London **91**, 1837 (1907).

⁷ HALLER, DESFONTAINES: Compt. rend. Acad. Sciences **140**, 1206 (1905).

⁸ FÜRTH: Monatsh. Chem. **9**, 318 (1888). ⁹ D. R. P. 182045 (1907).

¹⁰ CONRAD: Liebigs Ann. **340**, 319 (1905).

¹¹ BLANC: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 294 (1908).

¹² KISHNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **43**, 1154 (1912).

¹³ AUWERS, HESSENLAND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 1815 (1908).

¹⁴ E. FISCHER, FLATAU: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 2984 (1909).

68. *Diisopropylmalonsäure* $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{C}(\text{COOH})_2$.

Aethylesternitril: Na-Cyanessigester, Isopropyljodid.¹

Nitrilisobutylester: 6,6 g Na, 185 ccm Isobutylalkohol + 32,4 g Cyanessigester, 65 ccm Isobutylalkohol Wb. + 55 g Isobutyljodid 40 Stn. stehen, kochen bis neutral.²

69. *Sebacinsäure* $\text{HOOC}[\text{CH}_2]_8\text{COOH}$.

(1,4-Dibrombutan, Mg, Ä) + CO_2 .³

Diaethylester: Adipinsäureester-K, Wasser el.⁴

70. *Heptylmalonsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_6\text{CH}(\text{COOH})_2$.

13,5 g Cyanessigester, 9 g Heptyljodid, 4,5 g K_2CO_3 bei 18 mm 4 Stn. kochen, 1 St. 150—160°, verseifen. A: 84%. Analog *Octylmalonsäure*: 14 mm $\frac{1}{2}$ St. 120°, 8 Stn. 160—167°. A: 95%.⁵

71. *Sek. Heptylmalonsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Diaethylester: Na-Malonester, 2-Bromheptan.⁶

72. [ϵ -*Methylhexyl*]malonsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CH}[\text{CH}_2]_4\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Diaethylester: 6-Jod-2-methylhexan, Na-Malonester.⁷

73. α,α -*Diaethyladipinsäure* $\text{HOOC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

1,1-Diaethylcyclohexanon-2, heiße 30proz. HNO_3 .⁸

74. *Propylisobutylmalonsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Diaethylester: Na-Isobutylmalonester, A, Propyljodid.⁹

75. β -*Methyl- α -propyladipinsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$.

3-Methyl-1-propylcyclopentanon-5-carbonsäureester, Na-Aethylat 170°. Mit KOH verseifen.¹⁰

76. β' -*Methyl- α -aethylpimelinsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$.

Diaethylester: 18 g 4-Methyl-1-aethylcyclohexanon-2-carbonsäure-1-ester + 0,42 g Na, 19 ccm A.¹¹

77. α -*Methyl- α' -isopropyladipinsäure* $\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Diaethylester: 3(1)-Methyl-1(3)-isopropylcyclopentanon-2-carbonsäure-1-ester, Na-Aethylat, A. Rohr 150—160°. ¹²

78. α,α' -*Diisopropylbernsteinsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOHCH}(\text{CH}_3)_2)$.

Diaethylester: α -Bromisovaleriansäureester, Ag-Pulver 150°. ¹³

¹ HESSLER: Journ. Amer. chem. Soc. **35**, 991 (1913).

² HESSLER, HENDERSON: Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 674 (1921).

³ GAUTHIER: Ann. Chim. (8), **16**, 350 (1909).

⁴ CRUM BROWN, WALKER: Liebigs Ann. **261**, 121 (1891).

⁵ ROBINSON: Journ. chem. Soc. London **125**, 227 (1924).

⁶ VENABLE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**, 1651 (1880).

⁷ LEVENE, ALLEN: Journ. biol. Chemistry **27**, 446 (1916).

⁸ MEERWEIN: Liebigs Ann. **396**, 229 (1913).

⁹ E. FISCHER, HOLZAPFEL, GWINNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 252 (1912).

¹⁰ HALLER, DESFONTAINES: Compt. rend. Acad. Sciences **140**, 1206 (1905).

¹¹ KÖTZ: Liebigs Ann. **357**, 204 (1907).

¹² BOUVEAULT, LOCQUIN: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 443, 447 (1908).

¹³ HELL, MAYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 50, 65 (1889).

79. $\alpha,\alpha,\beta,\alpha',\alpha'$ -Pentamethylglutarsäure $\text{HOCC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.
Diaethylester: α -Bromisobuttersäureester, Zn, Acetaldehyd.¹

80. α,α' -Dimethyl- α,α' -diaethylbernsteinsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})\text{C}(\text{CH}_3)\cdot(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Dinitril: Azo- α -methylbuttersäurenitril, Toluol kochen.²

81. *Hexylbernsteinsäure*.

25 g Oenanthol, 25 g Cyanessigsäure, 4 ccm 20proz. NaOH; + 18,9 g KCN, 14,6 g Eg, Wasser 5 T stehen, verseifen. A: 60%.³

82. *Nonandicarbonsäure-1.9* $\text{HOOC}[\text{CH}_2]_9\text{COOH}$.

Dinitril: 1.9-Dibromnonan, KCN verd. A. kochen.⁴

83. *Aethylhexylmalonsäure*.

Diaethylester: (37,7 g Na, 500 ccm A, 308 g Aethylmalonester) Wb.; + 272 g Hexylbromid 1½ Stn. rühren. A: 64%.⁵

84. [ζ -Methylheptyl]malonsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CH}[\text{CH}_2]_5\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Diaethylester: Na-Malonester, 7-Jod-2-methylheptan.⁶

85. β' -Methyl- α -propylpimelinsäure $\text{HOCCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Diaethylester: 4-Methyl-1-propylcyclohexanon-2-carbonsäure-1-ester, Na-Aethylat, A 150°. ⁷

86. *Dibutylmalonsäure* $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{COOH})_2$.

Diaethylester: 2,5 l A, 115 g Na; + 825 g Malonester langsam einrühren + 685 g Butylbromid in 1 St. 3 Stn. Wb. A: 92%.⁸

87. *Butylisobutylmalonsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Diaethylester: Na-Isobutylmalonester, A, Butylbromid Wb.⁹

88. β' -Methyl- α -isopropylpimelinsäure $\text{HOCCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Diaethylester: 18 g 4-Methyl-1-isopropylcyclohexanon-2-carbonsäure-1-ester + 0,4 g Na, 20 ccm A unter Druck 6 Stn. 132°. ¹⁰

89. β,β -Dipropylglutarsäure.

500 ccm A E.K. + NH_3 sätt., 0° auf 143 g Dipropylketon, 180 ccm Cyanessigester. Stehen. Mit 60proz. H_2SO_4 verseifen. A: 93,5%.¹¹

90. β' -Methyl- α -isobutyladipinsäure $\text{HOCCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{COOH}$.

Diaethylester: 4-Methylcyclopentanon-2-carbonsäure-1-ester, Isobutyljodid + Na, A.¹²

¹ BOUVEAULT: Bull. Soc. chim. France (3), **21**, 1064 (1899).

² STEFL: Ztschr. Kristallogr. Mineral. **54**, 357 (1915).

³ LAPWORTH, MCRAE: Journ. chem. Soc. London **121**, 2741 (1922).

⁴ BRAUN, DANZIGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1975 (1912).

⁵ DOX: Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 1708 (1924).

⁶ LEVENE, ALLEN: Journ. biol. Chemistry **27**, 453 (1916).

⁷ KÖTZ, NUSSBAUM, TAKENS: Journ. prakt. Chem. (2), **90**, 367 (1914).

⁸ ADAMS, MARVEL: Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 311 (1920).

⁹ E. FISCHER, HOLZAPFEL, GWINNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 249 (1912).

¹⁰ KÖTZ: Liebigs Ann. **357**, 206 (1907).

¹¹ BRAUN, STUCKENSCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 1727 (1923).

¹² DIECKMANN: Liebigs Ann. **317**, 84 (1901).

- 91.** *Isopropylisoamylmalonsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
Diaethylester: Na-Isopropylmalonester, Isoamyljodid 150—160°. ¹
- 92.** *Diisobutylmalonsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
Diaethylester: 4,6 g Na, 55 g A + 45 g Isobutylmalonester, 30 g Isobutylbromid kochen. ²
- 92 a.** *Undecandicarbonsäure* $\text{HOOC}[\text{CH}_2]_9\text{COOH}$.
Dinitril: 1.9-Dibromnonan, KCN. ³
- 93.** *Decamethylendicarbonsäure* $\text{HOOC}[\text{CH}_2]_{10}\text{COOH}$.
 1. [1.10-Dijoddecan, Mg, Ä] + CO_2 . ⁴
 2. Pimelinsäureester-K, Wasser el. ⁵
Nitrilsäure: 200 g Bromundecylsäure, 1200 ccm Methanol, 30 g Na_2CO_3 , 100 ccm Wasser kochen; + 100 g NaCN, 300 ccm Wasser 1 St. kochen. A: 155 g. ⁶
Dinitril: 1.10-Dibrom(jod)decan, KCN, verd. A. A: 86%. ⁵
- 94.** *Isobutylisoamylmalonsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
Diaethylester: Na-Isobutylmalonester, Isoamyljodid 150—200°. ¹
- 95.** *(η -Methyloctyl)malonsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CH}[\text{CH}_2]_{16}\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Diaethylester: 8-Jod-2-methyloctan, Na-Malonester. ⁷
- 96.** β . β . β' . β' -*Tetramethylkorksäure* $(\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOH})$.
Diaethylester: Na- β . β -Dimethylglutarsäuremonoester, Wasser el. ⁸
- 97.** *Tetraethylbernsteinsäure* $\text{HOOC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COOH}$.
Diaethylester: Diaethylmalonester-Na, Wasser el. ⁹
Dinitril: Azoethylbuttersäurenitril, Toluol kochen. ¹⁰
- 98.** *Brassylsäure* $\text{HOOC}[\text{CH}_2]_{11}\text{COOH}$.
Dinitril: 1.11-Dibrom(jod)undecan, KCN, verd. A. ¹¹
- 99.** *Diisoamylmalonsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
Diaethylester: Isoamylmalonester, Isoamylbromid, alk. Na-Aethylat 4 Stn. Wb. ¹²
- 100.** *(β -Butylhexyl)malonsäure* $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2]_2\text{C}(\text{COOH})_2$.
Diaethylester: 5'-Jod-5-methylnonan, Na-Malonester. ¹³
- 101.** *Dodecamethylendicarbonsäure* $\text{HOOC}[\text{CH}_2]_{12}\text{COOH}$.
Diaethylester: Korksäureester-K, Wasser el. ¹⁴
Dinitril: 1.12-Dibromdecan, KCN. ³
- 101 a.** *Tridecandicarbonsäure* $\text{HOOC}[\text{CH}_2]_{13}\text{COOH}$.
Dinitril: 1.13-Dibromtridecan, KCN. ³

¹ NEF: Liebig's Ann. **318**, 159 (1901).

² BENTLEY, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **73**, 61 (1898).

³ CHUIT: Helv. chim. Acta **9**, 264 (1926).

⁴ BRAUN, SOBECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1927 (1911).

⁵ CHUIT: Helv. chim. Acta **9**, 266 (1926). — BRAUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4550 (1909). ⁶ BARNETT, COOK, NIXON: Journ. chem. Soc. London **1927**, 508.

⁷ LEVENE, ALLEN: Journ. biol. Chemistry **27**, 449 (1916).

⁸ WALKER, WOOD: Journ. chem. Soc. London **89**, 600 (1906).

⁹ WALKER, WALKER: Journ. chem. Soc. London **87**, 962 (1905).

¹⁰ STEFL: Diss. München, Technik 1914, 14.

¹¹ BRAUN, DANZIGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1978 (1912).

¹² FOURNIER: Compt. rend. Acad. Sciences **128**, 1288 (1899).

¹³ LEVENE, CRETCHER: Journ. biol. Chemistry **33**, 510 (1918).

¹⁴ CRUM BROWN, WALKER: Liebig's Ann. **261**, 123 (1891).

102. *Undecylmalonsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{10}\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Diaethylester: 1-Jodundecan, Malonester, Na-Aethylat.¹

Aethylesternitril: Undecyljodid, Cyanessigester, K_2CO_3 14 mm 6 Stn. 150°. A: 84%.²

103. *Tetrapropylbernsteinsäure* $\text{HOOC}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.

Diaethylester: Dipropylmalonester-K, Wasser el.³

104. *Tetradecandicarbonsäure* $\text{HOOC}[\text{CH}_2]_{14}\text{COOH}$.

Diaethylester: Azelainsäureester-Na, Wasser el.⁴

105. *Tetradecylmalonsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{13}\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Mononitril: α -Brompalmitinsäureester 4—5 T in A + etw. üb. konz. wäss. KCN kochen.⁵

105 a. *Pentadecandicarbonsäure* $\text{HOOC}[\text{CH}_2]_{15}\text{COOH}$.

Dinitril: 1.15-Dibrompentadecan, KCN.⁶

106. β -*(α . α . γ . γ -Tetramethyl)butyladipinsäure* $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}(\text{CH}_2\cdot\text{COOH})[\text{CH}_2]_2\cdot\text{COOH}$.

125 ccm 50proz. HNO_3 110° + 0,2 g Na-Vanadat rühren, + wenig 4-(α . α . γ . γ -Tetramethyl)butylcyclohexanol-1, auf 55—65° abkühlen, + 42 g Tetramethylbutylcyclohexanol. 1 St. weiter rühren. A: 60%.⁷

106. *Octadecandisäure* $\text{HOOC}[\text{CH}_2]_{16}\text{COOH}$.

Diaethylester: Sebacinsäureester-K, Wasser el.⁸

Dinitril: 1.16-Dibromhexadecan, KCN.⁹

107. *Tetradecylbernsteinsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{13}\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.

Dinitril: 18 g Cetendibromid, 15 g KCN, 25 g A 30 Stn. 160—190°. ¹⁰

107 a. *Heptadecandicarbonsäure* $\text{HOOC}[\text{CH}_2]_{17}\text{COOH}$.

Dinitril: 1.17-Dibromheptadecan, KCN.⁹

108. *Cetylmalonsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{15}\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Diaethylester: Malonester, Na-Aethylat, A, Cetyljodid.¹¹ A: 84%.

Aethylesternitril: 1. 50 g α -Bromstearinsäureester, A, warm ges. Lösung von 14 g KCN in Wasser 5—6 T kochen.¹²

2. Cyanessigester, Hexadecylmalonsäure, K_2CO_3 20 mm 4 Stn 170—180°. A: 90%.¹³

109. *Diocetylmalonsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_7\text{C}(\text{COOH})_2[\text{CH}_2]_7\text{CH}_3$.

Diaethylester 20 g Malonester + 5,75 g Na, A + 60 g Octyljodid.¹⁴

¹ LEVENE, WEST, ALLEN, VAN DER SCHEER: Journ. biol. Chemistry **23**, 73 (1915).

² ROBINSON: Journ. chem. Soc. London **125**, 227 (1924).

³ CRICHTON: Journ. chem. Soc. London **89**, 933 (1906).

⁴ CARMICHAEL: Journ. chem. Soc. London **121**, 2545 (1922).

⁵ HELL, JORDANOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 988 (1891).

⁶ Siehe Note 3 auf S. 212.

⁷ NIEDERL, SMITH: Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 715 (1937).

⁸ CRUM BROWN, WALKER: Liebigs Ann. **261**, 125 (1891).

⁹ CHUIT: Helv. chim. Acta **9**, 264 (1926).

¹⁰ KRAFFT, GROSJEAN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 2355 (1890).

¹¹ GUTHZEIT: Liebigs Ann. **206**, 357 (1881).

¹² HELL, SADOWSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 2778 (1891).

¹³ ROBINSON: Journ. chem. Soc. London **125**, 227 (1924).

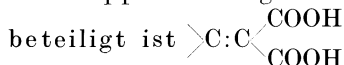
¹⁴ CONRAD, BISCHOFF: Liebigs Ann. **204**, 163 (1880).

- 110. Octadecylmalonsäure** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{17}\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Diaethylester: Octadecyljodid, Na-Malonester.¹
Aethylesternitril: α -Bromarachinsäureester, A, üb. konz. wäss. KCN.²
- 111. Eikosandicarbonsäure** $\text{HOOC}[\text{CH}_2]_{20}\text{COOH}$.
Diaethylester: Decandicarbonsäureester-Na, verd. A el.
 Analog *Tetrakosandicarbonsäure, Octakosandicarbonsäure*.³
- 112. Dokosandicarbonsäure-1.22** $\text{HOOC}[\text{CH}_2]_{22}\text{COOH}$.
Dimethylester: Brassylsäuremethylester-Na, verd. A el. A: 60%.⁴
- 113. Eikosylmalonsäure** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{19}\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Mononitril: α -Brombehensäure, KCN, A kochen.⁵
- 114. α,α' -Didecylbernsteinsäure** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_9\text{CHCOOHCHCOOH}[\text{CH}_2]_9\text{CH}_3$.
Diaethylester: α -Bromlaurinsäureester, fein vert. Ag erhitzen.⁶
- 115. Dokosylmalonsäure** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{12}\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Diaethylester: 1 Joddokosan, Na-Aethylat, Malonester, A.^{1, 7}
- 116. Octylcetylmalonsäure** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{15}\text{C}(\text{COOH})_2[\text{CH}_2]_7\text{CH}_3$.
Diaethylester: Cetylmalonester, Octyljodid, Na-Aethylat, A.⁸
- 117. α,α' -Ditetradecylbernsteinsäure** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{13}\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})[\text{CH}_2]_{13}\text{CH}_3$.
 α -Brom(Jod)palmitinsäure, Heptan, Ag-Staub.⁹
- 118. Dicytymalonsäure** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{15}\text{C}(\text{COOH})_2[\text{C}_1\text{H}_2]_5\text{CH}_3$.
Diaethylester: Malonester, alk. Na-Aethylat, Cetyljodid kochen.¹⁰
- 119. Duotriacontandicarbonsäure** $\text{HOOC}[\text{CH}_2]_{32}\text{COOH}$.
Diaethylester: Hexadecandicarbonsäureester-Na, Wasser el.¹¹

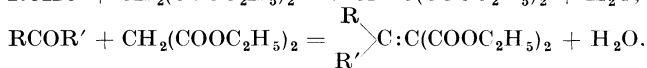
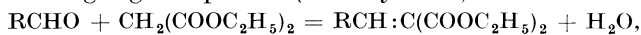
VII. Olefindicarbonsäuren.

a) β -Dicarbonsäuren.

1. Säuren, an deren Doppelbindung das Methylen-C-Atom



Die *Ester* dieser Alkylenmalonsäuren entstehen beim Erhitzen von Aldehyden oder Ketonen mit Malonsäureestern bei Gegenwart von Acetanhydrid (evtl. auch ZnCl_2),¹² oder weniger gut Piperidin (Diaethylamin).¹³



¹ HANS MEYER, BROD, SOYKA: Monatsh. Chem. **34**, 1132 (1913).

² BACZEWSKI: Monatsh. Chem. **17**, 542 (1886).

³ FAIRWEATHER: Proceed. Roy. Soc. Edinburgh **46**, 71 (1926).

⁴ RUZICKA, STOLL: Helv. chim. Acta **16**, 496 (1933).

⁵ FILETI: Gazz. chim. Ital. **27 II**, 301 (1897).

⁶ AUWERS, BETTERIDGE: Liebigs Ann. **298**, 179 (1897).

⁷ BRIGL: Ztschr. physiol. Chem. **95**, 181 (1915).

⁸ BRIGL: Ztschr. physiol. Chem. **95**, 171 (1915).

⁹ JONES: Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 591 (1915).

¹⁰ GUTHZEIT: Liebigs Ann. **206**, 362 (1881).

¹¹ FAIRWEATHER: Proceed. Roy. Soc. Edinburgh **45**, 283 (1925).

¹² Chlorzink beschleunigt die Umsetzung und setzt die Reaktionstemperatur herab.

¹³ Bei der Kondensation mit Hilfe von Basen entstehen vorwiegend die Tetra-

An Stelle von Formaldehyd kann Methylenjodid verwendet werden.

Methylenmalonsäureester: Malonester, Formaldehyd, Piperidin- oder Diaethylamin, oder Malonester, Methylenjodid (3).

Aethylidenmalonsäureester: Malonester, Acetaldehyd, Acetanhydrid mit oder ohne ZnCl_2 (5).

Trichloroethylidenmalonester: Malonester, Chloral, Acetanhydrid (5).

Propylidenmalonsäureester: Malonester, Propionaldehyd, Acetanhydrid (7).

Isopropylidenmalonsäureester: Malonester, Aceton, Acetanhydrid, ZnCl_2 (9).

Isobutylidenmalonsäureester: Malonester, Isobutyraldehyd, Acetanhydrid (15).

Isoamylidenmalonsäureester: Malonester, Isovaleraldehyd, Acetanhydrid (16).

Die *Nitrilsäuren* entstehen aus Cyanessigsäure und Aldehyden (Ketonen) schon bei Wasserbadtemperatur. Als Zusätze dienen gegebenenfalls Acetanhydrid, Piperidin, Diaethylamin, salzsaures Piperidin oder Anilin-Chlorzink.

Aethylidenmalonsäurenitril: Cyanessigsäure, Acetaldehyd mit und ohne Piperidin (5).

Propylidenmalonsäurenitril: Cyanessigsäure, Propionaldehyd (7).

Isopropylidenmalonsäurenitril: Cyanessigsäure, Aceton, HCl-Piperidin (9).

Nitrilester: Cyanessigester, Aceton mit Anilin- ZnCl_2 oder Diaethylamin (9).

Isobutylidenmalonsäurenitril: Cyanessigsäure, Isobutyraldehyd (15).

Isoamylidenmalonsäurenitril: Cyanessigsäure, Isovaleraldehyd, Piperidin (16).

β -*Aethyl- α -butylen- α,α -dicarbonsäurenitrilester*: Na-Cyanessigester, Diaethylketon (21).

Das *Dinitril* der *Isopropylidenmalonsäure* entsteht aus Malonitril, Aceton und Kaliumalkoholat (9).

2. Säuren, deren Doppelbindung sich innerhalb eines in das Malonsäuremolekül eingeführten einwertigen Radikals befindet, z. B.



Die *Ester* dieser Säuren entstehen:

Aus Na-Malonester und ungesättigtem Halogenalkyl.

Allylmalonsäureester: Na-Malonester, Allyljodid (8).

Dimethylallylmalonsäureester: Na-Malonester, Dimethylallylbromid, A (17).

Diaethylallylmalonsäureester: Na-Malonester, 1.3-Dibrom-3-ethylpentan (29).

Undecylenylmalonsäureester: Na-Malonester, A, Undecylenylbromid (30).

δ -*Methyl- γ -hexylen- α,α -dicarbonsäureester*: Na-Malonester, 1.3-Dibrom-3-methylpentan (24).

Durch Alkylierung von Allylmalonsäureestern.

Methyl- β -bromallylmalonester: Na- β -Bromallylmalonester, CH_3J^1 (11).

Aethylallylmalonsäureester: Allylmalonester, Na-Aethylat, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (18).

Propylallylmalonsäureester: Allylmalonester, Na-Aethylat, Propylbromid (25).

Isopropylallylmalonsäureester: Allylmalonester, Na-Aethylat, Isopropylbromid (26).

Der *Nitrilester* der *Propylallylmalonsäure* entsteht aus Propylcyanessigester, Na-Aethylat, A und Allyljodid (25).

carbonsäureester $\text{RCH}[\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2]_2$. KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 2585 (1898). ¹ Oder aus Na-Methylmalonester, 1.2.3-Tribrompropan.

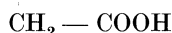
b) Olefinische γ -Dicarbonsäuren.

Man kann drei Gruppen dieser Säuren unterscheiden:

1. Säuren, deren Doppelbindung zwischen den beiden, die Carboxylgruppe trennenden C-Atomen liegt: $R \cdot C = C - R'$ (Aethylendicarbonsäuren);



2. Säuren, bei denen eines der zwischenliegenden C-Atome noch direkt an der Doppelbindung beteiligt ist: $> C = C - \text{COOH}$ (Itaconsäurereihe);



3. Säuren, bei denen sich die Doppelbindung in der Seitenkette befindet, z. B. $\text{CH}_2 : \text{CHCH}_2\text{CHCOOH}$.



Von allen Säuren gibt es Cis- und Transformen.

1. Aethylendicarbonsäuren.

Fumarsäure: aus Chloressigsäure, Benzol durch *ultraviolettes Licht*.

Durch indirekte Synthese aus malonsaurem Ag, Wasser, Dichlor(brom)-essigsäure oder aus Malonsäure, Glyoxylsäure und Pyridin.

Dimethylester: Diazoessigsäuremethylester, Cu, Ligroin.

Dinitril: festes Acetylendijodid, A, KCN, besser mit CuCN (1).

Maleinsäure: Falls die Angabe von TANATAR¹ richtig ist, daß das Einwirkungsprodukt von KOH auf α, α -Dibrompropionsäure, die α -Bromacrylsäure $\text{CH}_2 : \text{CBr} \cdot \text{COOH}$, mit KCN eine Substanz liefert, die beim Verseifen Maleinsäure ergibt, liegt hier eine sehr merkwürdige Umlagerung vor:



Dimethylester: Diazoessigsäuremethylester, Cu, Ligroin (2).

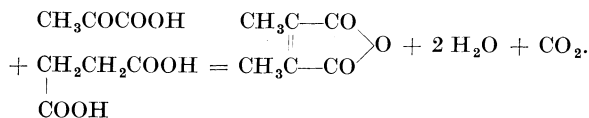
Diaethylester: Dichloressigester + Ag oder + Na, Ä (2).

Dinitril: flüssiges Acetylendijodid, A, KCN. Besser mit CuCN (2).

α -*Methylmesaconsäureester*: Diazopropionsäureester erhitzen (7a).

Pyrocinchonsäure, Anhydrid: 1. α -Dichlor(Brom)propionsäure, Ag.

2. Brenztraubensäure, bernsteinsaures Na, Acetanhydrid (7b):

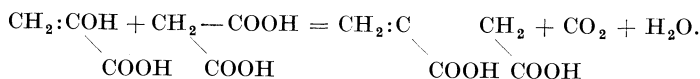


Methylaethylmaleinsäure, Anhydrid: Brenzweinsäure, Brenztraubensäure, Acetanhydrid (15a).

2. Itaconsäurereihe.

Itaconsäure: Brenztraubensäure, Malonsäure Eg (4).

Die Brenztraubensäure tritt dabei in ihrer Enolform auf:



Teraconsäurediaethylester: Aceton, Bernsteinsäureester, Na-Aethylat (13).

γ -*Methyl- γ -aethylitaconsäureester*: Bernsteinsäureester, Methylaethylketon, Na-Aethylat, Ä (20).

¹ TANATAR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**, 159 (1880).

3. Disjunkte Dicarbonsäuren.

Zu den Homologen der Glutaconsäure gelangt man durch Alkylierung, da die α -ständige Methylengruppe zwei durch Natrium vertretbare H-Atome enthält.¹

α,α -Dimethylglutaconsäurediaethylester: Glutaconsäureester, Na, \ddot{A} , CH_3J (10).

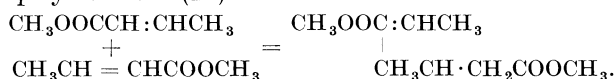
α,β -Dimethylglutaconsäurediaethylester: β -Methylglutaconsäureester, Na, A oder \ddot{A} , CH_3J (14).

α,β,γ -Trimethylglutaconsäurediaethylester: α,β -Dimethylglutaconsäureester, Na-Aethylat, CH_3J (22).

α,α,γ -Trimethylglutaconsäurediaethylester: α,γ -Dimethylglutaconsäureester, alk. Na-Aethylat, CH_3J (23).

Hydromuconsäuren. α -Methylenglutarsäuredimethylester: durch Polymerisation des Acrylsäuremethylesters mit Na-Methylat (6).

α -Aethylidenglutarsäureester, Dicrotonsäure: Crotonsäureester wird durch Na in A oder \ddot{A} polymerisiert (19).



Isoamylidenglutarsäureester: Glutarsäureester, Isovaleraldehyd, Na (27).

β' -Methyl- α -allyladipinsäureester: entsteht unter Ringsprengung aus Na-Methylcyclopentanoncarbonsäureester mit Allyljodid (28).

γ -Methyl- γ -aethylidenbrenzweinsäureester: aus Bernsteinsäureester, Methylaethylketon, Na-Aethylat, \ddot{A} (20).

Beschreibung der Synthesen.

1. Fumarsäure $\text{HOOCCH}:\text{CHCOOH}$.

1. Malonsaures Ag, wenig Wasser, Dichlor(brom)essigsäure kochen.²

2. Wasserfreie Glyoxylsäure, Malonsäure, Pyridin erwärmen.³

3. Chloressigsäure, Benzol im ultravioletten Licht.⁴

Dimethylester: Diazoessigsäuremethylester, Cu-Bronze, Ligroin kochen.⁵

Dinitril: festes Acetylendijodid, A, KCN kochen.⁶ Besser mit CuCN bei 135 — 140° , zuletzt 200° .⁷

2. Maleinsäure $\text{HOOCCH}:\text{CHCOOH}$.

α,α -Dibrompropionsäure, üb. KOH, Wasser kochen, + KCN, Wasser 6—8 Stn. kochen.⁸

Dimethylester: Diazoessigsäuremethylester, Cu-Bronze, Ligroin kochen.⁵

Diaethylester: Dichloressigester, mol. Ag Rohr 220° oder in \ddot{A} + Na.⁹

Dinitril: flüssiges Acetylendijodid, A, KCN kochen.¹⁰ Besser mit CuCN bei 165 — 170° , zuletzt 200° .⁷

¹ HENRICH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 2103 (1898); **32**, 670 (1899); **35**, 1663 (1902). — Monatsh. Chem. **20**, 539 (1899). — BLAISE: Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 1015 (1903).

² KOMNENOS: Liebigs Ann. **218**, 169 (1883). — TANATAR: Liebigs Ann. **273**, 50 (1893). ³ DOEBNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 54 (1901).

⁴ EULER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 1370 (1916).

⁵ LOOSE: Journ. prakt. Chem. (2), **79**, 508 (1909).

⁶ KEISER: Amer. chem. Journ. **12**, 101 (1890).

⁷ Nach JENNEN: Bull. Ac. Belg. (5) **22**, 1169 (1936) mit KCN in A oder mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$ in \ddot{A} oder ohne Lösungsmittel keine Reaktion.

⁸ TANATAR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**, 159 (1880).

⁹ TANATAR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 1564 (1879).

¹⁰ KEISER, McMASTER: Amer. chem. Journ. **46**, 521 (1911).

3. *Methylenmalonsäure* $\text{CH}_2:\text{C}(\text{COOH})_2$.*Dimethylester*: Malonester, Formaldehyd, Piperidin, A dest.¹*Diaethylester*: 1. Na-Malonester, Methylenjodid, dest.²2. Malonester, etwas üb. Formaldehyd, Diaethylamin.³4. *Itaconsäure* $\text{CH}_2:\text{C}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.Brenztraubensäure, Malonsäure, 1 T. Eg Wb.⁴5. *Aethylidenmalonsäure* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{C}(\text{COOH})_2$.*Diaethylester*: 100 g Malonester, 57 g Acetaldehyd, 100 g Acetanhydrid + ZnCl_2 50° Rohr^{5, 6} oder ohne ZnCl_2 30 Stn. 100°. A: 70%.⁷*Mononitril*: 8,8 g Acetaldehyd, 17 g Cyanessigsäure, 0,4 g Piperidin, 30 cm Hg Überdruck 4 Stn. 70°,⁸ oder mit üb. Acetaldehyd ohne Piperidin Rohr 10 Stn. 90—95°.⁹*Trichloroethylidenmalonester*: Chloral, Malonester, Acetanhydrid 150—160°.⁵6. *Methylenglutarsäure* $\text{HOOC}(\text{:CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.*Dimethylester*: Acrylsäuremethylester, Na-Methylat.¹⁰7. *Propylidenmalonsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}:\text{C}(\text{COOH})_2$.*Diaethylester*: Malonester, Propionaldehyd, Acetanhydrid, Rohr 100°.¹¹*Mononitril*: Propionaldehyd, Cyanessigsäure Rohr 85°.¹²7a. α -*Methylmesaconsäure* $\text{HOOC}(\text{:CH}_3)\text{COOH}$.*Diaethylester*: Diazopropionsäuresäureester erhitzen.¹³7b. *Pyrocinchonsäure* $\text{HOOC}(\text{:C}(\text{CH}_3)_2)\text{COOH}$.*Anhydrid*: 1. α -Dichlor(brom)propionsäure, mol. Ag.¹⁴2. Brenztraubensäure, bernsteinsaures Na, Acetanhydrid.¹⁵8. *Allylmalonsäure* $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.*Diaethylester*: Na-Malonester, Allyljodid.¹⁶*Aethylesternitril*: Na-Cyanessigester, Allyljodid.¹⁷¹ MEERWEIN, SCHÜRMAN: Liebigs Ann. **398**, 214 (1913).² ZELINSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 3295 (1889).³ HAWORTH, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **73**, 333, 340 (1898). — KOMPPA: Chem. Ztrbl. **1898 II**, 1169.⁴ GARZAROLI-TURNLACKH: Monatsh. Chem. **20**, 467 (1899).⁵ Siehe Note 2 auf S. 217.⁶ AUWERS, EISENLOHR: Journ. prakt. Chem. (2), **84**, 101 (1911).⁷ GOSS, INGOLD, THORPE: Journ. chem. Soc. London **123**, 3392 (1923).⁸ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 1181 (1923).⁹ FIQUET: Bull. Soc. chim. France (3), **7**, 768 (1892).¹⁰ PECHMANN, ROEHM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 428 (1901).¹¹ KOETZ: Journ. prakt. Chem. (2), **75**, 477 (1907).¹² STRASSMANN: Monatsh. Chem. **18**, 731 (1897).¹³ CURTIUS, MÜLLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1272 (1904).¹⁴ OTTO, BECKURTS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 826, 835 (1885).¹⁵ KETTNER: Liebigs Ann. **304**, 156 (1899).¹⁶ CONRAD, BISCHOFF: Liebigs Ann. **204**, 168 (1880).¹⁷ SCHREIBER, MEISEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 247 (1915).

9. *Isopropylidenmalonsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}(\text{COOH})_2$.

Diaethylester: Aceton, Malonester, Acetanhydrid, etwas ZnCl_2 100°. ¹

Methylesternitril: Aceton, Cyanessigester + Anilin, ZnCl_2 Wb. ²

Aethylesternitril: Aceton, Cyanessigester, Diaethylamin ¹ oder mit Anilin, ZnCl_2 . ²

Mononitril: Aceton, Cyanessigsäure, Piperidin-HCl. ³

Dinitril: 6,6 g Malonitril, 10 ccm Aceton + 30 ccm A + 0,75 g K, 10 ccm A kühlen. 4 T stehen. A: 70%. ⁴

10. α -*Dimethylglutaconsäure* $\text{HOOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}:\text{CHCOOH}$.

Diaethylester: Glutaconsäureester bei 0° methylieren mit Na in Ä, CH_3J . ⁵

11. *Methylallylmalonsäure* $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$.

Methyl- β -bromallyl-malonester: 1.2.3-Tribrompropan, Na-Methylmalonester, A oder Na- β -Bromallyl-malonester, CH_3J . ⁶

12. *2-Methylbuten-1-dicarbonssäure-1.1* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{C}(\text{COOH})_2$.

Aethylesternitril: Methylaethylketon, Cyanessigester + Anilin, ZnCl_2 Wb. ⁷

13. *Teraconsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.

Diaethylester: Aceton, Bernsteinsäureester, festes Na-Aethylat, Ä. E. K. ⁸

14. α - β -*Dimethylglutaconsäure* $\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHCOOH}$.

Diaethylester: 8 g β -Methylglutaconsäureester, 1,9 g Na, 30 g CH_3J , wenig A, Rohr 120° oder 4 g Ester, 0,96 g Na, 10 g CH_3J , Ä. ⁹

15. *Isobutylidenmalonsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}:\text{C}(\text{COOH})_2$.

Diaethylester: 50 g Isobutyraldehyd, 100 g Malonester, 1½ Mol Acetanhydrid 3 T Wb. ¹⁰

Mononitril: Cyanessigsäure, Isobutyraldehyd 8 Stn. 100°. ¹¹



Anhydrid: Brenzweinsäure, Brenztraubensäure, Acetanhydrid. ¹²

16. *Isoamylidenmalonsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}:\text{C}(\text{COOH})_2$.

Diaethylester: Malonester, Acetanhydrid, Isovaleraldehyd. ¹³

Mononitril: 17 g Isovaleraldehyd, 17 g Cyanessigsäure, 0,4 g Piperidin 4 Stn. 70—75°. A: gut. ¹⁴

17. *Dimethylallylmalonsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Diaethylester: 100 g Malonester, 15,5 g Na, 250 ccm A + 100 g Dimethylallylbromid, 100 ccm A 2 Stn. Wb. A: 91,5%. ¹⁵

¹ KOMPPA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3532 (1900).

² Siehe Note 17 auf S. 218.

³ D. R. P. 162 281 (1905). ⁴ SCHENCK, FINKEN: Liebigs Ann. **462**, 271 (1928).

⁵ BLAISE: Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 1015 (1903).

⁶ PERKIN, SIMONSEN: Journ. chem. Soc. London **91**, 830 (1907).

⁷ SCHEIBER, MEISEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 259 (1915).

⁸ STOBBE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 2314 (1893); **36**, 198 (1903).

⁹ FEIST, BEYER: Liebigs Ann. **345**, 123 (1906). — THORPE, WOOD: Journ. chem. Soc. London **103**, 1759 (1913).

¹⁰ SCHRYVER: Journ. chem. Soc. London **63**, 1344 (1893).

¹¹ BRAUN: Monatsh. Chem. **17**, 219 (1898).

¹² FITTIG, PARKER: Liebigs Ann. **267**, 204 (1892).

¹³ RUHEMANN, CUNNINGTON: Journ. chem. Soc. London **73**, 1011 (1898).

¹⁴ D. R. P. 156 560 (1905). — AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 1181 (1923).

¹⁵ STAUDINGER, KREIS, SCHILL: Helv. chim. Acta **5**, 750 (1922).

- 18.** *Aethylallylmalonsäure* $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{COOH})_2$.
Diaethylester: Allylmalonester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Na-Aethylat.¹
- 19.** *Dicrotonsäure* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{C}(\text{COOH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$.
Dimethyl(aethyl)ester: Crotonsäure(methyl)ester + Na-Aethylat + A oder + Na, Ä.²
- 20.** *γ -Methyl- γ -aethylidenbrenzweinsäure* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$.
 Bernsteinsäureester + Methylaethylketon, Na-Aethylat, Ä.
 Daneben *γ -Methyl- γ -aethylitakonsäure*: $\text{CH}_3\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5):\text{C}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.³
- 21.** *β -Aethyl- α -butylen- α -dicarbonsäure* $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}(\text{COOH})_2$.
Mononitrit: Na-Cyanessigester, Diaethylketon, A Wb.⁴
- 22.** *α . β . γ -Trimethylglutaconsäure* $\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3):\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.
Diaethylester: Tiefer schm. α . β -Dimethylglutaconsäureester, Na-Aethylat, CH_3J , A stehen. Oder aus dem höher schm. Ester bei 120° .⁵
- 23.** *α . α . γ -Trimethylglutaconsäure* $\text{HOOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.
Diaethylester: α . γ -Dimethylglutaconsäureester, Na-Aethylat, A + CH_3J Wb.⁶
- 24.** *δ -Methyl- γ -hexylen- α . α -dicarbonsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Diaethylester: Na-Malonester, 1.3-Dibrom-3-methylpentan.⁷
- 25.** *Propylallylmalonsäure* $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Aethylesternitrit: Propylcyanessigester, Na-Aethylat, A + Allyljodid $50\text{--}60^\circ$.⁸
Diaethylester: Allylmalonester, Propylbromid, Na-Aethylat.¹
- 26.** *Isopropylallylmalonsäure* $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
Diaethylester: Allylmalonester, Isopropylbromid, Na-Aethylat.¹
- 27.** *Isoamylidenglutarsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}:\text{C}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.
Diaethylester: Glutarsäureester, Isovaleraldehyd, Na.⁹
- 28.** *β' -Methyl- α -allyladipinsäure* $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$.
Diaethylester: Na-Methylcyclopentanoncarbonsäureester, Allyljodid.¹⁰
- 29.** *Diaethylallyl-malonsäure* $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Diaethylester: Na-Malonester, 1.3-Dibrom-3-aethylpentan.¹¹
- 30.** *Undecylenylmalonsäure* $\text{CH}_2:\text{CH}[\text{CH}_2]_9\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Diaethylester: 4115 g Undecylenylbromid, 3095 g Malonester, 409 g Na, A 4 Stn. Autokl. 150° . A: 4400 g.¹²

¹ HJELT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 1856 (1896).

² PECHMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3323 (1900). — MICHAEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3766 (1900).

³ STOBBE, STRIGEL, MEYER: Liebigs Ann. **321**, 105 (1902).

⁴ GARDNER, HAWORTH: Journ. chem. Soc. London **95**, 1965 (1909).

⁵ THORPE, WOOD: Journ. chem. Soc. London **103**, 1759 (1913).

⁶ BLAISE: Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 1023 (1902).

⁷ IPATIEW: Journ. prakt. Chem. (2), **59**, 549 (1899).

⁸ E. FISCHER, BRIEGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 1521 (1915).

⁹ FITTIG, BRONNERT: Liebigs Ann. **282**, 344 (1894).

¹⁰ HALLER, DESFONTAINES: Compt. rend. Acad. Sciences **136**, 1614 (1903).

¹¹ IPATIEW: Journ. prakt. Chem. (2), **59**, 546 (1899).

¹² CHUIT, BOELSING, HAUSSER, MALET: Helv. chim. Acta **10**, 113 (1927).

VIII. Diolefindicarbonsäuren.

a) Mit normaler Kette.

Muconsäure: Glyoxal, Malonsäure, Pyridin (2).

Durch *Ringsprengung* aus Brenzcatechin und *Silberoxyd* oder aus Phenol und *Peressigsäure*, Eg (2).

Chlor(Brom)muconsäure: Bromphenol, Peressigsäure (2).

b) Mit verzweigten Ketten.

1. Derivate der Malonsäure.

Aus ungesättigten Carbonylverbindungen (Halogenalkylen), Malonsäure:

Crotylidenmalonsäure: Crotonaldehyd, Malonsäure, Pyridin (3).

β-Methyl-γ-aethylallylidenmalonsäureester: α-Methyl-β-aethylacrolein, Malonester, Piperidin (7).

Diallylmalonsäureester: Na-Malonester, Allyljodid oder Malonester, Allyljodid, Zn (8).

Bis-β-bromallylmalonester: Na-Malonester, A, 1.2.3-Tribrompropan (8).

Dibutenylmalonester: Na-Malonester, β-Butenylbromid (9).

Citrylidenmalonsäure: Citral, Malonsäure mit Pyridin, Piperidin oder Aethylamin (14).

Dodecapentaenalmalonsäure: Dodecapentaenal, Malonsäure, Pyridin, Piperidin.²

Nitrilsäuren werden analog mit *Cyanessigsäure* dargestellt.

Crotylidenmalonsäurenitril: Cyanessigsäure, Crotonaldehyd (3).

β,δ-Dimethyl-α,γ-pentadien-α,α-dicarbonsäurenitril: Cyanessigsäure, Mesityloxyd, HCl-Piperidin (10).

Citronellidenmalonsäurenitril: Cyanessigsäure, Citronellal, NaOH (12).

Citrylidenmalonsäurenitril: Cyanessigsäure, Citral mit NaOH oder Piperidin (14).

Nitrilester: Cyanessigester, Citral, alk. Na-Aethylat (14).

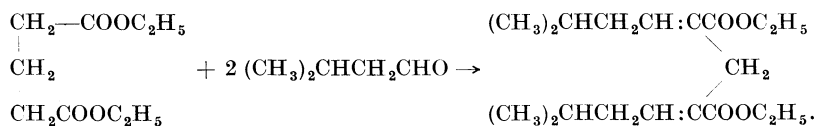
2. Fulgensäuren.

α,α,δ,δ-Tetramethylfulgensäureester: Teraconsäureester, Aceton, Na-Aethylat (10a).

Dimethylisopropylfulgensäureester: Teraconsäureester, Isobutyraldehyd, Na-Aethylat (11).

3. Glutarsäurederivate.

In Gegenwart von Natrium oder Na-Aethylat läßt sich der Glutarsäureester, wenn auch mit schlechten Ausbeuten, mit 2 Mol Carbonylverbindung kondensieren:¹



α,α'-Diisoamylidenglutarsäureester: Glutarsäureester, 2 Mol Isovaleraldehyd, Na (13).

4. Glutaconsäurederivate.

α-Aethylidenglutaconsäureester: Glutaconsäureester, Acetaldehyd, Diaethylamin (4).

¹ FITTIG, BRONNERT: Liebig's Ann. 282, 336, 346, 357 (1894).

² KUHN, GRUNDMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 70, 1318 (1937).

IX. Acetylen- und Polyacetylendicarbonsäuren.

1. Acetylendicarbonsäuren.

Acetylendicarbonsäure: nach GRIGNARD aus AcetylendiMgBr, Ä und CO₂ (1).
δ-Pentin-β.β-dicarbonsäureester: Na-γ-Butindicarbonsäureester, CH₃J (6).

2. Diacetylendicarbonsäuren.

Diacetylendicarbonsäure: propargylsaures Cu und Ferricyankalium (15).
 Oder nach GRIGNARD aus DiacetylendiMgBr, Ä und CO₂ (15).
Dipropargyldicarbonsäure: nach GRIGNARD aus DipropargyldiMgBr, Ä, CO₂ (16).

3. Tetraacetylendicarbonsäure.

Aus diacetylen-carbonsaurem Cu mit Ferricyankalium (17).

Beschreibung der Synthesen.

1. *Acetylendicarbonsäure* HOOC:CCOOH.

AcetylendiMgBr, Ä + CO₂.¹

2. *Muconsäure* HOOCCH:CHCH:CHCOOH.

1. 30 g Glyoxal, 162 g Malonsäure, 180 g Pyridin 3—4 Stn. Wb. A: gering.²
2. 0,25 g Brenzcatechin, 1 g Ag₂O, 15 ccm Ä 4 Min. schütteln, über Na₂SO₄ filtrieren, auf 4 ccm konz. Bei 0° + einige Tropfen 20proz. Peressigsäure in Eg. A: 0,043 g.³
3. Phenol, 3 Mol 10proz. Peressigsäure 10 T stehen.⁴
- 3-Brom(chlor)muconsäure: 12 g Bromphenol, 83 g 21proz. Peressigsäure 2 Mon. stehen. A: 1,5 g.⁵

3. *Crotylidenmalonsäure* CH₃CH:CHCH:C(COOH)₂.

35 g Crotonaldehyd, 50 g Malonsäure, 120 g Pyridin mehrere Tage stehen.⁶
Dimethylester: Crotonaldehyd, Malonester, Pyridin 70—80°.⁷
Mononitril: Crotonaldehyd, Cyanessigsäure, CO₂-Strom Wb.⁸

4. *α-Aethylidenglutaconsäure* HOOCCH:CHC(:CHCH₃)COOH.

Diaethylester: Glutaconsäureester, Acetaldehyd, Diaethylamin E. K. A: gering.⁹

6. *δ-Pentin-β.β-dicarbonsäure* CH:CCH₂C(CH₃)(COOH)₂.

Diaethylester: Na-γ-Butin-α.α-dicarbonsäureester, CH₃J.¹⁰

7. *β-Methyl-γ-aethylallyliden-malonsäure* C₂H₅CH:C(CH₃)CH:C(COOH)₂.

Dimethylester: 40 g α-Methyl-β-aethylacrolein, 58 g Malonester, 2 g Piperidin 8 T Wb.¹¹

8. *Diallylmalonsäure* (CH₂:CHCH₂)₂C(COOH)₂.

Diaethylester: 1. Malonester, Na-Aethylat, A, Allyljod.¹²

¹ JOZITSCH: Bull. Soc. chim. France (3), **30**, 210 (1908).

² DOEBNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 1147 (1902).

³ BÖESEKEN, SLOOFF: Akad. Amsterdam Proc. **32**, 1043 (1929).

⁴ BÖESEKEN, KERKHOVEN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **51**, 964 (1932).

⁵ BÖESEKEN, METZ: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **54**, 347 (1935).

⁶ RIEDEL: Liebigs Ann. **361**, 94 (1908).

⁷ MEERWEIN: Liebigs Ann. **358**, 82 (1908).

⁸ HAERDTL: Monatsh. Chem. **26**, 1394 (1905).

⁹ HENRICH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 1664 (1902).

¹⁰ PERKIN, SIMONSEN: Journ. chem. Soc. London **91**, 831 (1907).

¹¹ MEERWEIN: Liebigs Ann. **358**, 83 (1908).

¹² CONRAD, BISCHOFF: Liebigs Ann. **204**, 171 (1880).

2. Malonester, Allyljodid, Zink¹

Bis-β-bromallyl-malonester: 1.2.3-Tribrompropan, Na-Malonester, A.²

9. Dibutenylmalonsäure.

Diaethylester: 2 Mol β-Butenylbromid, 2 Mol Na-Malonester, A. Kurz Wb. A: 80%.³

10. β.δ-Dimethyl-α.γ-pentadien-α.α-dicarbonsäure (CH₃)₂C:CHC(CH₃):C(COOH)₂.

Mononitril: Mesityloxyd, Cyanessigsäure, Piperidin-HCl.⁴

10a. α.α.δ.δ-Tetramethylfulgensäure (CH₃)₂C:C(COOH)C(COOH):C(CH₃)₂. Teraconsäureester, Aceton, Na-Aethylat.⁵

11. Dimethylisopropylfulgensäure (CH₃)₂CHCH:C(COOH)C(COOH):C(CH₃)₂. Teraconsäureester, Isobutyraldehyd, Na-Aethylat.⁶

12. Citronellidenmalonsäure (CH₃)₂C:CHCH₂CH₂CH(CH₃)CH₂CH:C(COOH)₂. *Mononitril*: 5 g Citronellal, 2,75 g Cyanessigsäure, 2 g NaOH, 20 g Wasser schütteln, kühlen.⁷

13. α.α'-Diisoamylidenglutarsäure (CH₃)₂CHCH₂CH:C(COOH)CH₂C(COOH):CHCH₂CH(CH₃)₂.

Diaethylester: Glutarsäureester, 2 Mol Isovaleraldehyd, 2 Atome Na. A: gering.⁸

14. Citrylidenmalonsäure (CH₃)₂C:CHCH₂CH₂C(CH₃):CHCH:C(COOH)₂.

1. Citral, Malonsäure, Pyridin 6 Stn. 110°. ⁹

2. Citral, Malonsäure, Essigester oder Bzl + wenig Piperidin oder Aethylamin.¹⁰

Dimethylester: Citral, Malonmethylester, Piperidin 0°. ¹¹

Diaethylester: Citral, Malonester, Aethylamin.¹²

Mononitril: Cyanessigsäure, 3 T. Wasser, 2 Mol 30proz. NaOH, Citral schütteln.¹³ Oder Citral, Cyanessigsäure, Piperidin stehen.¹⁰

Aethylsternitril: 5 g Citral, 3,7 g Cyanessigester, A, Na-Aethylat.¹⁴

15. Diacetyldicarbonsäure HOOC:CC:CCOOH₂.

1. 2 g Propargylsäure, 100 g Wasser, 10 g NaOH 55°. + 10% Üb. Cu(OH)₂ schütteln. Nach Erkalten + konz. Ferricyankalium, bis durch alkal. Phenolisatin violett. Sofort in üb. 20proz. H₂SO₄.¹⁵

2. DiacetylendiMgBr, Ä mit CO₂. A: 5%.¹⁶

16. Dipropargyldicarbonsäure HOOC:CCH₂CH₂C:CCOOH.

DipropargyldiMgBr, Ä + CO₂.¹⁷

¹ MATWEJEW: Journ. prakt. Chem. (2), **39**, 451 (1889).

² PERKIN, SIMONSEN: Journ. chem. Soc. London **91**, 821, 842 (1907).

³ BRAUN, SCHIRMACHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 544 (1923).

⁴ D. R. P. 162281 (1905).

⁵ STOBBE, LEUNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 3674 (1905).

⁶ STOBBE, LEUNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 3683 (1905).

⁷ TIEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 824 (1899).

⁸ FITTIG, BRONNERT: Liebigs Ann. **282**, 348, 357 (1894).

⁹ VERLEY: Bull. Soc. chim. France (3), **21**, 415 (1899).

¹⁰ D. R. P. 156560 (1905). ¹¹ MEERWEIN: Liebigs Ann. **358**, 79 (1908).

¹² D. R. P. 94132 (1898).

¹³ STREBEL, TIEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 3329 (1898). — TIEMANN,

KERSCHBAUM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 882 (1900).

¹⁴ HINRICHSSEN, LOHSE: Liebigs Ann. **336**, 342 (1904).

¹⁵ BAEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 676, 678, 2270 (1885).

¹⁶ STRAUS, KOLLEK, HAUPTMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1897 (1930).

¹⁷ LESPIEAU, VAVON: Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 1332 (1909).

17. *Tetraacetylendicarbonsäure* HOCC:CC:CC:CC:CCOOH.

Saure Na-Diacetylcabonsäure, Wasser kochen bis Gasentwicklung beendet, + Cu(OH)₂ erwärmen, + Ferricyankalium.¹

X. Tricarbonsäuren.

A. Tricarbonsäuren, welche alle drei Carboxyle an dasselbe C-Atom geknüpft enthalten.

Derartige Säuren sind begreiflicherweise nicht in freier Form zu erhalten; dagegen sind ihre Ester, Nitrile und Chloride beständig.

Ihre *Ester* werden aus Na-Malonester und Chlorameisensäureestern erhalten. An Stelle von Natrium kann mit Vorteil *Magnesium* Verwendung finden.²

Methantricarbonsäureester: Na(Mg)-Malonester, Chlorameisensäureester, Benzol (1).

Die Homologen der Methantricarbonsäure werden durch Alkylierung von Na-Methantricarbonsäure erhalten.

Aethantricarbonsäure-1.1.1: Na-Methantricarbonsäureester, CH₃J (3).

Propantricarbonsäure-1.1.1: Na-Methantricarbonsäureester, C₂H₅J (7).

Nitrildiester der Methantricarbonsäure werden aus Na-Malonester und ClCN³ dargestellt oder aus Cyanessigestern und Chlorameisensäureester.

Dinitrilester: aus Malonitril, Chlorameisensäureester. *Trinitril*: aus Bromcyan und Malonitril.

Chlormethantricarbonsäuredichlorid: Diazoessigestern, Phosgen (1).

Aethantricarbonsäure-1.1.1-diaethylesternitril: Silber-Cyanmalonester, CH₃J (3).

Trinitril: Cyanoforn-Silber, CH₃J (3).

Propantricarbonsäure-1.1.1-diaethylesternitril: Silber-Cyanmalonester, C₂H₅J (7).

Butantricarbonsäure-1.1.1-diaethylesternitril: Silber-Cyanmalonester, Propyljodid (12).

B. Tricarbonsäuren, welche zwei Carboxyle am gleichen C-Atom tragen.

Diese Säuren sind als carboxylierte Malonsäuren aufzufassen.

Ihre *Ester* werden erhalten:

Aus Na(Alkyl)Malonestern und α -Halogenfettsäureestern.

Als Lösungsmittel wird meist Alkohol verwendet, doch ist in einzelnen Fällen dieses Solvens nicht brauchbar.⁴ Man benutzt hier Xylol oder Toluol.

Carboxybernsteinsäureester (2), α -*Carboxyglutarsäureester* (4), α -*Methyl- α -carboxybernsteinsäureester* (6), *Propantricarbonsäure-1.1.2-ester* (8), α -*Carboxyadipinsäureester* (9), *Butantricarbonsäure-1.3.3-ester* (11), *Butantricarbonsäure-1.1.2-ester* (14), α -*Aethyl- α -carboxybernsteinsäureester* (16), α , α' -*Dimethyl- α -carboxybernsteinsäureester* (17), α , α -*Dimethyl- α' -carboxybernsteinsäureester* (18), *Pentantricarbonsäure-1.2.2-ester* (25), *Pentantricarbonsäure-1.3.3-ester* (26), *Pentantricarbonsäure-2.2.3-ester* (30), *Pentantricarbonsäure-2.2.4-ester* (31), α -*Methyl- α' -aethyl- α' -carboxybernsteinsäureester* (34), α -*Isopropyl- α' -carboxybernsteinsäure-*

¹ Siehe Note 15 auf S. 223. ² LUND: Ber. Dtsch. chem. Ges. 67, 937 (1934).

³ Noch besser BrCN. SCHMIDTMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 29, 1172 (1896).

⁴ BENTLEY, PERKIN, THORPE: Journ. chem. Soc. London 69, 285 (1896). — HERSTOCK, SPRANKLING: Journ. chem. Soc. London 91, 359 (1907). — FICHTER: Liebigs Ann. 361, 399 (1908).

ester (37), α -Aethyl- α -carboxyadipinsäureester (39), α,α -Dimethyl- α' -carboxyadipinsäureester (42), α -Methyl- α' -propyl- α' -carboxybernsteinsäureester (43), α -Isopropyl- α -carboxyglutarsäureester (44), α -Isobutyl- α' -carboxybernsteinsäureester (45), α -Isopropyl- α' -carboxyglutarsäureester (46), α -Methyl- α' -aethyl- α' -carboxyglutarsäureester (47), α -Isobutylaethan- α,α,β -tricarbonsäureester (48), Hexan- γ,γ,δ -tricarbonsäureester (49), α,α -Diaethyl- α' -carboxybernsteinsäureester (51), α -Methyl- α' -isopropyl- α -carboxybernsteinsäureester (54), α -Methyl- α' -isopropyl- α' -carboxybernsteinsäureester (57), α -Methyl- α' -isopropyl- α' -carboxybernsteinsäureester (60), α -Propyl- α -carboxyadipinsäureester (62), α -Methyl- α' -propyl- α' -carboxyglutarsäureester (64), β,β' -Dimethyl- α -carboxypimelinsäureester (65), α -Isopropyl- α' -carboxyadipinsäureester (66), α -Aethyl- α' -propyl- α' -carboxybernsteinsäureester (67), α,β,β -Trimethyl- α -carboxyadipinsäureester (68), α -Aethyl- α' -isopropyl- α' -carboxybernsteinsäureester (69), α -Methyl- α' -isobutyl- α' -carboxybernsteinsäureester (70), α -Aethyl- α' -isopropyl- α -carboxyglutarsäureester (73), α,α -Dimethyl- α' -isopropyl- α' -carboxybernsteinsäureester (76), α -Methyl- α' -aethyl- α' -carboxypimelinsäureester (79), α,β',β' -Trimethyl- α -carboxypimelinsäureester (82), α -Methyl- α' -isopropyl- α -carboxyadipinsäureester (83), α -Methyl- α' -isoamyl- α' -carboxybernsteinsäureester (84), α -Propyl- α' -isopropyl- α -carboxybernsteinsäureester (85), α -Aethyl- α' -isobutyl- α' -carboxybernsteinsäureester (86), α -Methyl- α' -isobutyl- α' -carboxyglutarsäureester (87), α,α -Dimethyl- α' -isobutyl- α' -carboxybernsteinsäureester (88), α -Aethyl- α' -isoamyl- α' -carboxybernsteinsäureester (90), α,α -Dimethyl- α' -isoamyl- α' -carboxybernsteinsäureester (91), α -Isopropyl- α' -isobutyl- α' -carboxybernsteinsäureester (93), Undecan- α,α,λ -tricarbonsäureester (95).

Eine weitere Methode zur Synthese dieser Ester besteht in der

Addition von Natrium(Alkyl)malonestern an Olefincarbonsäureester.¹

α,β -Dimethyl- α -carboxyglutarsäureester: Na-Malonester, Crotonsäureester (27).
 β -Methyl- α -carboxyglutarsäureester: Na-Malonester, Crotonsäureester, A (13).
 β,β -Dimethyl- α -carboxyglutarsäureester: Na-Malonester, Dimethylacrylsäureester (32).

α -Isopropyl- α' -carboxyglutarsäureester: Na-Malonester, α -Isopropylacrylsäureester (46).

α -Methyl- α -isobutyl- α' -carboxyglutarsäureester: Na-Isobutylmalonester, α -Methylacrylsäureester (87).

Durch Alkylierung werden Homologe erhalten. Die Alkylierung kann mit der Kondensation kombiniert werden.

α -Methyl- α -carboxybernsteinsäureester: Aethan- α,α,β -tricarbonsäureester, Na-Aethylat, CH_3J (6).

α -Aethyl- α -carboxybernsteinsäureester: Na-Aethan- α,α,β -tricarbonsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (16).

α,α' -Dimethyl- α -carboxybernsteinsäureester: Na-Propan- α,α,β -dicarbonsäureester, CH_3J (17).

Pentantricarbonsäure-1.2.2-ester: Na-Aethan- α,α,β -tricarbonsäureester, Propyljodid oder Na-Malonester, Propyljodid, Chloressigester (25).

¹ Kaliummalonester wirkt leichter als Natriummalonester. AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 1130 (1895). Die Kondensation tritt um so schwerer ein, je mehr Alkyle die ungesättigte Säure enthält. — KÖTZ: Journ. prakt. Chem. (2), 75, 472 (1907).

Pentantricarbonsäure-2.2.3-tricarbonsäureester: Na-Butan- $\alpha.\alpha.\beta$ -tricarbonsäureester, CH_3Cl (30).

α -Methyl- α' -äthyl- α' -carboxybernsteinsäureester: Na-Propan- $\alpha.\alpha.\beta$ -tricarbonsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (34).

α -Isopropyl- α -carboxybernsteinsäureester: Na-Aethan- $\alpha.\alpha.\beta$ -tricarbonsäureester, Isopropyljodid (35).

α -Äthyl- α -carboxyadipinsäureester: Na- α -Carboxyadipinsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (39).

α -Propyl- α -carboxyglutarsäureester: Na-Propan- $\alpha.\alpha.\gamma$ -tricarbonsäureester, Propyljodid (40).

α -Methyl- α' -äthyl- α' -carboxyglutarsäureester, Na- α -Methyl- α' -carboxyglutarsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (47).

Hexan- $\gamma.\gamma.\delta$ -tricarbonsäureester: Na- α -Äthyl- α' -carboxybernsteinsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (49).

α -Methyl- α' -isopropyl- α -carboxybernsteinsäureester: Na- γ -Methylbutan- $\alpha.\alpha.\beta$ -tricarbonsäureester, CH_3J (54).

$\alpha.\beta.\beta$ -Trimethyl- α -carboxyglutarsäureester: Na- β -Methylbutan- $\alpha.\gamma.\gamma$ -tricarbonsäureester, CH_3J (55).

$\alpha.\beta.\alpha'$ -Trimethyl- α -carboxyglutarsäureester: Tiglinsäureester, Na-Malonester, CH_3J (56).

$\alpha.\alpha.\alpha'$ -Trimethyl- α' -carboxyadipinsäureester: Na- δ -Methylpentan- $\alpha.\alpha.\delta$ -tricarbonsäureester, CH_3J (71).

α -Methyl- β -isopropyl- α -carboxyglutarsäureester: Na- β -Isopropyl- α -carboxyglutarsäureester, CH_3J (74).

$\alpha.\beta'.\beta'$ -Trimethyl- α -carboxypimelinsäureester: Na- $\delta.\delta$ -Dimethylpentan- $\alpha.\alpha.\epsilon$ -tricarbonsäureester, CH_3J (82).

α -Isopropyl- α' -isobutyl- α -carboxybernsteinsäureester: Na- α -Isobutyl- α' -carboxybernsteinsäureester, Isopropyljodid (92).

Synthesen unter Ringsprengung.

β -Methylpimelin- β -essigsäure, Triäthylester: Methylcyclohexanon, Na-Malonester (58).

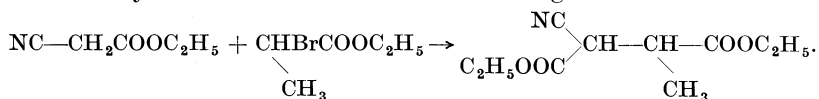
Heptan-2.5.6-tricarbonsäureester: 1-Methylcyclopentan-2-on-3-carbonsäureester-3- α -propionsäureester, Na-Äthylat (59).

Durch Umlagerung

bei der Kondensation entsteht β -Isopropyl- α -carboxyglutarsäureester aus γ -Chlorisocaproonsäureester und Na-Malonester (50).

Nitrildiester.

Aus Na-Cyanfettsäureester und Halogenfettsäureestern:¹



Carboxybernsteinsäurenitrildiester: Na-Cyanessigester, Chloressigester (2).

α -Carboxyglutarsäurenitrildiester: Na-Cyanessigester, β -Brompropionsäureester (4).

¹ BARTHE: Ann. Chim. (6), 27, 277 (1892). — BONE, SPRANKLING: Journ. chem. Soc. London 75, 853 (1899). — E. FISCHER, FLATAU: Liebigs Ann. 365, 14 (1909). Oder umgekehrt: Halogenfettsäurenitril und Na-Malonester: α -Carboxyadipinsäurenitrildiester aus Na-Malonester, γ -Chlorbutyronitril (9).

Propantricarbonsäure-1.1.2-nitrildiester: Na-Cyanessigester, α -Brompropionsäureester (8).

Butan- α,α,β -tricarbonsäurenitrildiester: Na-Cyanessigester, α -Brombuttersäureester (14).

α,α' -Dimethyl- α -carboxybernsteinsäurenitrildiester: Na- α -Cyanpropionsäureester, α -Brompropionsäureester (17).

α,α -Dimethyl- α' -carboxybernsteinsäurenitrildiester: Na-Cyanessigester, α -Bromisobuttersäureester (18).

β -Methyl- α -carboxyadipinsäurenitrildiester: Na-Cyanessigester, γ -Bromvaleriansäureester (21).

Pentantricarbonsäure-1.1.2: Na-Cyanessigester, α -Bromvaleriansäureester (23).

Pentantricarbonsäure-2.2.3: Na-Cyanpropionsäureester, α -Brombuttersäureester (30).

α -Methyl- α' -aethyl- α' -carboxybernsteinsäurenitrildiester: Na- α -Cyanbuttersäureester, α -Brompropionsäureester (34).

α -Isopropyl- α' -carboxybernsteinsäurenitrildiester: Na-Cyanessigester, α -Bromisovaleriansäureester (37).

α,α,α' -Trimethyl- α' -carboxybernsteinsäurenitrildiester: Na- α -Cyanpropionsäureester, α -Bromisobuttersäureester (38).

α,α -Dimethyl- α' -carboxyadipinsäurenitrildiester: Na-Cyanessigester, γ -Brom- α,α -dimethylbuttersäureester (42).

α -Isobutyl- α' -carboxybernsteinsäurenitrildiester: Na-Cyanessigester, α -Bromisobutylester (45).

Hexan- γ,γ,δ -tricarbonsäurenitrildiester: Na-Cyanbuttersäureester, α -Brombuttersäureester (49).

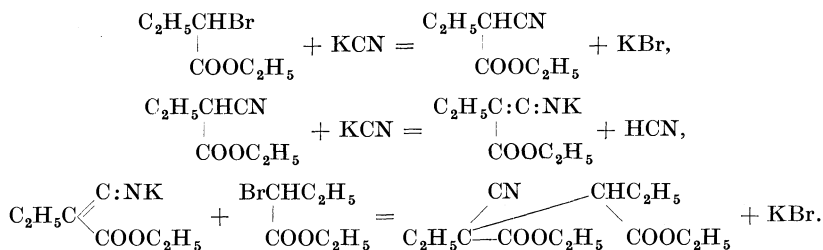
α -Isoamyl- α' -carboxybernsteinsäurenitrildiester: Na-Cyanessigester, Isoamylbromessigester (63).

α -Isopropyl- α' -carboxyadipinsäurenitrildiester: Na-Cyanessigester, γ -Brom- α -isopropylbuttersäureester (66).

α -Methyl- α' -isobutyl- α' -carboxyglutarsäurenitrildiester: Na-Isobutylcyanessigester, α -Bromisobuttersäureester (87).

α,α -Dimethyl- α' -isobutyl- α' -carboxybernsteinsäurenitrildiester: Na-Isobutylacetessigester, α -Bromisobuttersäureester (88).

Aus α -Halogenfettsäureestern und überschüssigem Kaliumcyanid:¹



Carboxybernsteinsäurenitrildiester: Brom(Chlor)essigester, KCN (2).

α,α' -Dimethyl- α -carboxybernsteinsäurenitrildiester: α -Brompropionsäureester, KCN (17).

Hexan- γ,γ,δ -tricarbonsäurenitrildiester: α -Brombuttersäureester, KCN (49).

¹ ZELINSKY, BYTSCHICHIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 3398 (1888).

Addition von Na-Cyanfettsäureestern an Olefincarbon-
säureester.

- α*-Carboxyglutarsäurenitrildiester: Na-Cyanessigester, Acrylsäureester (4).
β-Methyl-*α*-carboxyglutarsäurenitrildiester: Na-Cyanessigester, Crotonsäureester (13).
α,β-Dimethyl-*α*'-carboxyglutarsäurenitrildiester: Na-Cyanessigester, Tiglin-(Angelica)säureester (36).
β-Isopropyl-*α*-carboxyglutarsäurenitrildiester: Na-Cyanessigester, *β*-Isopropylacrylsäureester (50).
α,β,β-Trimethyl-*α*-carboxyglutarsäurenitrildiester: Na-Cyanessigester, *β,β*-Dimethylacrylsäureester (52).
α-Butyl-*α*'-carboxyglutarsäurenitrildiester: Na-Cyanessigester, *α*-Butylacrylsäureester (61).
α-Methyl-*α*'-isobutyl-*α*'-carboxyglutarsäurenitrildiester: Na-Isobutylecyanessigester, *α*-Methylacrylsäureester (87).

Durch Alkylierung.

- α*-Methyl-*α*-carboxybernsteinsäurenitrildiester: Na-Cyanbernsteinsäureester, CH₃J (6).
α-Aethyl-*α*-carboxybernsteinsäurenitrildiester: Na-Cyanbernsteinsäureester, C₂H₅J (16).
Pentantricarbonsäure-1.2.2-nitrildiester: Na-Cyanbernsteinsäureester, Propyljodid (25).
α,α'-Dimethyl-*α*-carboxybernsteinsäurenitrildiester: Na-*α*-Methyl-*α*'-cyanbernsteinsäureester, CH₃J (17).
α,α,α'-Trimethyl-*α*'-carboxybernsteinsäurenitrildiester: Na-*α,α*'-Dimethyl-*α*-cyanbernsteinsäureester, CH₃J (38).
α-Methyl-*α*'-propyl-*α*'-carboxybernsteinsäurenitrildiester: Na-*α*-Methyl-*α*'-cyanbernsteinsäureester, Propyljodid (43).
α,β,α'-Trimethyl-*α*-carboxyglutarsäurenitrildiester: Na-*α,β*-Dimethyl-*α*'-cyan-glutarsäureester, CH₃J (56).
α-Methyl-*α*'-isobutyl-*α*'-carboxybernsteinsäurenitrildiester: Na-*α*-Methyl-*α*'-cyanbernsteinsäureester, Isobutyljodid (70).
α-Methyl-*β*-isopropyl-*α*-carboxyglutarsäurenitrildiester: Na-*β*-Isopropyl-*α*-cyan-glutarsäureester, CH₃J (74).
α,α'-Dipropyl-*α*-carboxyglutarsäurenitrildiester: Na-*α*-Propyl-*α*'-cyanbernsteinsäureester, Propyljodid (80).
α-Methyl-*α*'-isoamyl-*α*-carboxybernsteinsäurenitrildiester: Na-*α*-Isoamyl-*α*'-cyanbernsteinsäureester, CH₃J (81).
α-Methyl-*α*'-isoamyl-*α*'-carboxybernsteinsäurenitrildiester: Na-*α*-Methyl-*α*'-cyanbernsteinsäureester, Isoamylbromid (84).
α-Propyl-*α*'-isopropyl-*α*-carboxybernsteinsäurenitrildiester: Na-Isopropyl-*α*'-cyanbernsteinsäureester, Propyljodid (85).
α,α'-Diisopropyl-*α*-carboxybernsteinsäurenitrildiester: Na-Isopropyl-*α*'-cyanbernsteinsäureester, Isopropyljodid (89).
α,α'-Diisobutyl-*α*-carboxybernsteinsäurenitrildiester: Na-*α*-Isobutyl-*α*'-cyanbernsteinsäureester, Isobutylbromid (94).

Kombination von Alkylierung und Kondensation.

- α,β*-Dimethyl-*α*-carboxyglutarsäurenitrildiester: Na-Cyanessigester, Croton-säureester, CH₃J (27).

Pentantricarbonsäure-2.2.4-nitrildiester: Na-Cyanessigester, α -Methylacrylsäureester, CH_3J (31).

α . β . β . α' -*Tetramethyl- α -carboxyglutarsäurenitrildiester*: Na- α -Cyanpropionsäureester, Dimethylacrylsäureester, CH_3J (75).

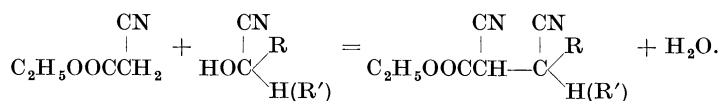
α -*Methyl- α' -isobutyl- α' -carboxyglutarsäurenitrildiester*: Na-Cyanessigester, α -Methylacrylsäureester, Isobutylbromid (87).

α . α -*Dimethyl- α' -isobutyl- α' -carboxybernsteinsäurenitrildiester*: Na-Cyanessigester, α -Bromisobuttersäureester, Isobutylbromid (88).

Dinitrilester werden bei der

Kondensation von Cyanessigester mit Cyanhydrinen der
Aldehyde und Ketone

erhalten. Die Reaktion vollzieht sich schon in der Kälte:¹



Carboxybernsteinsäuredinitrilester: Na-Cyanessigester, Formaldehydcyanhydrin (2).

Propantricarbonsäure-1.2-dinitrilester: Na-Cyanessigester, Acetaldehydcyanhydrin (8).

α . α -*Dimethyl- α' -carboxybernsteinsäuredinitrilester*: Na-Cyanessigester, Acetonecyanhydrin (18).

α -*Methyl- α -ethyl- α' -carboxybernsteinsäuredinitrilester*: Na-Cyanessigester, Methyläthylketonecyanhydrin (33).

α -*Hexyl- α' -carboxybernsteinsäuredinitrilester*: Na-Cyanessigester, Oenantholonecyanhydrin (78).

Durch Alkylierung.

α . α' -*Dimethyl- α -carboxybernsteinsäuredinitrilester*: Na- α . β -Dicyanbuttersäureester, CH_3J (17).

α . α . α' -*Trimethyl- α' -carboxybernsteinsäuredinitrilester*: Na- α . β -Dicyanisovaleriansäureester, CH_3J (38).

Das *Mononitril* der *Pentantricarbonsäure-1.1.4* entsteht durch Ringsprengung aus 1-Methyl-1-cyancyclopentanon-2-carbonsäure-3-ester mit alk. KOH (24).

Das *Dinitril* der β . β -*Dimethyl- α -carboxyglutarsäure* wird aus Cyanessigsäure, Aceton und Äthylamin dargestellt (32).

C. Tricarbonsäuren mit Carboxylgruppen an drei verschiedenen C-Atomen.

1. Tricarballylsäuregruppe (1.2.3-Tricarbonsäuren).

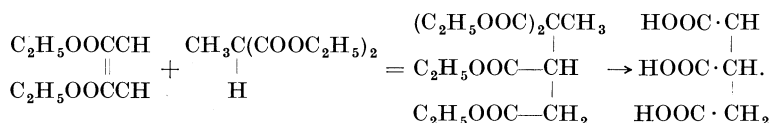
Tricarballylsäure: aus den Einwirkungsprodukten von KCN auf 2.3-Dichlorpropen-1 oder β -Chlor(iso)crotonsäureester durch Verseifung.

Trinitril: α . β . γ -Tribromhydrin, KCN, A (5).

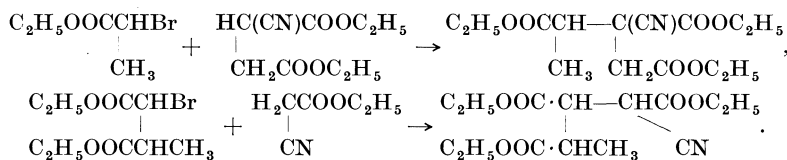
Die *Homologen der Tricarballylsäure* sind fast nur durch *indirekte* Synthesen zu erhalten, so durch Kondensation von Fumarsäure(Citraconsäure)estern

¹ HIGSON, THORPE: Journ. chem. Soc. London 89, 1455 (1906).

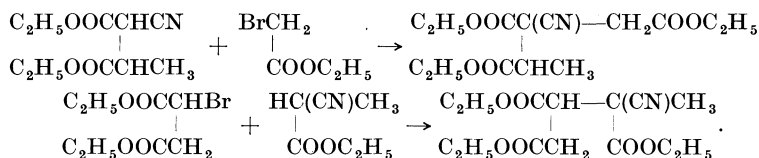
mit Na-Alkylmalonestern und Verseifung der entstandenen Tetracarbonsäureester:



Ferner durch Verseifung ihrer Cyanderivate, die aus Na-Cyanbernsteinsäureestern und α -Bromfettsäureestern oder aus α -Brom- β -alkylbernsteinsäureestern und NaCyanessigestern entstehen:



Man kann endlich auch die α -Cyan- β -alkylbernsteinsäureester mit Bromessigester oder Brombernsteinsäureester mit Na-Alkylcyanessigestern kondensieren:



β -Methyltricarballylsäure: β -Methyl- α -cyanglutaconsäureester, KCN oder Cyanessigester, Acetessigester (15).

α . α -Dimethyltricarballylsäure: Na-Cyanbernsteinsäureester, α -Bromisobuttersäureester oder Na- α -Cyan- α' . α' -dimethylbernsteinsäure, Bromessigester; verseifen.¹

α . α . α' . α' -Tetramethyltricarballylsäure: Na- α . α -Dimethyl- α' -cyanbernsteinsäureester, α -Bromisobuttersäureester, Toluol (77).

Camphoronsäure, Diaethylesternitril: β -Chlor- α . α . β -trimethylglutarsäureester, KCN, A (53).

2. Carboxyadipinsäuren.

β -Carboxyadipinsäure, Ester: Na-Malonester, Itaconsäureester (10).

Dinitrilester: δ -Chlorvalerolacton, KCN (10).

β -Methyl- β' -carboxyadipinsäure: durch Ringsprengung aus 2-Methylcyclohexen-4-carbonsäure-1 mit Oxydationsmitteln (28).

α . β' . β' -Trimethyl- β -carboxyadipinsäure: durch Ringsprengung aus 1.1.3-Trimethylcyclopentanon-4-dicarbonsäure-2.3-ester mit KOH (72).

3. Höhere Tricarbonsäuren.

Pentantricarbonsäure-1.3.4: durch Ringsprengung aus 1-Methylcyclopentanon-5-dicarbonsäure-1.2-diaethylester mit HCl, oder von 1-Methylcyclohexen-5-carbonsäure-2 durch Oxydation (22).

β -Methylpimelin- β -essigsäure, Ester: unter Ringsprengung aus Methylcyclohexenon und Na-Malonester (58).

Heptan-2.5.6-tricarbonsäureester: durch Ringsprengung aus 1-Methylcyclopentan-2-on-3-carbonester-3 α -propionester mit alk. Na-Aethylat (59).

¹ BONE, SPRANKLING: Journ. chem. Soc. London 81, 40 (1902).

Beschreibung der Synthesen.

1. *Methantricarbonsäure* $\text{CH}(\text{COOH})_3$.

Trimethylester: 55 g Malonester, 7,8 g Na, 150 g Bzl + 32 g Chlorameisensäureester 4 Stn. kochen.¹ A: 39%.²

Dimethylester: Na-Malondimethylester, Chlorameisensäureester.¹

Triäthylester: Na-Malonester, Bzl, Chlorameisensäureester;³ mit *Mg* A: 90%.⁴

Dimethylesternitril: Na-Malonester, ClCN , Methanol, kühlen.⁵

Diaethylesternitril: 1. Na-Malonester, A, ClCN kühlen.⁶

2. Cyanessigester, 1 Vol. A, alk. Na-Aethylat, $\frac{1}{2}$ Mol Chlorameisensäureester.⁷

Methylesternitril: 1. Na-Cyanessigester, A, ClCN .⁸

2. 7,1 g Chlorameisensäuremethylester — 15° auf 5 g Malonitril, wenig Methanol + 1,75 g Na, 175 ccm Methanol.⁹

Trinitril: Bromcyan (besser als ClCN) kühlen, in 1 g Malonitril, 2 ccm A + 0,66 g Na, 30 g A.¹⁰

Chlormethantricarbonsäuredichlorid: Diazoessigester, Petroläther, COCl_2 100°. ¹¹

2. *Carboxybernsteinsäure* $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Trimethylester: Na-Malonester, Chloressigester, Methanol.¹²

Triäthylester: 6,9 g Na, A, 48 g Malonester + 37 g Chloressigester.¹³

Dimethylesternitril: Na-Cyanessigsäuremethylester, Methanol, Chloressigester 6 Stn. kochen.¹⁴

Diaethylesternitril: 1. Brom(Chlor)essigester, üb. KCN , A mehrere Stunden kochen.¹⁵

2. Na-Cyanessigester, A, Chloressigester 2 Stn. kochen.¹⁶

Aethylesternitril: Na-Cyanessigester, A, Formaldehydcyanhydrin kühlen.¹⁷

3. *Aethantricarbonsäure-1.1.1* $\text{CH}_3\text{C}(\text{COOH})_3$.

Triäthylester: Na-Methantricarbonsäureester, CH_3J 140°. ¹

Diaethylesternitril: Ag-Cyanmalonester, Ä, CH_3J Wb.¹⁸

Trinitril: Cyanoform-Ag, CH_3J , Ä, 10 Stn. Rohr 75°. ¹⁹

4. α -*Carboxyglutarsäure* $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Triäthylester: Na-Malonester, A, β -Jodpropionsäureester $\frac{1}{2}$ St. kochen.²⁰

¹ SCHOLL, EGERER: Liebigs Ann. **397**, 355 (1913).

² ADICKES, BRUNNERT, LÜCKER: Journ. prakt. Chem. (2), **130**, 163 (1931).

³ AUWERS, AUFFENBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 1098 (1918).

⁴ LUND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **67**, 937 (1934).

⁵ HALLER: Ann. Chim. (6), **16**, 430 (1889).

⁶ HALLER: Compt. rend. Acad. Sciences **95**, 143 (1882).

⁷ HALLER: Compt. rend. Acad. Sciences **105**, 169 (1887).

⁸ HALLER: Compt. rend. Acad. Sciences **111**, 53 (1890).

⁹ HESSE: Amer. chem. Journ. **18**, 740 (1896).

¹⁰ SCHMIDTMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 1172 (1896).

¹¹ STAUDINGER, BECKER, HIRZEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 1984 (1916).

¹² BISCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 967 (1896).

¹³ BISCHOFF: Liebigs Ann. **214**, 38 (1882).

¹⁴ BARTHE: Compt. rend. Acad. Sciences **111**, 342 (1890).

¹⁵ ZELINSKY, BYTSCHICHIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 3400 (1888). — Chem. Ztbl. **1890** II, 45.

¹⁶ HALLER, BARTHE: Bull. Soc. chim. France (3), **1**, 299 (1889).

¹⁷ HIGSON, THORPE: Journ. chem. Soc. London **89**, 1460 (1906).

¹⁸ HALLER, BLANC: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 383 (1901).

¹⁹ HANTZSCH, OSSWALD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 648 (1899).

²⁰ BECKH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 50 (1898).

Diaethylesternitril: 1. β -Brompropionsäureester, Na-Cyanessigester, A, 20 Stn. Wb.¹

2. Acrylsäureester, Na-Cyanessigester, A.²

5. *Tricarballsäure* $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.

1. 2,3-Dichlorpropen-1, KCN, A. Zerlegen mit KOH.³

2. β -Chlor(iso)crotensäureester, KCN, A. Zerlegen mit KOH.⁴

Trinitril: α . β . γ -Tribromhydrin, KCN, A.⁵

6. α -Methyl- α -carboxybernsteinsäure $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$.

Triäthylester: 1. Na-Methylmalonester, Chloressigester.⁶

2. Aethan- α . α . β -tricarbonsäureester, Na-Aethylat, CH_3J .⁷

Dimethyl(aethyl)esternitril: Cyanbernsteinsäureester, Na-Methyl(aethyl)at, CH_3J ($\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$).⁸

7. *Propantricarbonsäure-1.1.1* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_3$.

Triäthylester: Na-Methantricarbonsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, 140° .⁹

Diaethylesternitril: *Ag*-Cyanmalonester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$.¹⁰

8. *Propantricarbonsäure-1.1.2* $\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Methyldiaethylester: Na-Malonester, α -Chlorpropionsäuremethylester.¹¹

Triäthylester: Na-Malonester, α -Brompropionester.¹²

Diaethylesternitril: 28,5 g Cyanessigester + 5,75 g Na, 70 g A + 42 g α -Brompropionester.¹³

Aethylesterdinitril: 5,8 g Na, 70 g A + 28 g Cyanessigester, + 17,5 g Acetaldehydcyanhydrin.¹⁴

9. α -Carboxyadipinsäure $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Triäthylester: 25 g Malonester, 3,6 g Na, 60 ccm A + 23,54 g Chlorbuttersäureester.¹⁵

Diaethylesternitril: 1,9 g Na, 20 ccm A + 16,3 g Malonester, 9,5 g γ -Chlorbutyronitril 8 Stn. kochen.¹⁶

10. β -Carboxyadipinsäure $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Triäthylester: Na-Malonester, Itaconsäureester, A.¹⁷

Aethylesterdinitril: δ -Chlorvalerolacton, 3 Mol KCN, A 24 Stn. kochen.¹⁸

¹ BARTHE: Compt. rend. Acad. Sciences **118**, 1268 (1894).

² PERKIN, THORPE: Journ. chem. Soc. London **85**, 129, 136 (1904).

³ CLAUS: Liebigs Ann. **170**, 127 (1873).

⁴ CLAUS: Liebigs Ann. **191**, 64 (1878). — CLAUS, LISCHKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 1089 (1881).

⁵ SIMPSON: Liebigs Ann. **136**, 272 (1865).

⁶ BISCHOFF, KUHLEBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 635 (1890).

⁷ MICHAEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3748 (1900).

⁸ BARTHE: Ann. Chim. (6), **27**, 253, 254 (1892).

⁹ SCHOLL, EGERER: Liebigs Ann. **397**, 358 (1913).

¹⁰ HALLER, BLANC: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 383 (1901).

¹¹ BISCHOFF: Liebigs Ann. **214**, 55 (1882).

¹² BISCHOFF, GUTHZEIT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 614 (1881).

¹³ E. FISCHER, FLATAU: Liebigs Ann. **365**, 14 (1909).

¹⁴ HIGSON, THORPE: Journ. chem. Soc. London **89**, 1462 (1906).

¹⁵ MONTEMARTINI: Gazz. chim. Ital. **26 II**, 261 (1896).

¹⁶ E. FISCHER, WEIGERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 3773 (1902).

¹⁷ AUWERS, KÖBNER, MEYENBURG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 2895 (1891). — HOPE: Journ. chem. Soc. London **101**, 903 (1912).

¹⁸ LEUCHS, MÖBIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 1231 (1909).

- 11. Butan- α,γ,γ -tricarbonsäure** $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_3$.
Triaethylester: 1. Na-Methylmalonester, β -Jodpropionsäureester, A.¹
 2. Na-Propan- α,α,γ -tricarbonsäureester, CH_3J kochen.²
- 12. Butan- α,α,α -tricarbonsäure** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_3$.
Diaethylesternitril: Ag-Cyanmalonester, Propyljodid, Ä.³
- 13. β -Methyl- α -carboxyglutarsäure** $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Triaethylester: Na-Malonester, Crotonsäureester, A kochen.⁴
Diaethylesternitril: 113 g Cyanessigester, Na, A + 114 g Crotonsäureester, 24 Stn. Wb.⁵
- 14. Butan- α,α,β -tricarbonsäure** $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Triaethylester: 58,5 g α -Brombuttersäureester, 48 g Malonester + 6,9 g Na, 7,7 g A.⁶
Diaethylesternitril: Na-Cyanessigester, α -Brombuttersäureester.⁷
- 15. β -Methyltricarballylsäure** $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.
Triaethylester: β -Methyl- α -cyanoglutaconsäureester, KCN, A oder Cyanessigester, Acetessigester.⁸
- 16. α -Aethyl- α -carboxybernsteinsäure** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{COOH}$.
Triaethylester: Na-Aethylmalonester, Chloressigester oder Na-Aethan- α,α,β -tricarbonsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$.⁹
Diaethylesternitril: Na-Cyanbernsteinsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$.¹⁰
- 17. α,α' -Dimethyl- α -carboxybernsteinsäure** $\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$.
Triaethylester: 1. Na-Methylmalonester, α -Brompropionsäureester.¹¹
 2. Na-Propan- α,α,β -tricarbonsäureester, CH_3J .¹²
Diaethylesternitril: 1. α -Brompropionsäureester, KCN, A, 6 Stn. kochen, oder 4 g α -Cyanpropionester + 0,72 g Na, A kühlen, + allm. 5,6 g α -Brompropionsäureester.¹³
 2. 5,75 g Na, 70 g A + 53,5 g α -Methyl- α' -cyanbernsteinsäureester + allm. CH_3J , $\frac{1}{2}$ St. kochen.¹⁴
Aethylesterdinitril: Na- α,β -Dicyanbuttersäureester, üb. CH_3J .¹⁵
- 18. α,α -Dimethyl- α' -carboxybernsteinsäure** $\text{HOOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Triaethylester: Na-Malonester, α -Bromisobuttersäureester.¹⁶
Diaethylesternitril: Cyanessigester, α -Bromisobuttersäureester, alk. Na-Aethylat.¹⁷

¹ AUWERS: Liebigs Ann. **292**, 209 (1896).² MELLOR: Journ. chem. Soc. London **79**, 128 (1901).³ HALLER, BLANC: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 383 (1901).⁴ Siehe Note 7 auf S. 232.⁵ DARBISHIRE, THORPE: Journ. chem. Soc. London **87**, 1716 (1905).⁶ POLKO: Liebigs Ann. **242**, 114 (1887). — BISCHOFF, HJELT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 2091 (1888).⁷ JOWETT: Journ. chem. Soc. London **79**, 1348 (1901).⁸ HOPE: Journ. chem. Soc. London **101**, 909, 911 (1912).⁹ Siehe Note 6 auf S. 232.¹⁰ Siehe Note 8 auf S. 232.¹¹ LEUCKART: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 2346 (1885).¹² BISCHOFF, RACH: Liebigs Ann. **234**, 54 (1886).¹³ ZELINSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 3162 (1888).¹⁴ BONE, SPRANKLING: Journ. chem. Soc. London **75**, 853 (1899). — BÖESEKEN, SCHWEIZER, VAN DER WART: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **31**, 94 (1912).¹⁵ HIGSON, THORPE: Journ. chem. Soc. London **89**, 1463 (1906).¹⁶ LEUCKART: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 2350 (1885).¹⁷ BARTHE: Compt. rend. Acad. Sciences **118**, 1269 (1894).

Aethylesterdinitril: 5,5 g Na, 70 g A + 28 g Cyanessigester, 22 g Acetoncyanhydrin, A, kühlen.¹

19. *Methantriessigsäure* $\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$.

50 g Dicarboxyglutaconsäureester, 15 g Cyanessigester, 1,5 g Piperidin 3 Wochen stehen, 1 Woche 0°. A: 50%.²

20. *Pentantricarbonsäure-1.4.4* $\text{HOOC}[\text{CH}_2]_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Triäthylester: Na-Methylmalonester, γ -Chlorbuttersäureester.³

21. β -*Methyl- α -carboxyadipinsäure* $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Diaethylesternitril: γ -Bromvaleriansäureester, Cyanessigester.⁴

22. *Pentantricarbonsäure-1.3.4* $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

1. 1-Methylcyclopentanon-5-dicarbonsäure-1.2-diaethylester, verd.HCl kochen.⁵

2. 1-Methylcyclohexen-5-carbonsäure-2 mit O_3 , dann KMnO_4 ox.⁶

23. *Pentantricarbonsäure-1.1.2* $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Diaethylesternitril: Na-Cyanessigester, α -Bromvaleriansäureester.⁷

24. *Pentantricarbonsäure-1.1.4* $\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Mononitril: 1-Methyl-1-cyancyclopentanon-2-carbonsäure-3-ester, alk. KOH kochen.⁸

25. *Pentantricarbonsäure-1.2.2* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Triäthylester: 1. Aethan- α,α,β -tricarbonsäureester, Na-Aethylat, Propyljodid.⁹

2. Na-Malonester, Propyljodid, Chloressigester.¹⁰

Diaethylesternitril: Na-Cyanbernsteinsäureester, Propyljodid 20 Stn. kochen.¹¹

26. *Pentantricarbonsäure-1.3.3* $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Triäthylester: Na-Aethylmalonester, β -Jodpropionsäureester, A.¹²

27. α,β -*Dimethyl- α -carboxyglutarsäure* $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$.

Triäthylester: Na-Malonester, Crotonsäureester, A kochen.¹³

Diaethylesternitril: Na-Cyanessigester, Crotonsäureester, CH_3J .¹⁴

28. β -*Methyl- β' -carboxyadipinsäure* $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$.

2-Methylcyclohexen-4-carbonsäure-1 mit O_3 , dann KMnO_4 , dann HNO_3 ox.¹⁵

29. *Aethan- α,α,α -triessigsäure* $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$.

Diaethylesternitril: Tiefer schm. β -Methylglutaconsäureester, Na-Cyanessigester; dest.¹⁶

¹ HIGSON, THORPE: Journ. chem. Soc. London **89**, 1465 (1906).

² INGOLD, PERRIN: Journ. chem. Soc. London **121**, 1419 (1922).

³ MONTEMARTINI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 2059 (1896).

⁴ NOYES, COX: Journ. Amer. chem. Soc. **25**, 1095 (1903).

⁵ HAWORTH, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **93**, 581 (1908).

⁶ PERKIN: Journ. chem. Soc. London **99**, 735 (1911).

⁷ BONE, SPRANKLING: Journ. chem. Soc. London **77**, 658 (1900).

⁸ BERT, THORPE: Journ. chem. Soc. London **95**, 704 (1909).

⁹ WALTZ: Liebigs Ann. **214**, 58 (1882).

¹⁰ LOCQUIN: Bull. Soc. chim. France (4), **5**, 1071 (1909).

¹¹ BARTHE: Compt. rend. Acad. Sciences **108**, 299 (1889).

¹² AUWERS: Liebigs Ann. **292**, 213 (1896).

¹³ MICHAEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3747 (1900).

¹⁴ THORPE, YOUNG: Journ. chem. Soc. London **83**, 355 (1903).

¹⁵ PERKIN: Journ. chem. Soc. London **99**, 755 (1911).

¹⁶ THORPE: Journ. chem. Soc. London **115**, 681 (1919).

- 30. Pentantricarbonsäure-2.2.3** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$.
Triäthylester: Butan- α,α,β -tricarbonsäureester, Na-Aethylat, $\text{CH}_3\text{Cl}^{19}$ oder Na-Malonester, α -Brombuttersäureester.¹
Diaethylesternitril: α -Brombuttersäureester, alk. Na-Cyanpropionsäureester.²
- 31. Pentantricarbonsäure-2.2.4** $\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$.
Triäthylester: α -Bromisobuttersäureester, Methylmalonester, Na-Aethylat, A 100° .^{1, 3}
Diaethylesternitril: α -Methylacrylsäureester, Na-Cyanessigester, + CH_3J^4
- 32. β,β -Dimethyl- α -carboxyglutarsäure** $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Triäthylester: 160 g Malonester in 23 g Na, 250 ccm A, + 80 g Dimethylacrylsäureester 8 Stn. 60° , 8 Stn. Wb.⁵
Dinitril: 10 g Aceton, 35 g Cyanessigsäure + cyanessigsäures Aethylamin.⁶
- 33. α -Methyl- α -aethyl- α' -carboxybernsteinsäure** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Aethylesterdinitril: 5,6 g Na, 70 g A, 28 g Cyanessigester + 25 g Methylaethylketoncyanhydrin.⁷
- 34. α -Methyl- α' -aethyl- α' -carboxybernsteinsäure** $\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Triäthylester: Na-Aethylmalonester, α -Brompropionsäureester oder Na-Propan- α,α,β -tricarbonsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}^8$
Diaethylesternitril: α -Brompropionsäureester, Na- α -Cyanbuttersäureester, A.⁹
- 35. α -Isopropyl- α -carboxybernsteinsäure** $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{COOH}$.
Triäthylester: Aethan- α,α,β -tricarbonsäureester, Na-Aethylat, Isopropyljodid.¹⁰
- 36. α,β -Dimethyl- α' -carboxyglutarsäure** $\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Diaethylesternitril: Tiglin (Angelica)säureester, Na-Cyanessigester.¹¹
- 37. α -Isopropyl- α' -carboxybernsteinsäure** $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Triäthylester: Na-Malonester, A, α -Bromisovaleriansäureester.¹²
Diaethylesternitril: Na-Cyanessigester, α -Bromisovaleriansäureester.¹³
- 38. α,α,α' -Trimethyl- α' -carboxybernsteinsäure** $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{COOH})\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$.
Diaethylesternitril: 1. α -Cyanpropionsäureester, α -Bromisobuttersäureester, Na-Aethylat, A.¹⁴
 2. α,α' -Dimethyl- α -cyanbernsteinsäureester, Na-Aethylat, A, CH_3J^15
Aethylesterdinitril: Na- α,β -dicyanisovaleriansäureester, üb. CH_3J^7

¹ BISCHOFF, MINTZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 647 (1890).² BYTSCHICHIN, ZELINSKY: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **21**, 384 (1890).³ MÖLLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 3250 (1910).⁴ HOWLES, UDALL, THORPE, NEALE: Journ. chem. Soc. London **77**, 949 (1900).⁵ PERKIN: Journ. chem. Soc. London **69**, 1472 (1896). — AUWERS: Liebigs Ann. **292**, 145 (1896). ⁶ D. R. P. 162281 (1905).⁷ HIGSON, THORPE: Journ. chem. Soc. London **89**, 1466 (1906).⁸ BISCHOFF, MINTZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 648, 660 (1890).⁹ BYTSCHICHIN, ZELINSKY: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **21**, 384 (1890).¹⁰ WALTZ: Liebigs Ann. **214**, 60 (1882).¹¹ BLAISE: Compt. rend. Acad. Sciences **136**, 243 (1903).¹² ROSER: Liebigs Ann. **220**, 274 (1883). — SCHLEICHER: Liebigs Ann. **267**, 121 (1892). ¹³ BONE, SPRANKLING: Journ. chem. Soc. London **77**, 658 (1900).¹⁴ ZELINSKY, BESREDKA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 467 (1891).¹⁵ BONE, SPRANKLING: Journ. chem. Soc. London **75**, 855 (1899).

- 39.** *α-Aethyl-α-carboxyadipinsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.
Triäthylester: 1. Na-Aethylmalonester, γ -Chlorbuttersäureester.¹
 2. Na- α -carboxyadipinsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$.²
- 40.** *α-Propyl-α-carboxyglutarsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.
Triäthylester: Na-Propan- α,α,γ -tricarbonsäureester, Propyljodid kochen.³
- 41.** *α,β-Dimethyl-α-carboxyadipinsäure* $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\cdot(\text{COOH})_2$.
Diaethylesternitril: β -Methyl- α -cyanadipinsäureester, CH_3J , Na-Aethylat.⁴
- 42.** *α,α-Dimethyl-α'-carboxyadipinsäure* $\text{HOOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Triäthylester: Na-Malonester, γ -Bromdimethylbuttersäureester, A, 120° .⁵
Diaethylesternitril: γ -Brom- α,α -dimethylbuttersäureester, Na-Cyanessigester.⁶
- 43.** *α-Methyl-α'-propyl-α'-carboxybernsteinsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.
Triäthylester: Propylmalonester, Na-Aethylat, α -Brompropionsäureester.⁷
Diaethylesternitril: Na- α -Methyl- α' -cyanbernsteinsäureester, Propyljodid, A kochen.⁸
- 44.** *α-Isopropyl-α-carboxyglutarsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.
Triäthylester: 55 g Isopropylmalonester, 50 g β -Jodpropionsäureester + (6 g Na, 75 g A).⁹
- 45.** *α-Isobutyl-α'-carboxybernsteinsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Triäthylester: α -Bromisobutyleessigester, Na-Malonester Rohr 16 Stn. $135\text{--}140^\circ$.¹⁰
Diaethylesternitril: Na-Cyanessigester, α -Bromisobutyleessigester 100° .⁸
- 46.** *α-Isopropyl-α'-carboxyglutarsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Triäthylester: Malonester, Na-Aethylat + α -Isopropylacrylsäureester oder α -Brom- α,β -dimethylbuttersäureester.¹¹
- 47.** *α-Methyl-α'-aethyl-α'-carboxyglutarsäure* $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Triäthylester: Na-Aethylmalonester, A, α -Bromisobuttersäureester oder Na- α -Methyl- α' -carboxyglutarsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$.¹²
- 48.** *α-Isobutylaethan-α,α,β-tricarbonsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{COOH}$.
Triäthylester: Isobutylmalonester, A, 1 Atom Na, Chloressigester Wb.¹³

¹ MONTEMARTINI: Gazz. chim. Ital. **26 II**, 284 (1896).² LEAN, LEES: Journ. chem. Soc. London **71**, 1065 (1897).³ MELLOR: Journ. chem. Soc. London **79**, 129 (1901).⁴ NOYES, COX: Journ. Amer. chem. Soc. **25**, 1096 (1903).⁵ BLANC: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 288 (1908).⁶ BLANC: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 892, 902 (1905).⁷ BISCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 976 (1896).⁸ BONE, SPRANKLING: Journ. chem. Soc. London **77**, 1299 (1900).⁹ AUWERS, TITHERLEY: Liebigs Ann. **292**, 217 (1896). — HEINKE, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **69**, 1506 (1896).¹⁰ BEATTY: Amer. chem. Journ. **30**, 239 (1903).¹¹ PERKIN: Journ. chem. Soc. London **69**, 1491, 1498 (1896).¹² BISCHOFF, MINTZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 651 (1890). — BISCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 3396 (1890).¹³ FITTIG, THRON: Liebigs Ann. **304**, 282 (1899). — BENTLEY, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **73**, 63 (1898).

- 49.** *Hexan- γ . γ . δ -tricarbonsäure* $\text{HOOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{COOH})_2$.
Triäthylester: Äthylmalonester, Na-Aethylat, α -Brombuttersäureester oder α -Äthyl- α' -carboxybernsteinsäureester, Na-Aethylat, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$.^{1, 2}
Diaethylesternitril: α -Brombuttersäureester + KCN oder + Na-Cyanbuttersäureester.³
- 50.** *β -Isopropyl- α -carboxyglutarsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_2\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Triäthylester: γ -Chlorisocaproonsäureester, Na-Malonester, Na-Aethylat, A.⁴ *Umlagerung.*
Diaethylesternitril: Cyanessigester, β -Isopropylacrylsäureester, Na-Aethylat, A 10 Stn. Wb.²
- 51.** *α . α -Diaethyl- α' -carboxybernsteinsäure* $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Triäthylester: Na-Malonester, α -Bromdiaethyllessigester.²
- 52.** *α . β . β -Trimethyl- α -carboxyglutarsäure* $(\text{HOOC})_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOH}$.
Diaethylesternitril: Cyanessigester, Na-Aethylat, A, β . β -Dimethylacrylsäureester 15 Stn. Wb., + CH_3J .⁵
- 53.** *Camphoronsäure:* $\text{HOOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.
Diaethylesternitril: β -Chlor- α . α . β -trimethylglutarsäureester, KCN, etwas A Rohr 150—160°.⁶
- 54.** *α -Methyl- α' -isopropyl- α -carboxybernsteinsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{COOH})\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$.
160 g γ -Methylbutan- α . α . β -tricarbonsäureester + 133 g Na, 133 g A + 95 g CH_3J oder Na-Methylmalonester, α -Bromisovaleriansäureester, *Xylol* (nicht A!).⁷
- 55.** *α . β . β -Trimethyl- α -carboxyglutarsäure* $(\text{HOOC})_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOH}$.
Triäthylester: Na- β -Methylbutan- α . γ . γ -tricarbonsäureester, CH_3J 100°.⁸
- 56.** *α . β . α' -Trimethyl- α -carboxyglutarsäure* $\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$.
Triäthylester: Tiglinsäureester, Malonester + Na, A, + CH_3J .⁹
Diaethylesternitril: α . β -Dimethyl- α' -cyanglutarsäureester, Na, CH_3J , A.⁹
- 57.** *α -Methyl- α' -isopropyl- α' -carboxybernsteinsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{COOH})_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.
Triäthylester: Isopropylmalonester, Na-Aethylat, α -Brompropionsäureester.¹⁰
- 58.** *β -Methylpimelin- β -essigsäure* $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$.
Triäthylester: Methylcyclohexanon, Na-Malonester, A, 16 Stn. Wb. A: 65%.¹¹

¹ BISCHOFF, HJELT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 2089 (1888).

² HOWLES, THORPE, UDALL: Journ. chem. Soc. London **77**, 943 (1900). — BISCHOFF, MINTZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 650 (1890).

³ ZELINSKY, BYTSCHICHIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 3399 (1888).

⁴ NOYES: Journ. Amer. chem. Soc. **23**, 399 (1901).

⁵ PERKIN, THORPE: Journ. chem. Soc. London **75**, 64 (1899).

⁶ PERKIN, THORPE: Journ. chem. Soc. London **71**, 1189 (1897).

⁷ BENTLEY, PERKIN, THORPE: Journ. chem. Soc. London **69**, 285 (1896).

⁸ MICHAEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3748 (1900).

⁹ RAY: Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 561 (1928).

¹⁰ BISCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 976 (1896).

¹¹ FARMER, ROSS: Journ. chem. Soc. London **127**, 2363 (1925).

59. *Heptan-2.5.6-tricarbonsäure* $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_3$.

Triäthylester: 40 g 1-Methylcyclopentan-2-on-3-carbonester-3- α -propionester + 1 g Na, 50 ccm A 2 Stn. kochen. A: 42 g.¹

60. α -Methyl- α' -isopropyl- α' -carboxybernsteinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{COOH})_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Triäthylester: Isopropylmalonester, Na-Aethylat, α -Brompropionsäureester.²

61. α -Butyl- α' -carboxyglutarsäure $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Diaethylesternitril: α -Butylacrylsäureester, Cyanessigester, Na-Aethylat, A.³

62. α -Propyl- α -carboxyadipinsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2[\text{CH}_2]_3\text{COOH}$.

Triäthylester: γ -Chlorbuttersäureester, Na-Propylmalonester.⁴

63. α -Isoamyl- α' -carboxybernsteinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Diaethylesternitril: Isoamylbromessigester, Na-Cyanessigester.⁵

64. α -Methyl- α' -propyl- α' -carboxyglutarsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

8,6 g Na, 100 ccm A heiß + 76 g Propylmalonester, + 74 g α -Bromisobuttersäureester.⁶

65. β . β' -Dimethyl- α -carboxypimelinsäure $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Triäthylester: δ -Brom- β . β -dimethylvaleriansäureester, Na-Malonester, A 100°.⁷

66. α -Isopropyl- α' -carboxyadipinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Triäthylester: γ -Brom- α -isopropylbuttersäureester, Na-Malonester, Na-Aethylat.⁸

Diaethylesternitril: γ -Brom- α -isopropylbuttersäureester, Cyanessigester, Na-Aethylat.⁹

67. α -Aethyl- α' -propyl- α' -carboxybernsteinsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Triäthylester: Propylmalonsäureester, Na-Aethylat, α -Brombuttersäureester.⁹

68. α . β . β -Trimethyl- α -carboxyadipinsäure $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Triäthylester: Na-Methylmalonester, γ -Bromisocaprinsäureester, A, Wb.¹⁰

69. α -Aethyl- α' -isopropyl- α' -carboxybernsteinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Triäthylester: Isopropylmalonester, Na-Aethylat, α -Brombuttersäureester.⁹

70. α -Methyl- α' -isobutyl- α' -carboxybernsteinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Triäthylester: Isobutylmalonester, Na-Aethylat, α -Brompropionsäureester.⁹

Diaethylesternitril: Na- α -Methyl- α' -cyanbernsteinsäureester, Isobutyljodid.¹¹

¹ RUZICKA, STEINER: *Helv. chim. Acta* **17**, 618 (1934). ² Siehe Note 10 auf S. 237.

³ BLAISE, LUTTRINGER: *Bull. Soc. chim. France* (3), **33**, 781 (1905).

⁴ MELLOR: *Journ. chem. Soc. London* **79**, 131 (1901).

⁵ LAWRENCE: *Proceed. chem. Soc.* **212**, 163 (1899).

⁶ BISCHOFF, TIGERSTEDT: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **23**, 1937, 1940 (1890).

⁷ BLANC: *Bull. Soc. chim. France* (4), **3**, 298 (1907).

⁸ BLANC: *Bull. Soc. chim. France* (3), **33**, 906 (1905).

⁹ BISCHOFF: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **29**, 976 (1896).

¹⁰ NOYES: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **33**, 54 (1900).

¹¹ BONE, SPRANKLING: *Journ. chem. Soc. London* **77**, 1303 (1900).

71. α,α,α' -Trimethyl- α' -carboxydipinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\cdot(\text{COOH})_2$.

Triäthylester: δ -Methylpentan- α,α,δ -tricarbonsäureester, Na-Methylat, CH_3J .¹

72. α,β',β' -Trimethyl- β -carboxydipinsäure $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

1.1.3-Trimethylcyclopentanon-4-dicarbonsäure-2.3-ester, methylalk. KOH 0°. ²

73. α -Äthyl- α' -isopropyl- α -carboxyglutarsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{COOH})\cdot\text{C}(\text{COOH})_2\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Triäthylester: Äthylmalonester, Na-Äthylat, α -Bromisovaleriansäureester³ in sied. Xylol.⁴

74. α -Methyl- β -isopropyl- α -carboxyglutarsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_2\text{COOH})\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$.

Triäthylester: β -Isopropyl- α -carboxyglutarsäureester, CH_3J , Na-Äthylat.⁵

Diaethylesternitril: Na- β -Isopropyl- α -cyanoglutarsäureester, CH_3J Wb.⁶

75. $\alpha,\beta,\beta,\alpha'$ -Tetramethyl- α -carboxyglutarsäure $\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)\cdot(\text{COOH})_2$.

Diaethylesternitril: α -Cyanpropionsäureester, Dimethylacrylsäureester, Na-Äthylat, A, 24 Stn. kochen + CH_3J 6 Stn. Wb.⁷

76. α,α -Dimethyl- α' -isopropyl- α' -carboxybernsteinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{COOH})_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.

Triäthylester: Isopropylmalonester, Na-Äthylat, α -Bromisobuttersäureester.³

77. $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetramethyltricarballylsäure $\text{HOCC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{COOH})\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{COOH}$.

Triäthylester: Na- α,α -Dimethyl- α' -cyanbernsteinsäureester, α -Bromisobuttersäureester, Toluol, Rohr 150—180°. ⁸

78. α -Hexyl- α' -carboxybernsteinsäure $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Äthylesterdinitril: 28 g Cyanessigester, 35 g Oenantholcyanhydrin + 5,8 g Na, 70 g A.⁹

79. α -Methyl- α' -äthyl- α -carboxypimelinsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})[\text{CH}_2]_3\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$.

Triäthylester: 17 g Methylmalonester + 2 g Na, 25 g A + 20 g ζ -Bromhexan- γ -carbonsäureester.¹⁰

80. α,α' -Dipropyl- α -carboxybernsteinsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{C}(\text{COOH})_2\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Diaethylesternitril: Na- α -Propyl- α' -cyanbernsteinsäureester, Propyljodid, A 100°. ¹¹

¹ BLANC: Bull. Soc. chim. France (4), 3, 289 (1907).

² PERKIN, THORPE: Journ. chem. Soc. London 89, 785 (1906).

³ Siehe Note 9 auf S. 238. ⁴ FICHTER: Liebigs Ann. 361, 399 (1908).

⁵ NOYES: Journ. Amer. chem. Soc. 23, 401 (1901).

⁶ HOWLES, THORPE, UDALL: Journ. chem. Soc. London 77, 944 (1900).

⁷ THORPE, YOUNG: Journ. chem. Soc. London 77, 940 (1900).

⁸ HENSTOCK, SPRANKLING: Journ. chem. Soc. London 91, 359 (1907).

⁹ HIGSON, THORPE: Journ. chem. Soc. London 89, 1469 (1906).

¹⁰ CROSSLEY, PERKIN: Journ. chem. Soc. London 65, 993 (1894).

¹¹ BONE, SPRANKLING: Journ. chem. Soc. London 77, 659 (1900).

- 81.** α -Methyl- α' -isoamyl- α -carboxybernsteinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}\cdot(\text{COOH})\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$.
Diaethylesternitril: α -Isoamyl- α' -cyanbernsteinsäureester, CH_3J , Na-Aethylat.¹
- 82.** α,β',β' -Trimethyl- α -carboxypimelinsäure $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$.
Triäthylester: δ,δ -Dimethylpentan- $\alpha,\alpha,\varepsilon$ -tricarbonsäureester, CH_3J , Na-Aethylat oder δ -Brom- β,β -dimethylvaleriansäureester, Na-Methylmalonester, A, 100°. ²
- 83.** α -Methyl- α' -isopropyl- α -carboxyadipinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$.
Triäthylester: γ -Brom- α -isopropylbuttersäureester, Methylmalonester, A, 100°. ³
- 84.** α -Methyl- α' -isoamyl- α' -carboxybernsteinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.
Triäthylester: Isoamylmalonester, Na-Aethylat, A, α -Brompropionsäureester. ⁴
Diaethylesternitril: α -Methyl- α' -cyanbernsteinsäureester, Isoamylbromid, Na-Aethylat. ¹
- 85.** α -Propyl- α' -isopropyl- α -carboxybernsteinsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}\cdot(\text{COOH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
Triäthylester: Propylmalonester, Na-Aethylat, α -Bromisovaleriansäureester. ⁴
Diaethylesternitril: Na-Isopropyl- α' -cyanbernsteinsäureester, Propyljodid, A, 100°. ⁵
- 86.** α -Aethyl- α' -isobutyl- α' -carboxybernsteinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}\cdot(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Triäthylester: Isobutylmalonester, Na-Aethylat, α -Brombuttersäureester. ⁴
- 87.** α -Methyl- α' -isobutyl- α' -carboxyglutarsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.
Triäthylester: Na-Isobutylmalonester + α -Bromisobuttersäureester oder α -Methylacrylsäureester, A. ⁶
Diaethylesternitril: Na-Isobutylcyanessigester + α -Bromisobuttersäureester oder α -Methylacrylsäureester, A oder Na-Cyanessigester, α -Methylacrylsäureester + Isobutylbromid. ⁶
- 88.** α,α -Dimethyl- α' -isobutyl- α' -carboxybernsteinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.
Triäthylester: Isobutylmalonester, Na-Aethylat, α -Bromisobuttersäureester. ⁴
Diaethylesternitril: α -Bromisobuttersäureester, Na-Isobutylcyanessigester, Bzl, oder α -Bromisobuttersäureester, Na-Cyanessigester, Isobutylbromid. ⁶
- 89.** α,α' -Diisopropyl- α -carboxybernsteinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{COOH})\text{C}(\text{COOH})_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
Diaethylesternitril: Na-Isopropyl- α' -cyanbernsteinsäureester, Isopropyljodid, A 100°. ⁵
- 90.** α -Aethyl- α' -isoamyl- α' -carboxybernsteinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\cdot\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Triäthylester: Isoamylmalonester, Na-Aethylat, α -Brombuttersäureester. ⁴

¹ LAWRENCE: Proceed. chem. Soc. **212**, 163 (1899).² BLANC: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 300 (1907).³ BLANC: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 908 (1905).⁴ BISCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 976 (1896).⁵ BONE, SPRANKLING: Journ. chem. Soc. London **77**, 659 (1900).⁶ LAWRENCE: Proceed. chem. Soc. **226**, 155 (1900).

91. α,α -Dimethyl- α' -isoamyl- α' -carboxybernsteinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}\cdot(\text{COOH})_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.

Triaethylester: Isoamylmalonester, Na-Aethylat, α -Bromisobuttersäureester.¹

92. α -Isopropyl- α' -isobutyl- α -carboxybernsteinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COOH})\cdot\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Triaethylester: Na- α -Isobutyl- α' -carboxybernsteinsäureester, Isopropyljodid, Rohr 10 Stn. 140—150°.²

93. α -Isopropyl- α' -isobutyl- α' -carboxybernsteinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\cdot\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Triaethylester: Isobutylmalonester, Na-Aethylat, α -Bromisovaleriansäureester.¹

94. α,α' -Diisobutyl- α -carboxybernsteinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}\cdot(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Diaethylesternitril: Na- α -Isobutyl- α' -cyanbernsteinsäureester, Isobutylbromid 100°.³

95. *Undecan- α,α,λ -tricarbonsäure* $\text{HOOC}[\text{CH}_2]_{10}\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Trimethylester: Na-Malonsäuremethylester, α -Bromdecen- α -carbonsäuremethylester, A.⁴

XI. Ungesättigte Tricarbonsäuren.

Alle synthetisch dargestellten, ungesättigten Tricarbonsäuren leiten sich von der Malonsäure ab.

Aus (Alkyl-) Malonsäureestern.

Aethyltricarbonsäure: aus Malonester, Glyoxylsäureesteralkoholat und Acetanhydrid oder aus Na-Malonester und Dichloressigester (oder Dichlor-methoxyessigester) (1).

β -Methyl- α -carboxyglutaconsäureester: Na-Malonsäureester und Tetrolsäureester oder β -Chlorcrotonsäure(isocrotonsäure)ester (2).

α -Methyl- α' -allyl- α' -carboxybernsteinsäureester: Na-Allylmalonester, α -Brompropionsäureester (8).

α -Aethyl- α' -allyl- α' -carboxybernsteinsäureester: Na-Allylmalonester, α -Brombuttersäureester (12).

α,α -Dimethyl- α' -allyl- α' -carboxybernsteinsäureester: Na-Allylmalonester, α -Bromisobuttersäureester (13).

α -Isopropyl- α' -allyl- α' -carboxybernsteinsäureester: Na-Allylmalonester, α -Bromisovaleriansäureester (14).

Allentricarbonsäureester: Na₂-Malonester, β,β -Dibromacrylsäureester (15).

Durch Alkylierung.

α -Aethyl- α -carboxyglutaconsäureester: Na-Isoaconitsäureester, C₂H₅J (3).

α -Allyl- α -carboxybernsteinsäureester: Aethan- α,β -tricarbonsäureester, Allyljodid (4).

α,γ -Dimethyl- α -carboxyglutaconsäureester: Na- γ -Methyl- α -carboxyglutaconsäureester, CH₃J (5).

β,γ -Dimethyl- α -carboxyglutaconsäureester: Na- β -Methyl- α -carboxyglutaconsäureester, CH₃J (6).

¹ Siehe Note 4 auf S. 240.

² BEATTY: Amer. chem. Journ. **30**, 240 (1903).

³ BONE, SPRANKLING: Journ. chem. Soc. London **77**, 1300 (1900).

⁴ KRAFFT, SELDIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3571, 3574 (1900).

α-Methyl-γ-aethyl-α-carboxyglutaconsäureester: Na-γ-Aethyl-α-carboxyglutaconsäureester, CH₃J (7).

α-Methyl-α'-allyl-α'-carboxybernsteinsäureester: Na-Propan-α.αβ-tricarbonsäureester, Allyljodid (8).

α-Isopropyl-γ-carboxyglutaconsäureester: Na-γ-Carboxyglutaconsäureester, Iso-propyljodid (10).

α-Aethyl-α'-allyl-α'-carboxybernsteinsäureester: Na-Butan-α.αβ-tricarbonsäureester, Allyljodid (12).

Diaethylesternitrile.

Durch Kondensation.

β-Methyl-α.α-carboxyglutaconsäurenitrildiester: Na-Cyanessigester, Acetessigester (2).

β-Methyl-γ-aethyl-α-carboxyglutaconsäurenitrildiester: Na-Cyanessigester, Aethylacetessigester (9).

Durch Alkylierung, besser mit den K-Verbindungen.¹

α-Aethyl-α-carboxyglutaconsäurenitrildiester: Na-α-Cyanguglutaconsäureester, C₂H₅J (3).

α-Allyl-α-carboxybernsteinsäurenitrildiester: Na-Cyanbernsteinsäureester, Allyljodid (4).

β.γ-Dimethyl-α-carboxyglutaconsäurenitrildiester: K-β-Methyl-α-cyanguglutaconsäureester, CH₃J (6).

β-Methyl-γ-aethyl-α-carboxyglutaconsäurenitrildiester: Na-β-Methyl-α-cyanguglutaconsäureester, C₂H₅J (9).

α.β.γ-Trimethyl-α-carboxyglutaconsäureester: Na-β- (oder β.γ-) Dimethyl-α-cyanguglutaconsäureester, CH₃J (11).

Beschreibung der Synthesen.

1. *Aethylentricarbonsäure* HOOCCH:C(COOH)₂.

Trimethylester: Dichlormethoxyessigsäuremethylester, Na-Malonsäuremethylester. A: gering.²

Triäthylester: 1. Malonester, Na-Aethylat, Dichloressigester.³

2. Glyoxylsäureesteralkoholat, Malonester, Acetanhydrid.⁴

2. *β-Methyl-α-carboxyglutaconsäure* HOOCCH:C(CH₃)CH(COOH)₂.

Triäthylester: 1. Malonester, Tetrolsäureester, Na-Aethylat, A.⁵

2. Na-Malonester + β-Chlorcrotonsäureester oder β-Chlorisocrotonsäureester.⁶

Diaethylesternitril: 23 g Na, 70 g A, 113 g Cyanessigester, 130 g Acetessigester kochen.⁷

3. *α-Aethyl-α-carboxyglutaconsäure*: CH₃CH₂C(COOH)₂CH:CHCOOH.

Triäthylester: Isoaconitsäureester, Na-Aethylat, C₂H₅J.⁸

Diaethylesternitril: α-Cyanguglutaconsäureester, Na-Aethylat, A, C₂H₅J kochen.⁹

¹ BLAND, THORPE: Journ. chem. Soc. London **101**, 887 (1912).

² ANSCHÜTZ, DESCHAUER: Liebigs Ann. **347**, 3 (1906).

³ BISCHOP, PERKIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25** R, 746 (1892).

⁴ TRAUBE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4945, 4954 (1907).

⁵ FEIST: Liebigs Ann. **345**, 82, 109 (1906).

⁶ FICHTER, SCHWAB: Liebigs Ann. **348**, 251 (1906).

⁷ ROGERSON, THORPE: Journ. chem. Soc. London **87**, 1687 (1905).

⁸ GUTHZEIT, LASKA, Journ. prakt. Chem. (2), **58**, 406 (1898).

⁹ GUTHZEIT, EYSSEN: Journ. prakt. Chem. (2), **80**, 43 (1909).

4. α -*Allyl*- α -carboxybernsteinsäure: $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{COOH}$.
Triaethylester: Aethan- α . α . β -tricarbonsäureester, Allyljodid.¹
Diaethylesternitril: Na-Cyanbernsteinsäureester, Allyljodid, A 30 Stn. Wb.²
5. α . γ -*Dimethyl*- α -carboxyglutaconsäure $\text{HOOC}(\text{CH}_3):\text{CHC}(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$.
Methyldiaethylester: Na- γ -Methyl- α -carboxyglutaconsäureester, CH_3J .³
6. β . γ -*Dimethyl*- α -carboxyglutaconsäure $\text{HOOC}(\text{CH}_3):\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Triaethylester: Na- β -Methyl- α -carboxyglutaconsäureester, CH_3J .⁴
Diaethylesternitril: β -Methyl- α -cyanglutaconsäureester-*K*, A, CH_3J .⁵
7. α -*Methyl*- γ -aethyl- α -carboxyglutaconsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH}):\text{CHC}(\text{CH}_3)\cdot(\text{COOH})_2$.
Methyldiaethylester: Na- γ -Aethyl- α -carboxyglutaconsäureester, CH_3J .³
8. α -*Methyl*- α' -allyl- α' -carboxybernsteinsäure $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$.
Triaethylester: 1. Propan- α . α . β -tricarbonsäureester, Allyljodid, Na.⁶
 2. Allylmalonester, Na-Aethylat, α -Brompropionsäureester.⁷
9. β -*Methyl*- γ -aethyl- α -carboxyglutaconsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH}):\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}\cdot(\text{COOH})_2$.
Diaethylesternitril: 1. Na- β -Methyl- α -cyanglutaconsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, A.^{8, 9}
 2. 23 g Na, A + 113 g Cyanessigester, 158 g Aethylacetessigester erhitzen.⁹
10. α -*Isopropyl*- γ -carboxyglutaconsäure $(\text{HOOC})_2\text{C}:\text{CHCH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
Triaethylester: γ -Carboxyglutaconsäureester, Isopropyljodid, Na-Aethylat, A Wb.¹⁰
11. α . β . γ -*Trimethyl*- α -carboxyglutaconsäure $(\text{HOOC})_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3):\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$.
Diaethylesternitril: 48 g α . β - oder β . γ -Dimethyl- α -cyanglutaconsäureester + 4,6 g Na, A + 30 g CH_3J Wb.⁹
12. α -*Aethyl*- α' -allyl- α' -carboxybernsteinsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{C}(\text{COOH})_2\cdot\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.
Triaethylester: Butan- α . α . β -tricarbonsäureester, Allyljodid, Na oder Allylmalonester, α -Brombuttersäureester, Na.⁶
13. α . α -*Dimethyl*- α' -allyl- α' -carboxybernsteinsäure $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{C}\cdot(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.
Triaethylester: Na-Allylmalonester, α -Bromisobuttersäureester.⁷
14. α -*Isopropyl*- α' -allyl- α' -carboxybernsteinsäure $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}\cdot(\text{COOH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
Triaethylester: Na-Allylmalonester, α -Bromisovaleriansäureester.⁷

¹ HJELT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**, 333 (1883).² BARTHE: Ann. Chim. (6), **27**, 260 (1892).³ THOLE, THORPE: Journ. chem. Soc. London **99**, 2199 (1911).⁴ BLAND, THORPE: Journ. chem. Soc. London **101**, 1563 (1912).⁵ BLAND, THORPE: Journ. chem. Soc. London **101**, 887 (1912).⁶ HJELT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 488 (1892).⁷ BISCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 972 (1896).⁸ BLAND, THORPE: Journ. chem. Soc. London **101**, 888 (1912).⁹ ROGERSON, THORPE: Journ. chem. Soc. London **87**, 1707 (1905).¹⁰ THORPE: Journ. chem. Soc. London **101**, 255 (1912).

15. *Allentricarbonsäure* $\text{HOOCCH}:\text{C}:\text{C}(\text{COOH})_2$.

Triäthylester: 2 Atome Na, 12 T. A kühlen, allm. in 1 Mol β,β -Dibromacrylsäureester + etwas über 1 Mol Malonester. Mehrere Stunden 0° , 12 Stn. 20° .¹

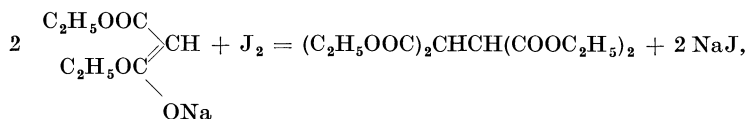
XII. Tetracarbonsäuren.

A. Säuren mit zweifacher Malonsäurestellung.

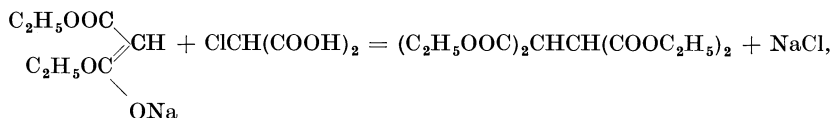
Methantetracarbonsäure, die einzig mögliche Verbindung mit vier Carboxylgruppen am selben C-Atom, nimmt natürlich eine Ausnahmstellung ein. Sie ist nicht in freier Form beständig. Ihre *Ester* entstehen aus Na-Methantricarbonsäureester mit Chlorameisensäureester (1).

1. Säuren, in denen die beiden Malonsäurereste direkt verbunden sind.

Ihre *Ester* entstehen aus Na-(Alkyl)Malonestern mit Halogenen:



bei der Einwirkung von Chlormalonester auf Na-Malonester:



ferner aus Brommalonester und NaJ, aus Na-Malonester mit CCl_4 oder CBr_4 und endlich, wenn der Na-Malonester elektrolysiert wird. Durch *Alkylierung* können Homologe erhalten werden.

Sym. Aethantetracarbonsäureester: nach allen aufgezählten Methoden (2).

α,β -Dinitrotetraäthylester: bei der Elektrolyse von Nitromalonesterammonium (2).

Butantetracarbonsäureester-1.1.2.2: Na-Aethylmalonester, Chlormalonester (15).

Butantetracarbonsäure-2.2.3.3-ester: Na_2 -Aethan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetraester, CH_3J oder Na-Methylmalonester, J oder Chlormethylmalonester (18).

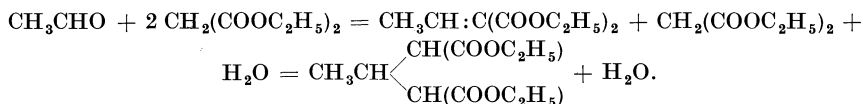
Hexantetracarbonsäure-3.3.4.4-ester: Na-Aethylmalonester, Chloraethylmalonester (46).

Aethantetracarbonsäuredinitrildiester: entsteht bei der Einwirkung von Jod auf Na-Cyanessigester.²

2. Säuren, bei denen die Malonsäurereste durch mindestens ein C-Atom getrennt sind (Alkylendimalonsäuren).

Die *Ester* dieser Säuren werden erhalten:

Durch Kondensation von Malonestern mit Aldehyden oder Ketonen:



¹ GOLDSCHMIEDT, KNÖPFER: Monatsh. Chem. **17**, 508 (1896).

² ENGLER, MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2486 (1905).

Die Reaktion wird durch *Piperidin* oder *Diaethylamin* sehr gefördert.¹

Propan-1.1.3.3-tetracarbonsäureester: Malonester, Formalin mit Diaethylamin, Piperidin oder mit Trioxymethylen, Acetanhydrid oder mit Methylendipiperidin (Anilin). Auch beim Destillieren von Malonester mit Methoxymethylmalonester (5).

Isopropylidendimalonsäureester: Malonester, Aceton, *Acetanhydrid*, $ZnCl_2$ (35).

Isobutylidendimalonsäureester: Malonester, Isobutyraldehyd, Diaethylamin, Piperidin (47).

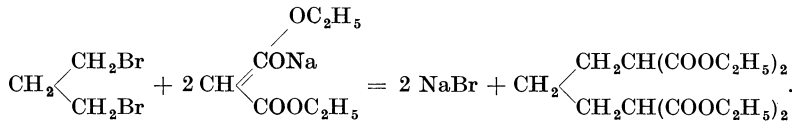
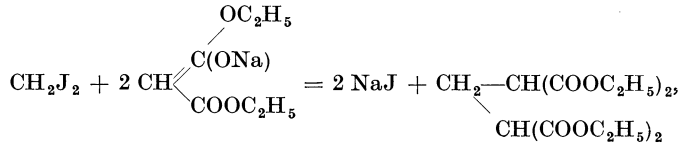
Isoamylidendimalonester: Malonester, Isovaleraldehyd, Piperidin (Diaethylamin) oder Malonester, Isoamylidenmalonester (55).

Oenanthylidendimalonester: Malonester, Oenanthol, Piperidin (Diaethylamin) (61).

Butantetracarbonsäure-1.1.4.4-ester: Malonester, Acetaldehyd, Diaethylamin (9).

Aethylidendimalonester: Malonester, Acetaldehyd, *Acetanhydrid*, Piperidin (Diaethylamin) oder Malonester, Aethylidenmalonester kochen (17).

Durch Einwirken der Na- oder Mg-(Alkyl)Malonester auf Dihalogenverbindungen:



Mit Monoalkylmalonsäuren sind die Ausbeuten stets sehr gering.²

Für sehr hochmolekulare Säuren werden pro Mol Dibromid 4 Mol Na-Alkoholat und 8 Mol Malonester angewendet. Das Na wird in der 15fachen Menge A gelöst, der Malonester zugegeben, auf dem Wb. portionsweise das Dibromid eingetragen und 4—5 Stn. gekocht.

Tricosan-1.23-tetracarbonsäureester, *Heptacosan-1.27-tetracarbonsäureester*.³

Propan-1.1.3.3-tetracarbonsäureester: Na-Malonester mit Methylenchlorid (Jodid) oder sym. Dichlordimethyläther (5).

Butantetracarbonsäureester-1.1.4.4: Na- oder Mg-Malonester, Aethylenchlorid (bromid) (9).

Pentantetracarbonsäureester-1.1.5.5: Na-Malonester, Trimethylenbromid (19).

Pentantetracarbonsäureester-2.2.4.4: Na-Methylmalonester, β -Chlor- α' -dimethyl- α,α' -dicarboxylglutarsäureester (34).

Hexantetracarbonsäureester-2.2.5.5: Na-Methylenmalonester, Aethylenbromid (40).

Heptantetracarbonsäureester-1.1.7.7: Na-Malonester, 1.5-Dibrompentan (50).

Heptantetracarbonsäureester-1.1.5.5: Na-Aethylmalonester, Na-Malonester, 1.3-Dibrompropan (51).

Heptantetracarbonsäureester-2.2.6.6: Na-Methylmalonester, Trimethylenbromid (53).

¹ KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 27, 2345 (1894); 31, 2585 (1898).

² BISCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 2824 (1895).

³ ZIEGLER, HECHELHAMMER: Liebigs Ann. 528, 114 (1937).

- Octantetracarbonsäureester-1.1.8.8*: Na-Malonester, Dibromhexan (57).
β-Methylheptantetracarbonsäureester-1.1.7.7: Na-Malonester, 1.5-Dibromhexan (58).
Nonantetracarbonsäure-4.4.6.6-ester: Na-Propylmalonester, *β*-Chlor-*α,α'*-dipropyl-*α,α'*-dicarboxylglutarsäureester (63).
Nonantetracarbonsäureester-1.1.9.9: Na-Malonester, 1.9-Dibromnonan (65).
 Analog *Decan-, Undecan-, Dodecan-, Tridecan-, Tetradecan-, Pentadecan-tetracarbonsäureester* (65), (69).
β-κ-Dimethylundecan-δ.δ.θ.θ-tetradecansäureester: Na-Isobutylmalonester, 1.3-Dibrompropan (70).

Durch Alkylierung.

- Pentantetracarbonsäure-2.2.4.4-ester*: Na-*α,α'*-Dicarboxylglutarsäureester, CH₃J oder Na-Methoxymethylmalonester, CH₃J (34).
Hexantetracarbonsäure-2.2.5.5-ester: Na-Dimethylsäurehexandisäureester, CH₃J (40).
3-Methylpentantetracarbonsäure-2.2.4.4-ester: Na-Aethylidendimalonester, CH₃J (48).
Heptantetracarbonsäure-2.2.6.6-ester: Na-Pentan-*α,α,ε,ε*-tetracarbonsäureester, CH₃J (53).
Heptantetracarbonsäure-3.3.5.5-ester: Na-*α,α'*-Dicarboxylglutarsäureester, C₂H₅J (54).
Octantetracarbonsäure-3.3.6.6-ester: Na-2.5-Dimethylsäurehexandisäureester, C₂H₅J (59).
Nonantetracarbonsäure-3.3.7.7-ester: Na-Pentan-*α,α,ε,ε*-tetracarbonsäureester, C₂H₅J (62).
Decantetracarbonsäure-4.4.7.7-ester: Na-Butantetracarbonsäure-1.1.4.4-ester, Propyljodid (66).
Undecantetracarbonsäure-4.4.8.8-ester: Na-Pentan-*α,α,ε,ε*-tetracarbonsäureester, Propyljodid (67).
β,θ-Dimethylnonantetracarbonsäure-3.3.7.7-ester: Na-Pentan-*α,α,ε,ε*-tetracarbonsäureester, Isopropyljodid (68).
α,α'-Dicetyl-α,α'-dicarboxyladipinsäureester: Na-*α,α'*-Dicarboxyladipinsäureester, Cetyljodid (72).

Synthesen unter Ringsprengung.

- Butantetracarbonsäure-1.1.4.4-ester*: Na-Malonester, Cyclopropandicarbonsäure-1.1-ester (9).
Pentantetracarbonsäure-1.1.5.5-ester: Na-Methylmalonester, Cyclopropandicarbonsäure-1.1-ester (26).
β,γ-Dimethylbutan-1.1.4.4-tetracarbonsäureester: entsteht aus Aethylidenmalonester und Aluminiumamalgam (49).

Diaethylesterdinitrile.

- Butantetracarbonsäure-1.1.4.4-diesterdinitril*: Na-Cyanessigester, Aethylenbromid oder unter *Ringsprengung* Na-Cyanessigester, 1-Cyanocyclopropan-carbonsäure-1-ester (9).
Isopropylidendimalonsäurediesterdinitril: Aceton, Cyansäureester, Diaethylamin (35).
Hexantetracarbonsäure-2.2.5.5-diesterdinitril: Na-*α*-Cyanpropionsäureester, Aethylenbromid (40).

Heptantetracarbonsäure-2.2.6.6-diesterdinitril: Na- α -Cyanpropionsäureester, Trimethylenbromid (53).

γ -Methylheptantetracarbonsäure-2.2.6.6-diesterdinitril: Na- α -Cyanpropionsäureester, 1.3-Dibrombutan (60).

Triäthylesternitril. Hexantetracarbonsäure-1.1.5.5-triesternitril: Na-Malonester, δ -Brom- α -methyl- α -cyanvaleriansäureester (37).

Dinitril. Isoamylidendimalonsäuredinitril: Cyanessigsäure, Isovaleraldehyd, Piperidin (55).

Tetranitril. Äthylidendimalonitril: Malonitril, Acetaldehyd, Piperidin (17).

B. Säuren mit einfacher Malonsäurestellung

werden entweder durch zweimalige Kombination des Malonesters mit Halogenfettsäureester, einmalige Umsetzung mit Halogencarbonsäureester oder durch Addition von Na-Malonester¹ an Olefindicarbonsäureester oder aus Malonester und Aldehyden mit sek. Basen² erhalten. Endlich können derartige Ester auch durch Alkylierung gewonnen werden.

Ester. Propan-1.2.2.3-tetracarbonsäureester: Magnesium-Malonester, Chloressigester (3).

Propan-1.1.2.3-tetracarbonsäureester: Na-Malonester, Chlorbernstensäureester oder Malonester, Fumarsäureester oder Malonester, Formalin, Diaethylamin (4).

β -Carboxytricarallylsäureester: Na-Malonester oder Na-Aethan- α . α . β -tricarbonsäureester, Chloressigester (6).

Butantetracarbonsäure-1.1.3.4-ester: Na-Malonester, Itaconsäure-(Citraconsäure-, Itachlorbrenzweinsäure-)ester (7).

Butantetracarbonsäure-1.1.2.4-ester: Na-Malonester, α -Bromglutarsäureester (8).

Butantetracarbonsäure-1.2.2.4-ester: Na-Aethan- α . α . β -tricarbonsäureester, β -Jodpropionsäureester oder Na- α -Carboxyglutarsäureester, Bromessigester (10).

Butantetracarbonsäure-1.2.3.3-ester: Na-Methylmalonester, Fumarsäureester (12).

Butantetracarbonsäure-1.1.2.3-ester: Na-Malonester, Citraconsäure-(Mesaconsäure-)ester (13).

Pentantetracarbonsäure-1.2.2.5-ester: Na-Butan- α . α . δ -tricarbonsäureester, Bromessigester (20).

Pentantetracarbonsäure-1.3.3.5-ester: Na-Malonester, β -Jod(Brom)propionsäureester (22).

Pentantetracarbonsäure-1.2.4.4-ester: Na-Methylmalonester, Itaconsäureester oder Na-Butantetracarbonsäure-1.1.3.4-ester, CH₃J (23).

Pentantetracarbonsäure-1.2.3.3-ester: Na-Aethylmalonester, Fumarsäureester (29).

β -Methylbutantetracarbonsäure-1.2.3.3-ester: Na- β -Methylpropan- α . α . β . γ -tetracarbonsäureester, CH₃J (31).

Pentantetracarbonsäure-2.2.3.4-ester: Na- α . α' -Dicarboxyglutarsäureester, CH₃J (33).

δ -Methylpentantetracarbonsäure-1.2.3.3-ester: Na-Isopropylmalonester, Fumarsäureester (41).

¹ Oder Magnesium-Malonester. LUND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **67**, 937 (1934).

² KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 2345 (1894); **31**, 2585 (1898). — GUTHZEIT, JAHN: Journ. prakt. Chem. (2) **66**, 2 (1902). — GAULT: Bull. Soc. chim. France (4) **11**, 381 (1912). — MEERWEIN, SCHÜRMAN: Liebigs Ann. **398**, 215 (1913). — BÖESEKEN, PECK: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 841 (1925). — ROY: Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 561 (1928).

Hexantetracarbonsäure-2.3.3.4-ester: Na- α -Aethyl- α' -carboxybernsteinsäure-ester, α -Brompropionsäureester (42).

Hexantetracarbonsäure-2.3.4.4-ester: Na-Pentan- α . β . γ . γ -tetracarbonsäureester, CH₃J (43).

β -Methylpentantetracarbonsäure-1.2.3.3-ester: Na- β -Methylpropan- α . α . β . γ -tetracarbonsäureester, C₂H₅J (45).

Triesternitrile. *Propantetracarbonsäure-1.1.2.3-triesternitril*: Na-Cyanessigester, Brombernsteinsäureester oder Fumarsäureester (4).

β -Carboxytricarballylsäuretriesternitril: Cyanbernsteinsäureester (Cyanessigester), Chlor(Brom)essigester (6).

Butantetracarbonsäure-1.1.2.3-triesternitril: Na-Cyanessigester, Citraconsäureester (13).

Butantetracarbonsäure-1.2.2.3-triesternitril: Na- α -Methyl- α' -cyanbernsteinsäureester, Bromessigester oder Na-Cyanbernsteinsäureester, α -Brompropionsäureester (14).

α -Carboxy- β -carboxymethylglutarsäuretriesternitril: Na-Cyanessigester, Glutaconsäureester (16).

Pentantetracarbonsäure-1.3.3.5-triesternitril: Na-Cyanessigester, β -Jodpropionsäureester (22).

Pentantetracarbonsäure-1.2.2.4-triesternitril: Na-Cyanessigester, α -Methylacrylsäureester, Bromessigester (24).

β -Methyl- β -carboxymethyl- α -carboxyglutarsäuretriesternitril: Na-Cyanessigester, β -Methylglutaconsäureester (25).

Pentantetracarbonsäure-1.3.3.4-triesternitril: Na- α -Methyl- α' -cyanbernsteinsäureester, β -Jodpropionsäureester (27).

Pentantetracarbonsäure-1.2.2.3-triesternitril: Na- α -Aethyl- α' -cyanbernsteinsäureester, Bromessigester (28).

γ -Methylbutantetracarbonsäure-1.2.2.3-triesternitril: Na- α . α -Dimethyl- α' -cyanbernsteinsäureester, Bromessigester oder Na-Cyanbernsteinsäureester, α -Bromisobuttersäureester (32).

Pentantetracarbonsäure-2.3.3.4-triesternitril: Na-Cyanessigester oder Na- α -Methyl- α' -cyanbernsteinsäureester, α -Brompropionsäureester (36).

δ -Methylpentantetracarbonsäure-1.3.3.4-triesternitril: Na- α . α -Dimethyl- α' -cyanbernsteinsäureester, β -Jodpropionsäureester oder Na- α -Cyanglutarsäureester, α -Bromisobuttersäureester (38).

δ -Methylpentantetracarbonsäure-1.1.3.4-triesternitril: Na-Cyanessigester, α . α -Dimethyl- α' -brommethylbernsteinsäureester (39).

β . β -Dimethyl- β . β' -dicarboxyadipinsäuretriesternitril: Na₂- β . β -Dimethyl- α -cyan-glutarsäureester, Bromessigester (44).

ε -Methylhexantetracarbonsäure-1.2.2.5-triesternitril: Na-Cyanbernsteinsäureester, 4-Brom-2.2-dimethylbutansäure-1-ester (52).

β . β -Dimethylpentantetracarbonsäure-1.3.3.4-triesternitril: Na- β . β -Dimethyl- α -cyanglutarsäureester, α -Brompropionsäureester (56).

β . ζ -Dimethylheptantetracarbonsäure-3.4.4.5-triesternitril: Na- α -Isopropyl- α' -cyanbernsteinsäureester, α -Bromisovaleriansäureester (64).

Diesterdinitril. *Butantetracarbonsäure-1.1.2.3-diesterdinitril*: Cyanessigester, Acetessigester, KCN (13).

Estertrinitril. *β -Carboxytricarballylsäureestertrinitril*: Na-Cyanessigester, Jodacetonitril (6).

C. Säuren ohne Malonsäurestellung.

Butantetracarbonsäure-1.2.3.4-ester: aus Brombernsteinsäureester, Mg oder aus Na-Malonester, Aconitsäureester oder aus Fumarsäureester, Na-Aethan- α,α,β -tricarbonsäureester (11).

Pentantetracarbonsäure-1.2.4.5: durch *Ringsprengung* aus Bicyclononandion-2.6 mit HNO_3 (21).

β,α -Dimethylundecan- $\alpha,\varepsilon,\eta,\lambda$ -tetracarbonsäureester: unter *Ringsprengung* aus Na-1-Methylcyclohexanon-3-carbonsäure-4-ester, Methylenjodid (70).

Beschreibung der Synthesen.

1. Methantetracarbonsäure $\text{C}(\text{COOH})_4$.

Tetramethylester: Na-Methantricarbonsäuremethylester, Chlorameisensäureester 120° Rohr.¹

Tetraethylester: ebenso, Wb.¹

2. Sym. Aethantetracarbonsäure $(\text{HOOC})_2\text{CHCH}(\text{COOH})_2$.

Tetramethylester: 23 g Na, 300 ccm Methanol + 132 g Malonsäuredimethylester, + 80 g Brom eintr.²

Tetraethylester: 1. Brommalonester, NaJ, Aceton Wb.³

2. Na-Malonester, A, Ä + Brom.⁴

3. 2,3 g Na, A + 16 g Malonester + 12,7 g Jod, Ä.⁵

4. Na(Na₂)-Malonester, A, Chlormalonester.^{5, 6}

5. Na₂-Malonester, CCl_4 ⁷ oder Na-Malonester, CBr_4 .⁸

6. Na-Malonester, A el.⁹

α,β -Dinitrotetraethylester: 8proz. wäss. NH_4 -Nitromalonester el.¹⁰

3. Propan-1.2.2.3-tetracarbonsäure $\text{HOCC}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

5 g Mg, 16 g Malonester, 17,5 g A, 1,5 ccm CCl_4 zum Sieden, evtl. abkühlen, allmählich + 16 g Malonester, 17,5 ccm A Wb. + 52 g Chloressigester 2 Stn. Wb. A: 87%.¹¹

4. Propan-1.1.2.3-tetracarbonsäure: $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Tetraethylester: 1. 10 g Malonester, 13 g Chlorbernsteinsäureester + 1,45 g Na, A.¹²

2. Malonester, Fumarsäureester.¹³

3. 660 g Malonester, 166 g 40proz. Formalin, 10 g Diaethylamin 18 Stn. stehen, 2 Stn. Wb.¹⁴

Triethylesternitril: Cyanessigester, Na-Aethylat + Brombernsteinsäureester¹⁵ oder Fumarsäureester.¹⁶

¹ SCHOLL, EGERER: Liebigs Ann. **397**, 363 (1913).

² WALKER, APPLEYARD: Journ. chem. Soc. London **67**, 770 (1895).

³ FINKELSTEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1532 (1910).

⁴ KÖTZ, STALMANN: Journ. prakt. Chem. (2), **68**, 167 (1903).

⁵ BISCHOFF, RACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 2781 (1884).

⁶ CONRAD, BISCHOFF: Liebigs Ann. **214**, 68 (1882).

⁷ DIMROTH, FEUCHTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 2239 (1903).

⁸ INGOLD, POWELL: Journ. chem. Soc. London **119**, 1230 (1921).

⁹ MULLIKEN: Amer. chem. Journ. **15**, 526 (1893).

¹⁰ ULPHERI, GASPARINI: Gazz. chim. Ital. **32 II**, 236 (1902).

¹¹ LUND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **67**, 937 (1934).

¹² EMERY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 3759 (1890).

¹³ AUWERS, KÖBNER, MEYENBURG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 2887 (1891). — STAUDINGER: Liebigs Ann. **341**, 102 (1905).

¹⁴ BÖESEKEN, PECK: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 841 (1925).

¹⁵ BARTHE: Ann. Chim. (6), **27**, 286 (1892).

¹⁶ RUHEMANN, CUNNINGTON: Journ. chem. Soc. London **73**, 1011 (1898).

5. *Propan-1.1.3.3-tetracarbonsäure* $(\text{HOOC})_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Tetramethylester: 1 Malonester, Methylenjodid, Na-Methylat, Methanol.¹

2. 160 g Na-Malonester, sym. Dichlordimethylaether 50°. A: 50 g.^{2, 3}

Tetraethylester: 1. 100 g Malonester, 28 g 40proz. Formalin, 10 Tr. Diaethylamin (Piperidin) 0° 12 Stn. + etwas Base mehrere Stunden 100°.^{4, 5} Mit *üb.* Malonester. A: 80%.⁶

2. 64 g Malonester, 9,2 g Na, 200 ccm A, 17 g Methylenchlorid (54 g Methylenjodid) 2 Stn. Rohr 100°.⁷

3. 30 g Malonester, 5 g Trioxymethylen, 45 g Acetanhydrid 2 T 120—140°.⁸

4. Methylenpiperidin(anilin), Malonester.⁹

5. Methoxymethyl-malonester, Malonester dest.¹⁰

Diaethylesterdinitril: 1. 17,4 g Na, 210 g A + 56,6 g Cyanessigester, 15 g Formaldehydcyanhydrin.¹¹

2. Cyanessigester, Formalin, Diaethylamin.¹²

Tetranitril: 4 g Malonitril, A, 2,32 g 40proz. Formalin 0° 1 St. stehen. A: 1,5 g.¹³

6. *β-Carboxytricarballylsäure* $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Tetramethylester: Malonmethylester, Na-Methylat, Chloressigester.¹⁴

Tetraethylester: Na-Malonester, Chloressigester¹⁵ oder Na-Aethan- $\alpha.\alpha.\beta$ -tricarbonsäureester, Chloressigester.¹⁶

Triethylesternitril: Cyanbernsteinsäureester (Cyanessigester), Chlor(Brom)essigester.¹⁷

Aethylestertrinitril: Na-Cyanessigester, Jodacetonitril, A, Wb.¹⁸

7. *Butantetracarbonsäure-1.1.3.4* $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Tetraethylester: 1. Itaconsäure (Itachlorbrenzweinsäure)ester, Na-Malonester.¹⁹

2. Na-Malonester, Na-Aethylat, Citraconsäureester, A stehen.²⁰

8. *Butantetracarbonsäure-1.1.2.4* $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Tetraethylester: α -Bromglutarsäureester, Na-Malonester.²¹

9. *Butantetracarbonsäure-1.1.4.4* $(\text{HOOC})_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Tetraethylester: 1. Na-Malonester, Aethylenchlorid²² oder *Mg*-Malonester, Aethylenbromid Wb.²³

¹ STOHMANN, KLEBER: Journ. prakt. Chem. (2), 45, 476 (1892).

² DOX, YODER: Journ. Amer. chem. Soc. 44, 649 (1922).

³ KLEBER: Liebigs Ann. 246, 106 (1888).

⁴ MEERWEIN, SCHÜRMAN: Liebigs Ann. 398, 215 (1913).

⁵ GUTHZEIT, JAHN: Journ. prakt. Chem. (2), 66, 2 (1902).

⁶ GAULT: Bull. Soc. chim. France (4), 11, 381 (1912).

⁷ TUTIN: Journ. chem. Soc. London 91, 1142 (1907). — GUTHZEIT, DRESSSEL: Liebigs Ann. 256, 174 (1890).

⁸ PERKIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 19, 1054 (1886).

⁹ KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 31, 2585 (1898).

¹⁰ SIMONSEN: Journ. chem. Soc. London 93, 1784 (1908).

¹¹ HIGSON, THORPE: Journ. chem. Soc. London 89, 1458 (1906).

¹² AUWERS: Liebigs Ann. 285, 322 (1895).

¹³ DIELS, GÄRTNER, KAACK: Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 3441 (1922).

¹⁴ BISCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. 29, 967 (1896).

¹⁵ LONGINOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 46, 1089 (1915).

¹⁶ BISCHOFF: Liebigs Ann. 214, 61 (1882).

¹⁷ HALLER, BARTHE: Ann. Chim. (6), 27, 264 (1892). — BONE, SPRANKLING: Journ. chem. Soc. London 81, 32 (1911).

¹⁸ THOLE, THORPE: Journ. chem. Soc. London 99, 1689 (1911).

¹⁹ MICHAEL, SCHULTHESS: Journ. prakt. Chem. (2), 45, 59 (1892).

²⁰ HOPE: Journ. chem. Soc. London 101, 903 (1912).

²¹ HAWORTH, KING: Journ. chem. Soc. London 105, 1350 (1914).

²² PERKIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 26, 2243 (1893).

²³ NOYES, KYRIAKIDES: Journ. Amer. chem. Soc. 32, 1058 (1910).

2. Cyclopropandicarbonsäure-1.1-ester, Malonester, Na-Aethylat. A: gering.¹
 3. 160 g Malonester, 22 g Acetaldehyd 0° rühren, + allm. 5 g Diaethylamin
 12 Stn. stehen, 6 Stn. Wb. A: 20 g.²

Diaethylesterdinitril: 1. Na-Cyanessigester, Aethylenbromid.³

2. Na-Cyanessigester, 1-Cyancyclopropancarbonsäure-1-ester, Bzl 3 Stn. kochen.³

10. *Butantetracarbonsäure-1.2.2.4* $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Tetraaethylester: 1. 23 g Na, 350 ccm A + 246 g Aethan- $\alpha.\alpha.\beta$ -tricarbonsäureester, 228 g β -Jodpropionsäureester.⁴

2. α -Carboxyglutarsäureester, alk. Na-Aethylat, Bromessigester.⁵

11. *Butantetracarbonsäure-1.2.3.4* $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$.

Tetraaethylester: 1. Brombernsteinsäureester, Mg.⁶

2. Na-Malonester, Aconitsäureester, 5 Vol. Benzol $\frac{1}{2}$ St. kochen.^{7, 8}

3. Fumarsäureester, Na-Aethan- $\alpha.\alpha.\beta$ -tricarbonsäureester.⁸

12. *Butantetracarbonsäure-1.2.3.3* $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$.

Tetraaethylester: Methylmalonester, Fumarsäureester, Na-Aethylat.⁹

13. *Butantetracarbonsäure-1.1.2.3* $\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Tetraaethylester: Citraconsäureester (Mesaconsäureester), A (Bzl) + Na-Malonester, A (Bzl).¹⁰

Triäthylesternitril: Na-Cyanessigester, Citraconsäureester.¹¹

Diaethylesterdinitril: Acetessigester, KCN, Cyanessigester, A 12 Stn. kochen.¹²

14. *Butantetracarbonsäure-1.2.2.3* $\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Triäthylesternitril: 1. Na- α -Methyl- α' -cyanbernsteinsäureester, Brom(Chlor)essigester.^{13, 14}

2. Na-Cyanbernsteinsäureester, α -Brompropionsäureester.^{13, 14}

15. *Butantetracarbonsäure-1.1.2.2* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Tetraaethylester: Aethylmalonester, Na-Aethylat, Chlormalonester.¹⁵

16. α -Carboxy- β -carboxymethylglutarsäure $(\text{HOOC})_2\text{CHCH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$.

Triäthylesternitril: Glutaconsäureester, Na-Cyanessigester, A Wb.^{13, 16}

17. *Aethylidendimalonsäure* $(\text{HOOC})_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Tetraaethylester: 1. Malonester, Acetaldehyd, Acetanhydrid kochen.¹⁷

¹ BONE, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **51**, 19 (1887).

² ROY: Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 561 (1928).

³ BEST, THORPE: Journ. chem. Soc. London **95**, 696 (1909).

⁴ KAY, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **89**, 1643 (1906).

⁵ GUTHZEIT, ENGELMANN: Journ. prakt. Chem. (2), **66**, 108 (1902).

⁶ SALKIND: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 690 (1915).

⁷ AUWERS, JACOB: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 1119 (1894).

⁸ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 365 (1893).

⁹ MICHAEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3761 (1900).

¹⁰ MICHAEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3759 (1900). — HOPE: Journ. chem. Soc. London **101**, 901 (1912).

¹¹ MULLER: Compt. rend. Acad. Sciences **114**, 1206 (1892).

¹² HOPE: Journ. chem. Soc. London **101**, 911 (1912).

¹³ BONE, SPRANKLING: Journ. chem. Soc. London **81**, 32 (1902). — KOHLER, REID: Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2803 (1925).

¹⁴ BARTHE: Ann. Chim. (6), **27**, 284 (1892).

¹⁵ BISCHOFF, RACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 2785 (1884).

¹⁶ THORPE, WOOD: Journ. chem. Soc. London **103**, 1581 (1913).

¹⁷ KOMNENOS: Liebigs Ann. **218**, 158 (1883).

2. Na-Malonester, Aethylidenmalonester, Ä oder Malonester, Aethylidenmalonester andauernd kochen.^{1, 2}

3. 2 Mol Malonester, 1 Mol Acetaldehyd, Piperidin (Diaethylamin).³

Tetranitril: 1 g Malonitril, A, 0,4 g Acetaldehyd, 3 Tr. Piperidin 0° mehrere Stunden stehen.⁴

18. *Butantetracarbonsäure-2.2.3.3* $(\text{HOOC})_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$.

Tetraethylester: 1. Na₂-Aethan- $\alpha.\alpha.\beta.\beta$ -tetracarbonsäureester, CH₃J 180°. ⁵

2. Na-Methylmalonester + Jod oder + Chlormethylmalonester.⁵

19. *Pentantetracarbonsäure-1.1.5.5* $(\text{HOOC})_2\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Tetraethylester: Trimethylenbromid, Na-Malonester.^{6, 7}

20. *Pentantetracarbonsäure-1.2.2.5* $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Tetraethylester: Butan- $\alpha.\alpha.\delta$ -tricarbonsäureester, Na-Aethylat, Bromessigester Wb.⁸

21. *Pentantetracarbonsäure-1.2.4.5* $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$.

Bicyclo[1.3.3]nonandion-2.6 + HNO₃ 1.2.⁹

22. *Pentantetracarbonsäure-1.3.3.5* $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Tetraethylester: Malonester, β -Jod(Brom)propionsäureester, Na-Aethylat.¹⁰

Triethylesternitril: Na-Cyanessigester, β -Jodpropionsäureester.¹¹

23. *Pentantetracarbonsäure-1.2.4.4* $(\text{HOOC})_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.

Tetramethylester: 1. Na-Butantetracarbonsäure-1.1.3.4-ester, CH₃J, A (Ä) Wb.¹²
2. Na-Methylmalonester, Itaconsäureester, Ä.¹²

24. *Pentantetracarbonsäure-1.2.2.4* $\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Triethylesternitril: Na-Cyanessigester, α -Methylacrylsäureester + Bromessigester, Bzl.¹³

25. *β -Methyl- β -carboxymethyl- α -carboxyglutarsäure* $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}\cdot(\text{COOH})_2$.

Triethylesternitril: Na-Cyanessigester, tieferschm. β -Methylglutaconsäureester. A: 80%.¹⁴

26. *Pentantetracarbonsäure-1.1.5.5* $\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Tetraethylester: Cyclopropandicarbonsäure-1.1-ester, Methylmalonester, Na-Aethylat.¹⁵

¹ Siehe Note 17 auf S. 251.

² KÖTZ, STALMANN: Journ. prakt. Chem. (2), **68**, 157 (1903).

³ KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 2587 (1898).

⁴ DIELS, GÄRTNER, KAACK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 3441 (1922).

⁵ BISCHOFF, RACH: Liebigs Ann. **234**, 63, 70, 73, 74 (1886).

⁶ PERKIN, PRENTICE: Journ. chem. Soc. London **59**, 823 (1891).

⁷ BLAISE, KÖHLER: Bull. Soc. chim. France (4), **5**, 686 (1909). — BAUER: Ann. Chim. (9), **1**, 378 (1914). — CURTIUS: Journ. prakt. Chem. (2), **94**, 340 (1916).

⁸ DOBSON, FERNS, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **95**, 2011 (1909).

⁹ MEERWEIN, SCHÜRMAN: Liebigs Ann. **398**, 239 (1913).

¹⁰ HEINKE, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **69**, 1509 (1896). — EMERY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 283 (1891).

¹¹ PERKIN: Journ. chem. Soc. London **85**, 422 (1904).

¹² HOPE: Journ. chem. Soc. London **101**, 907 (1912).

¹³ HOPE, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **99**, 766 (1911).

¹⁴ THORPE, WOOD: Journ. chem. Soc. London **103**, 1583 (1913).

¹⁵ BONE, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **67**, 114 (1895).

- 27. Pentantetracarbonsäure-1.2.3.4** $\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.
Triäthylesternitril: Na- α -Methyl- α' -cyanbernsteinsäureester, A, β -Jodpropionsäureester.¹
- 28. Pentantetracarbonsäure-1.2.2.3** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{COOH}$.
Triäthylesternitril: Na- α -Aethyl- α' -cyanbernsteinsäureester, Bromessigester.²
- 29. Pentantetracarbonsäure-1.2.3.3** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.
Tetraäthylester: Aethylmalonester, Fumarsäureester, Na-Aethylat.³
- 30. Propylidendimalonsäure** $(\text{HOOC})_2\text{CHCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Tetraäthylester: Na-Malonester, Propylidenmalonester, Ä.⁴
- 31. β -Methylbutantetracarbonsäure-1.2.3.3** $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$.
Tetraäthylester: Na- β -Methylpropan- $\alpha,\alpha,\beta,\gamma$ -tetracarbonsäureester, CH_3J , 100° .⁵
- 32. γ -Methylbutantetracarbonsäure-1.2.2.3** $\text{HOOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{COOH}$.
Triäthylesternitril: 1. Na- α,α -Dimethyl- α' -cyanbernsteinsäureester, Bromessigester.⁶
 2. Na-Cyanbernsteinsäureester, α -Bromisobuttersäureester, A, kochen.⁶
- 33. Pentantetracarbonsäure-2.2.3.4** $\text{CH}_3\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.
Tetraäthylester: Butan- $\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäureester-Na + CH_3J 100° .⁵
- 34. Pentantetracarbonsäure-2.2.4.4** $(\text{HOOC})_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$.
Tetraäthylester: 1. 2,3 g Na, 46 g A + 16,6 g α,α' -Dicarboxyglutarsäureester; + 16 g CH_3J .⁷
 2. Methoxymethyl-malonester, CH_3J , Na-Aethylat, A.⁸
 3. β -Chlor- α,α' -dimethyl- α,α' -dicarboxyglutarsäureester, Na-Methylmalonester, CHCl_3 .⁹
- 35. Isopropylidendimalonsäure** $(\text{HOOC})_2\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Tetraäthylester: 1. Aceton, Malonester, Acetanhydrid, ZnCl_2 , A: gering.
 2. Isopropylidenmalonester, Na-Malonester, Ä $60-70^\circ$, $45-55$ cm Hg Überdruck.¹⁰
Diaethylesterdinitril: Aceton, Cyansäureester, Diaethylamin.¹¹
- 36. Pentantetracarbonsäure-2.3.3.4** $\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.
Triäthylesternitril: 1. 362 g α -Brompropionsäureester auf 46 g Na, 500 ccm A + 113 g Cyanessigester 5 Stn. kochen.¹²
 2. α -Methyl- α' -cyanbernsteinsäureester, Na-Aethylat, α -Brompropionsäureester.^{6, 13}

¹ HAWORTH, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **93**, 581 (1908).² JOWETT: Journ. chem. Soc. London **79**, 1348 (1901).³ RUHEMANN, CUNNINGTON: Journ. chem. Soc. London **73**, 1009 (1898). — MICHAEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3743 (1900).⁴ KÖTZ: Journ. prakt. Chem. (2), **75**, 478 (1907).⁵ MICHAEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3763 (1900).⁶ BONE, SPRANKLING: Journ. chem. Soc. London **81**, 32 (1902).⁷ DRESSSEL: Liebigs Ann. **256**, 182 (1890).⁸ SIMONSEN: Journ. chem. Soc. London **93**, 1785 (1908).⁹ KÖTZ, ZÖRNIG: Journ. prakt. Chem. (2), **74**, 443 (1906).¹⁰ KÖTZ: Journ. prakt. Chem. (2), **75**, 498 (1907).¹¹ KOMPPA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3533 (1900).¹² ZELINSKY, TSCHERNOSWITOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 333 (1896).¹³ BARTHE: Ann. Chim. (6), **27**, 280 (1892).

37. *Hexantetracarbonsäure-1.1.5.5* $(\text{HOOC})_2\text{C}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2]_3\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Triäthylesternitril: 95 g Malonester, 141 g δ -Brom- α -methyl- α -cyanvaleriansäureester + 22 g Na, 240 g A $1\frac{1}{2}$ Stn. 100° .¹
38. *δ -Methylpentantetracarbonsäure-1.3.3.4* $\text{HOCC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$.
Triäthylesternitril: α,α -Dimethyl- α' -cyanbernsteinsäureester, Na-Aethylat, A, β -Jodpropionsäureester oder α -Cyanglutarsäureester, Na-Aethylat, A, α -Bromisobuttersäureester.²
39. *δ -Methylpentantetracarbonsäure-1.1.3.4*.
Triäthylesternitril: α,α -Dimethyl- α' -brommethylbernsteinsäureester, Na-Cyanessigester.³
40. *Hexantetracarbonsäure-2.2.5.5* $(\text{HOOC})_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{COOH})_2$.
Tetraäthylester: 1. Na-Methylmalonester, Äthylenbromid, Toluol 55 Stn. kochen.⁴
 2. Dimethylsäurehexandisäureester, Na-Aethylat, CH_3J .⁵
Diaethylesterdinitril: Na- α -Cyanpropionsäureester, Äthylenbromid.⁶
41. *δ -Methylpentantetracarbonsäure-1.2.3.3* $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{COOH})_2\text{CH}(\text{COOH})\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$.
Tetraäthylester: Isopropylmalonester, Fumarsäureester + etwas Na-Aethylat.⁷
42. *Hexantetracarbonsäure-2.3.3.4* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$.
Tetraäthylester: 314 g α -Äthyl- α' -carboxybernsteinsäureester, 228 g α -Brompropionsäureester + 26,5 g Na, A.⁸
43. *Hexantetracarbonsäure-2.3.4.4* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$.
Tetraäthylester: Na-Pentan- $\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäureester, CH_3J 100° .⁹
44. *β,β -Dimethyl- β',β' -dicarboxydipinsäure* $\text{HOCCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$.
Triäthylesternitril: Na- β,β -Dimethyl- α -cyanglutarsäureester, Bromessigester Wb.¹⁰
45. *β -Methylpentantetracarbonsäure-1.2.3.3* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$.
Tetraäthylester: Na- β -Methylpropan- $\alpha,\alpha,\beta,\gamma$ -tetracarbonsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ 100° .¹¹
46. *Hexantetracarbonsäure-3.3.4.4* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Tetraäthylester: 110 g Äthylmalonester + 13,4 g Na, A + 130 g Chloräthylmalonester 40 Stn. kochen.¹²

¹ ZELINSKY, GENEROSOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 730 (1896).² PERKIN, THORPE: Journ. chem. Soc. London **85**, 134 (1904).³ BONE, SPRANKLING: Journ. chem. Soc. London **81**, 57 (1902).⁴ NOYES, KYRIAKIDES: Journ. Amer. chem. Soc. **32**, 1059 (1910).⁵ LEAN: Journ. chem. Soc. London **65**, 1004 (1894).⁶ ZELINSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 3998 (1891).⁷ RUHEMANN, CUNNINGTON: Journ. chem. Soc. London **73**, 1010 (1898).⁸ BISCHOFF, KUHLEBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 668 (1890).⁹ MICHAEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3745 (1900).¹⁰ PERKIN, THORPE: Journ. chem. Soc. London **75**, 900 (1899).¹¹ MICHAEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3760 (1900).¹² BISCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 2085 (1888).

- 47. Isobutylidendimalonsäure** $(\text{HOOC})_2\text{CHCH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Tetraäthylester: 2 Mol Malonester, 1 Mol Isobutyraldehyd, Diaethylamin (Piperidin).¹
- 48. 3-Methylpentantetracarbonsäure-2.2.4.4** $(\text{HOOC})_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\cdot(\text{COOH})_2$.
Tetraäthylester: Aethylidendimalonester, $\text{A} + \text{Na} + \text{CH}_3\text{J}$.²
- 49. β,γ -Dimethylbutan-1.1.4.4-tetracarbonsäure** $(\text{HOOC})_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Tetraäthylester: 150 g Aethylidenmalonester, 200 g Al-Amalgam. A: 45%.³
- 50. Heptantetracarbonsäure-1.1.7.7** $(\text{HOOC})_2\text{CH}[\text{CH}_2]_5\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Tetraäthylester: 1.5-Dibrompentan, Na-Malonester.⁴
- 51. Heptantetracarbonsäure-1.1.5.5** $(\text{HOOC})_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)[\text{CH}_2]_3\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Tetraäthylester: 1.3-Dibrompropan oder 1-Brom-3-chlorpropan, Na-Aethylat, Aethylmalonester + Na-Aethylat, Malonester.⁵
- 52. ϵ -Methylhexantetracarbonsäure-1.2.2.5** $\text{HOOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$.
Triäthylesternitril: 4-Brom-2.2-dimethylbutansäure-1-ester, Cyanbernsteinsäureester, Na-Aethylat.⁶
- 53. Heptantetracarbonsäure-2.2.6.6** $(\text{HOOC})_2\text{C}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2]_3\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$.
Tetraäthylester: 1. 4,6 g Na, 50 g A + 36 g Pentan- $\alpha,\alpha,\epsilon,\epsilon$ -tetracarbonsäureester + 35 g CH_3J .⁷
 2. Trimethylenbromid, Na-Methylmalonester.⁸
Diaethylesterdinitril: Na-Cyanpropionsäureester, Trimethylenbromid.⁹
- 54. Heptantetracarbonsäure-3.3.5.5** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Tetraäthylester: α,α' -Dicarboxylglutarsäureester, Na-Aethylat, A, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ kurz Wb.¹⁰
- 55. Isoamylidendimalonsäure** $(\text{HOOC})_2\text{CHCH}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Tetraäthylester: 1. Isoamylidenmalonester, Malonester, Na-Aethylat.¹¹
 2. 2 Mol Malonester, 1 Mol Isovaleraldehyd, Piperidin (Diaethylamin).¹²
Dinitril: 1 Mol Isovaleraldehyd, 2 Mol Cyanessigsäure + etwas Piperidin 15 Stn. Wb.¹³
- 56. β,β -Dimethylpentantetracarbonsäure-1.3.3.4** $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COOH})_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.
Triäthylesternitril: Na- β,β -Dimethyl- α -cyanglutarsäureester, α -Brompropionsäureester.¹⁴

¹ KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 2589 (1898).² RAY: Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 561 (1886).³ VOGEL: Journ. chem. Soc. London **1927**, 1990.⁴ HAWORTH, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **65**, 104 (1894).⁵ CROSSLEY, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **65**, 989 (1894).⁶ BLANC: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 896 (1905).⁷ PERKIN, PRENTICE: Journ. chem. Soc. London **59**, 829 (1891).⁸ BISCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2828 (1895).⁹ ZELINSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 4004 (1891).¹⁰ DRESSEL: Liebig's Ann. **256**, 185 (1890).¹¹ RUHEMANN, CUNNINGTON: Journ. chem. Soc. London **73**, 1012 (1898).¹² KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 2590 (1898).¹³ D. R. P. 156 560 (1905).¹⁴ PERKIN, THORPE: Journ. chem. Soc. London **89**, 792 (1906).

57. *Octantetracarbonsäure-1.1.8.8* $(\text{HOOC})_2\text{CH}[\text{CH}_2]_6\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Tetraäthylester: 3,9 g Na, 50 ccm A + 26 g Malonester + 20 g 1,6 g Dibromhexan kurz kochen.¹
58. *β -Methylheptantetracarbonsäure-1.1.7.7* $(\text{HOOC})_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2]_4\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Tetraäthylester: 1.5-Dibromhexan, Na-Malonester.²
59. *Octantetracarbonsäure-3.3.6.6* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Tetraäthylester: 2.5-Dimethylsäurehexandisäureester, Na-Aethylat, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$.³
60. *γ -Methylheptantetracarbonsäure-2.2.6.6* $(\text{HOOC})_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{COOH})_2$.
Diaethylesterdinitril: 11,2 g Na, 150 g A auf 63 g α -Cyanpropionsäureester, 54 g 1.3-Dibrombutan kurz 100° .⁴
61. *Oenanthyldendimalonsäure* $(\text{HOOC})_2\text{CHCH}([\text{CH}_2]_5\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Tetraäthylester: 2 Mol Malonester, 1 Mol Oenanthol, Piperidin (Diaethylamin).⁵
62. *Nonantetracarbonsäure-3.3.7.7* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2[\text{CH}_2]_3\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Tetraäthylester: 36 g Pentan- $\alpha,\alpha,\epsilon,\epsilon$ -tetracarbonsäureester, 40 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ + 4,6 g Na, 55 g A.⁶
63. *Nonantetracarbonsäure-4.4.6.6* $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Tetraäthylester: 1. α,α' -Dicarboxyglutarsäureester, Na-Aethylat, A, Propyljodid.⁷
 2. β -Chlor- α,α' -dipropyl- α,α' -dicarboxyglutarsäureester, Na-Propylmalonester, CHCl_3 130° Rohr.⁸
64. *β,ζ -Dimethylheptantetracarbonsäure-3.4.4.5* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{COOH})\text{C}(\text{COOH})_2\cdot\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
Triäthylesternitril: Na- α -Isopropyl- α' -cyanbernsteinsäureester, α -Bromisovaleriansäureester 10—12 Stn. 100° Rohr.⁹
65. *Nonantetracarbonsäureester-1.1.9.9* $(\text{HOOC})_2\text{CH}[\text{CH}_2]_7\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Tetraäthylester: 97 g Na, 1 kg A auf 660 g Malonester 0° rühren + allm. 500 g 1.9-Dibromnonan 24 Stn. Wb.¹⁰
 Analog *Decan-*, *Undecan-*, *Dodecan-*, *Tridecan-*, *Tetradecan-*, *Pentadecan-tetracarbonsäure*.¹⁰
66. *Decantetracarbonsäure-4.4.7.7* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Tetraäthylester: Butantetracarbonsäure-1.1.4.4-ester, Na-Aethylat, A, Propyljodid.¹¹

¹ HAWORTH, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **65**, 599 (1894).² FREER, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **53**, 215 (1888).³ LEAN: Journ. chem. Soc. London **65**, 1007 (1894).⁴ REFORMATSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2944 (1895).⁵ Siehe Note 13 auf S. 255.⁶ Siehe Note 7 auf S. 255.⁷ Siehe Note 10 auf S. 255.⁸ KÖTZ, ZÖRNIG: Journ. prakt. Chem. (2), **74**, 446 (1906).⁹ BONE, SPRANKLING: Journ. chem. Soc. London **81**, 33 (1902).¹⁰ CHUIT: Helv. chim. Acta **9**, 266 (1926).¹¹ REMFRY: Journ. chem. Soc. London **99**, 623 (1911). — D. R. P. 233968 (1911).

67. *Undecantetracarbonsäure-4.4.8.8* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Tetraäthylester: Pentan- $\alpha.\alpha.\varepsilon.\varepsilon$ -tetracarbonsäureester, Na-Aethylat, Propyljodid.¹

68. $\beta.\vartheta$ -*Dimethylnonantetracarbonsäure-3.3.7.7* $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{COOH})_2[\text{CH}_2]_3\text{C}(\text{COOH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Tetraäthylester: Pentan- $\alpha.\alpha.\varepsilon.\varepsilon$ -tetracarbonsäureester, Na-Aethylat, Isopropyljodid.¹

69. *Dodecantetracarbonsäure-1.1.12.12* $(\text{HOOC})_2\text{CH}[\text{CH}_2]_{10}\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Tetraäthylester: 1.10-Dibromdecan, Na-Malonester 24 Stn. Wb.²

70. $\beta.\alpha$ -*Dimethylundecan- $\alpha.\varepsilon.\eta.\lambda$ -tetracarbonsäure* $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$.

Tetraäthylester: 1-Methylcyclohexanon-3-carbonsäure-4-ester, Methylenjodid, Na-Aethylat 185°.³

71. $\beta.\alpha$ -*Dimethylundecan- $\delta.\delta.\vartheta.\vartheta$ -tetracarbonsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\cdot[\text{CH}_2]_3\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Tetraäthylester: Isobutylmalonester, Na-Aethylat, 1.3-Dibrompropan.⁴

72. $\alpha.\alpha'$ -*Dicetyl- $\alpha.\alpha'$ -dicarboxyadipinsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{15}\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2[\text{CH}_2]_{15}\text{CH}_3$.

Tetraäthylester: $\alpha.\alpha'$ -Dicarboxyadipinsäureester, Cetyljodid, Na-Aethylat.⁵

XIII. Olefintetracarbonsäuren.

A. Säuren mit zweifacher Malonsäurestellung.

Ester. *Aethylentetracarbonsäureester*: aus Brommalonester, Na_2CO_3 oder aus Na-Malonester mit Jod oder Tetrajodaethen (1).

$\alpha.\gamma$ -*Dicarboxyglutaconsäureester*: Na-Malonester mit CHCl_3 , Aethoxymethylmalonester oder Trichloressigester. Oder Na_2 -Malonester, CCl_4 (4).

α -*Butylentetracarbonsäure-1.1.3.3-ester*: Na-Dicarboxyglutaconsäureester, Dimethylsulfat (7).

α -*Amylentetracarbonsäure-1.1.3.3-ester*: Na- $\alpha.\gamma$ -Dicarboxyglutaconsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (9).

$\alpha.\alpha'$ -*Diallyl- $\alpha.\alpha'$ -dicarboxyglutarsäureester*: Na- $\alpha.\alpha'$ -Dicarboxyglutarsäureester, Allyljodid (13).

Triäthylesternitril. *Aethylentetracarbonsäuretriesternitril*: Cyanessigester, Mesoxalsäureester, Piperidin (1).

$\alpha.\gamma$ -*Dicarboxyglutaconsäuretriesternitril*: Na-Cyanessigester, Aethoxymethylmalonester (4).

Diaethylesterdinitril. $\alpha.\gamma$ -Dicarboxyglutaconsäurediesterdinitril, Na-Cyanessigester, CHCl_3 oder Na_2 -Cyanessigester, CCl_4 (4).

¹ PERKIN, PRENTICE: Journ. chem. Soc. London **59**, 836 (1891).

² FRANKE, HANKAM: Monatsh. Chem. **31**, 186 (1910). — CHUIT: Helv. chim. Acta **9**, 266 (1926).

³ KÖTZ, KAYSER: Liebigs Ann. **348**, 106 (1906).

⁴ PERKIN, PRENTICE: Journ. chem. Soc. London **59**, 841 (1891).

⁵ LEAN: Journ. chem. Soc. London **65**, 1014 (1894).

B. Säuren mit einfacher Malonsäurestellung.

Ester. γ -Butylentetracarbonsäure-1.2.2.4-ester: Na-Isoaconitsäureester, Bromessigester (5).

α -Butylentetracarbonsäure-1.2.3.3-ester: Na-Methylmalonester, Chlorfumar-säureester (6).

Isobutylentetracarbonsäure-1.3.3.3'-ester: Na-Malonester, β -Chlorglutaconsäure-ester (8).

α -Amylentetracarbonsäure-1.2.3.3-ester: Na-Aethylmalonester, Chlorfumar-säureester (10).

Triäthylesternitril. γ -Carboxyaconitsäuretriesternitril: Oxalessigester, Cyanessigester, Piperidin (2).

α -Carboxyaconitsäuretriesternitril: Na-Cyanessigester, Oxalessigester (3).

α -Butylentetracarbonsäure-1.2.3.3-triesternitril: Na- α -Cyanaconitsäureester, CH₃J (6).

γ -Amylentetracarbonsäure-2.2.3.4-triesternitril: α -(γ)Methyl- α -cyanaconitsäure-ester, CH₃J (11).

C. Säuren ohne Malonsäurestellung.

Ester. Aethylidendiglutaconsäureester: Glutaconsäureester, Acetaldehyd, Diäthylamin (12).

Beschreibung der Synthesen.

1. Äthylentetracarbonsäure (HOOC)₂C:C(COOH)₂.

Tetraäthylester: 1. 200 g Na₂CO₃, 300 g Brommalonester 3 Stn. 150—160°. A: 80%.¹

2. Na-Malonester, A + Jod² oder + Tetrajodaethen kochen.³

Triäthylesternitril: 12 g Cyanessigester, 17 g Mesoxalsäureester, 15 Tr. Piperidin 15 T stehen.⁴

2. γ -Carboxyaconitsäure (HOOC)₂C:C(COOH):CH₂COOH.

Triäthylesternitril: 30 g Oxalessigester, 20 g Cyanessigester, 5 Tr. Piperidin.⁵

3. α -Carboxyaconitsäure (HOOC)₂CHC(COOH):CHCOOH.

Triäthylesternitril: Oxalessigester, Na-Cyanessigester, A.⁶

4. α - γ -Dicarboxyglutaconsäure (HOOC)₂C:CHCH(COOH)₂.

Tetramethylester: Malonester, CHCl₃, Na-Methylat, Methanol.⁷

Tetraäthylester: 1. 32 g Malonester + 9,2 g Na, 200 g A + 12 g CHCl₃ Wb. Mit HCl 1:1, Ä ansäuern.⁸

2. Na-Malonester, Aethoxymethylenmalonester, A.⁹

3. Na₂-Malonester, CCl₄. Ansäuern.¹⁰

¹ Org.-Synth. **11**, 36 (1931).

² BISCHOFF, RACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 2781 (1884).

³ BISCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2832 (1895).

⁴ SCHMITT: Ann. Chim. (8), **12**, 413 (1907).

⁵ SCHMITT: Ann. Chim. (8), **12**, 424 (1907).

⁶ ROGERSON, THORPE: Journ. chem. Soc. London **89**, 638 (1906).

⁷ GÜTHZEIT, WEISS, SCHAEFER: Journ. prakt. Chem. (2), **80**, 439 (1909).

⁸ COUTELLE: Journ. prakt. Chem. (2), **73**, 49 (1906). — MERESHKOWSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 521 (1914).

⁹ CLAISEN, HAASE: Liebigs Ann. **297**, 88 (1897).

¹⁰ DIMROTH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2882 (1902); **36**, 2239 (1903).

4. Malonester, Na-Aethylat, A, Trichloressigester.¹

Triäthylesternitril: Na-Cyanessigester, Aethoxymethylenmalonester.²

Diaethylesternitril: 9,2 g Na, 150 g A + 22,6 g Cyanessigester, 12,6 g CHCl₃ Wb.³ oder Na₂-Cyanessigester, CCl₄.⁴

5. *γ-Butylentetracarbonsäure-1.2.2.4* HOOCCH₂C(COOH)₂CH:CHCOOH.

Tetraäthylester: Isoaconitsäureester, Na-Aethylat, A, Bromessigester.⁵

6. *α-Butylentetracarbonsäure-1.2.3.3* (HOOC)₂C(CH₃)C(COOH):CHCOOH.

Tetraäthylester: Na-Methylmalonester, Chlorfumarsäureester, A.⁶

Triäthylesternitril: *α*-Cyanaconitsäureester, Na-Aethylat, A, CH₃J kochen.⁷

7. *α-Butylentetracarbonsäure-1.1.3.3* (HOOC)₂C(CH₃)CH:C(COOH)₂.

Tetraäthylester: 40 g Na-Dicarboxyglutaconsäureester, 30 g Dimethylsulfat, 120 g A Wb.⁸

8. *Isobutylentetracarbonsäure-1.3.3.3'* (HOOC)₂CHC(:CHCOOH)CH₂COOH.

Tetraäthylester: *β*-Chlorglutaconsäureester, 1,2 Mol Na-Malonester, A, 1½ Stn. Wb. A: 65%.⁹

9. *α-Amylentetracarbonsäure-1.1.3.3* (HOOC)₂C:CHC(COOH)₂CH₂CH₃.

Tetraäthylester: Festen Na-*α,γ*-Dicarboxyglutaconsäureester, üb. C₂H₅J, A kochen.¹⁰

10. *α-Amylentetracarbonsäure-1.2.3.3* CH₃CH₂C(COOH)₂C(COOH):CHCOOH.

Tetraäthylester: Na-Aethylmalonester, Chlorfumarsäureester, A.¹¹

11. *γ-Amylentetracarbonsäure-2.2.3.4* (HOOC)₂C(CH₃)C(COOH):C(CH₃)COOH.

Triäthylesternitril: *α(γ)*Methyl-*α*-cyanaconitsäureester, CH₃J kochen.¹²

12. *Aethylidendiglutaconsäure* HOOCCH:CHCH(COOH)CH(CH₃)CH(COOH):CH:CHCOOH.

Tetraäthylester: Acetaldehyd, 2 Mol Glutaconsäureester, Diaethylamin.¹³

13. *α,α'-Diallyl-α,α'-dicarboxyglutarsäure* CH₂:CHCH₂C(COOH)₂CH₂C(COOH)₂CH₂CH:CH₂.

Tetraäthylester: *α,α'*-Dicarboxyglutarsäureester, Na-Aethylat, Allyljodid.¹⁴

XIV. Pentacarbonsäuren.

A. Säuren mit zwei Malonsäurestellungen.

Ester. *Propanpentacarbonsäure-1.1.2.2.3-ester*: Brommalonester, Aethan-*α,α,β*-tricarbonsäureester oder Na-Malonester, *α*-Chloräthan-*α,α,β*-tricarbonsäureester (1).

¹ RUHEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 1017 (1896).

² ERRERA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 1241 (1898).

³ RUHEMANN, BROWNING: Journ. chem. Soc. London **73**, 282 (1898).

⁴ Siehe Note 10 auf S. 258.

⁵ GUTHZEIT, ENGELMANN: Journ. prakt. Chem. (2), **66**, 106 (1902).

⁶ RUHEMANN: Journ. chem. Soc. London **81**, 1213 (1902).

⁷ ROGERSON, THORPE: Journ. chem. Soc. London **89**, 641 (1906).

⁸ FEIST, POMME: Liebigs Ann. **370**, 63 (1909).

⁹ INGOLD, NICKOLLS: Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 1643 (1922).

¹⁰ THALE, THORPE: Journ. chem. Soc. London **99**, 2199 (1911).

¹¹ RUHEMANN: Journ. chem. Soc. London **81**, 1214 (1902).

¹² ROGERSON, THORPE: Journ. chem. Soc. London **89**, 646 (1906).

¹³ HENRICH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 1665 (1902).

¹⁴ DRESSEL: Liebigs Ann. **256**, 191 (1890).

Propanpentacarbonsäure-1.1.2.3.3-ester: Na-Malonester und Dichloressigester oder Aethylentricarbonsäureester (2).

Butanpentacarbonsäureester-1.1.2.2.4: Na₂-Aethan- α . α . β -tricarbonsäureester, β -Jodpropionsäureester (3).

B. Säuren mit einer Malonsäurestellung.

Ester. *Butanpentacarbonsäure-1.1.2.3.4-ester*: Malonester, α -Chlortricarballylsäureester oder Na-Malonester, Aconitsäureester (4).

Butanpentacarbonsäure-1.2.2.3.4-ester: Na-Aethan- α . α . β -tricarbonsäureester, Chlorbernsteinsäureester (5).

Tetraaethylesternitril. *ω -Carboxymethantetraessigsäuretetraesternitril*: Na-Cyanessigester, Isobutylidentricarbonsäureester (6).

Isopentanpentacarbonsäure-1.2.2.4.4'-tetraesternitril: Na- ω -Cyanmethantriessigester, Jodessigester (7).

XV. Ungesättigte Pentacarbonsäuren.

A. Säuren mit zweifacher Malonsäurestellung.

Ester. *α -Propylenpentacarbonsäure-1.1.2.3.3-ester*: Na-Malonester, Methylätherdichlorglykolsäureester (8).

α -Butylenpentacarbonsäure-1.1.3.3.4-ester: Na- α . γ -Dicarboxyglutaconsäureester, Chlor(Brom)essigester (10).

α -Butylenpentacarbonsäure-1.1.2.3.3-ester: Na- α . γ -Dicarboxyaconitsäureester, CH₃J (12).

Triaethylesterdinitril. *α -Propylenpentacarbonsäuretriesterdinitril*: Na-Cyanessigester, Bromcyanessigester (8).

B. Säuren mit einfacher Malonsäurestellung.

Ester. *γ -Butylenpentacarbonsäure-1.1.2.3.4-ester*: Na-Aethan- α . α . β -tricarbonsäureester, Acetylendicarbonsäureester (9).

γ -Butylenpentacarbonsäure-1.2.2.3.4-ester: Na-Aethan- α . α . β -tricarbonsäureester, Chlorfumarsäureester (11).

α -Amylenpentacarbonsäure-1.2.3.3.5-ester: Na- α -Carboxyglutarsäureester, Chlorfumarsäureester (13).

Beschreibung der Synthesen.

1. *Propanpentacarbonsäure-1.1.2.2.3* HOOCCH₂C(COOH)₂CH(COOH)₂.

Pentamethylester: 54 g Brommalonmethylester + 5,1 g Na, 50 g Methanol + 52 g Aethan- α . α . β -tricarbonsäuremethylester Wb.¹

Pentaaethylester: wie oben, oder Na-Malonester, A + allm. α -Chloräethan- α . α . β -tricarbonsäureester.²

2. *Propanpentacarbonsäure-1.1.2.3.3* (HOOC)₂CHCH(COOH)CH(COOH)₂.

Pentamethyl(aethyl)ester: 1. Dichloressigester, Na-Malonester, Methanol 2 Stn. kochen.^{3, 4}

2. Aethylentricarbonsäureester, Malonester, Na-Aethylat.⁵

¹ BISCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 1742 (1896).

² BISCHOFF, EMMERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**, 1108 (1882).

³ ANSCHÜTZ, DESCHAUER: Liebigs Ann. **347**, 5 (1906).

⁴ BISHOP, PERKIN: Proceed. chem. Soc. **95**, 41 (1891).

⁵ TRAUBE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4955 (1907).

3. *Butanpentacarbonsäure-1.1.2.2.4* $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Pentaaethylester: Na_2 -Aethan- $\alpha.\alpha.\beta.\beta$ -tetracarbonsäureester, β -Jodpropionsäureester.¹
4. *Butanpentacarbonsäure-1.1.2.3.4* $(\text{HOOC})_2\text{CHCH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$.
Pentamethylester: 2 Mol Malonmethylester, 1 Mol α -Chlortricarballylsäuremethylester, Ä.²
Trimethylidiaethylester: Na-Malonester, Aconitsäuretrimethylester.²
5. *Butanpentacarbonsäure-1.2.2.3.4* $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$.
Pentaaethylester: 22 g Chlorbernstainsäureester, 25 g Aethan- $\alpha.\alpha.\beta$ -tricarbonsäureester + 2,4 g Na, A.³
6. *ω -Carboxymethantetraessigsäure* $(\text{HOOC})_2\text{CHC}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$.
Tetraaethylesternitril: 13,6 g Isobutylidentricarbonsäureester auf 11,3 g Cyanessigester, 2,3 g Na, 30 g A, 5 Stn. Wb. A: 11 g.⁴
7. *Isopentan-1.2.2.4.4'-pentacarbonsäure* $\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{COOH}$.
Tetraaethylesternitril: 10 g ω -Cyanmethantriessigester auf 0,8 g Na, 12 g A; + 7,1 g Jodessigester 3 Stn. Wb. A: 9 g.⁴
8. *α -Propylenpentacarbonsäure-1.1.2.3.3* $(\text{HOOC})_2\text{CHC}(\text{COOH})\text{:C}(\text{COOH})_2$.
Pentamethylester: Methylaetherdichlorglykolsäuremethylester, 3 Mol Na-Malonmethylester.⁵
Triäthylesterdinitril: Na-Cyanessigester + Bromcyanessigester (oder + Halogene). Ansäuern.⁶
9. *γ -Butylenpentacarbonsäure-1.1.2.3.4* $\text{HOOCCH:C}(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})\cdot\text{CH}(\text{COOH})_2$.
Pentaaethylester: Na-Aethan- $\alpha.\alpha.\beta$ -tricarbonsäureester, Ä, Acetylendicarbonsäureester.⁷
10. *α -Butylenpentacarbonsäure-1.1.3.3.4* $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH:C}(\text{COOH})_2$.
Pentaaethylester: Na- $\alpha.\gamma$ -Dicarboxyglutaconsäureester, Chlor(Brom)essigester.⁸
11. *γ -Butylenpentacarbonsäure-1.2.2.3.4* $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{C}(\text{COOH})\text{:CH}\cdot\text{COOH}$.
Pentaaethylester: Chlorfumarsäureester, Aethan- $\alpha.\alpha.\beta$ -tricarbonsäureester, Na-Aethylat.⁹
12. *α -Butylenpentacarbonsäure-1.1.2.3.3* $\text{CH}_3\text{C}(\text{COOH})\text{:C}(\text{COOH})_2$.
Pentamethylester: $\alpha.\gamma$ -Dicarboxyaconitsäuremethylester, CH_3J , Na-Aethylat, Methanol.¹⁰

¹ SILBERRAD: Journ. chem. Soc. London 85, 611 (1904).

² BERTRAM: Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 3293 (1903).

³ EMERY: Ber. Dtsch. chem. Ges. 23, 3760 (1890).

⁴ INGOLD, NICKOLLS: Journ. Amer. chem. Soc. 44, 1643 (1922).

⁵ ANSCHÜTZ, DESCHAUER: Liebigs Ann. 347, 3 (1906).

⁶ ERRERA, PERCIABOSCO: Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 3704 (1901).

⁷ MICHAEL: Journ. prakt. Chem. (2), 49, 21 (1894).

⁸ GUTHZEIT, JAHN: Journ. prakt. Chem. (2), 66, 10, 14 (1902). — GUTHZEIT,

ENGELMANN: Journ. prakt. Chem. (2), 66, 111 (1902).

⁹ BECKH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 31, 47 (1898).

¹⁰ ANSCHÜTZ, DESCHAUER: Liebigs Ann. 347, 10 (1906).

13. α -Amylenpentacarbonsäure-1.2.3.3.5 $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{C}(\text{COOH})$: CHCOOH .

Pentaaethylester: Chlorfumarsäureester, Na- α -Carboxyglutarsäureester, Na-Aethylat.¹

XVI. Hexacarbonsäuren.

Ester. Aethanhexacarbonsäureester: durch *Elektrolyse* von Na-Methantricarbonsäureester (1).

α . β . β . α' -Tetracarboxyglutarsäureester: Na-Malonester, Brommalonester oder Aethylentetracarbonsäureester, oder Na-Aethan- α . α . β . β -tetracarbonsäureester, Brommalonester (2).

Butanhexacarbonsäure-1.2.2.3.3.4-ester: Na-Aethan- α . α . β -tricarbonsäureester und Jod oder α -Chloräthan- α . α . β -tricarbonsäureester (3).

Methintrimalonester: Na-Malonester, CHCl_3 (4).

Pentanhexacarbonsäure-1.1.3.3.5.5-ester: Malonester, Formalin, Diaethylamin oder Methylenmalonester, Methylendimalonester, Na-Alkoholat (5).

Pentanhexacarbonsäure-1.2.2.4.4.5-ester: Na-Butan- α . α . γ . γ . δ -pentacarbonsäureester oder Na- α . α' -Dicarboxyglutarsäureester und Bromessigester (6).

Hexanhexacarbonsäure-1.3.3.4.4.6-ester: Na_2 -Aethan- α . α . β -tetracarbonsäureester, β -Jodpropionsäureester (7).

Heptanhexacarbonsäure-1.3.3.5.5.7-ester: Na- α . α' -Dicarboxyglutarsäureester, β -Jodpropionsäureester (9).

Tetraesterdinitrile. Aethanhexacarbonsäuretetraesterdinitril: durch *Elektrolyse* von Na-Cyanmalonester (1).

α . β . β . α' -Tetracarboxyglutarsäuretetraesterdinitril: Cyanessigester, Mesoxalsäureester, Piperidin (2).

Heptanhexacarbonsäure-1.2.2.6.6.7-tetraesterdinitril: Na-Cyanbernsteinsäureester, Trimethylenbromid (8).

Hexanitril. Pentanhexacarbonsäure-1.1.3.3.5.5-hexanitril: Malonitril, Formalin, Piperidin (5).

XVII. Ungesättigte Hexacarbonsäuren.

Ester. γ -Butylenhexacarbonsäure-1.1.2.2.4.4-ester: Na- α . γ -Dicarboxyglutaconsäureester, Chlormalonester (10).

Isobutylenhexacarbonsäureester: Na-Malonester, COCl_2 (11).

XVIII. Säuren mit mehr als sechs Carboxylgruppen.

Ester. Butanheptacarbonsäure-1.1.2.2.3.3.4-ester: Na-Propan- α . α . β . β . γ -pentacarbonsäureester, Chlormalonester (12).

Tetramethylmethanoctacarbonsäureester: Na-Malonester, CCl_4 (13).

Hexandecacarbonsäure-1.2.2.3.3.4.4.5.5.6-ester: Na-Propan- α . α . β . β . γ -pentacarbonsäureester, α -Chlorpropan- α . α . β . β . γ -pentacarbonsäureester (14).

Octantetradecansäure-1.2.2.3.3.4.4.5.5.6.6.7.7.8-ester: Na-Butan- α . α . β . β . γ . γ . δ -heptacarbonsäureester, α -Chlorbutan- α . α . β . β . γ . γ . δ -heptacarbonsäureester (15).

¹ Siehe Note 9 auf S. 261.

Beschreibung der Synthesen.

1. *Aethanhexacarbonsäure* $(\text{HOOC})_3\text{C}\cdot\text{C}(\text{COOH})_3$.

Hexaäthylester: Methantricarbonsäureester-Na, Wasser el. A: 20%.¹

Tetraäthylesterdinitril: Na-Cyanmalonester, Wasser el.²

2. $\alpha.\beta.\beta.\alpha'$ -*Tetracarboxyglutarsäure* $(\text{HOOC})_2\text{CHC}(\text{COOH})_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Hexamethylester: 1. Na-Malonester, Brommalonester.³

2. 131 g Aethan- $\alpha.\alpha.\beta.\beta$ -tetracarbonsäuremethylester, 160 g Brommalonester + 11,5 g Na, 110 g Methanol.⁴

Hexaäthylester: Malonester, Äthylentetracarbonsäureester, Na-Äthylat.⁵

Dimethyldiäthylesterdinitril: 32 g Cyanessigsäuremethylester, 26 g Mesoxal-säurediäthylester, 15 Tr. Piperidin 21 T stehen.⁶

3. *Butanhexacarbonsäure-1.2.2.3.3.4* $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$.

Hexaäthylester: Na-Aethan- $\alpha.\alpha.\beta$ -tricarbonsäureester + Jod⁷ oder + α -Chloräthan- $\alpha.\alpha.\beta$ -tricarbonsäureester.⁸

4. *Methintrimalonsäure* $(\text{HOOC})_2\text{CHCH}[\text{CH}(\text{COOH})_2]\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Hexaäthylester: Malonester, CHCl_3 , Na-Äthylat.⁹

5. *Pentanhexacarbonsäure-1.1.3.3.5.5* $(\text{HOOC})_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Hexamethylester: Malonester, Formalin, Diaethylamin oder Methylenmalonester, Methylenmalonester, Na-Methylat.¹⁰

Hexaäthylester: 96 g Malonester, 30 g 40proz. Formalin, 1,5 g Diaethylamin stehen, dann kochen.¹¹

Hexanitril: 8 g Malonitril, 50 ccm 96proz. A, 5,1 g 40proz. Formalin, 0,5 ccm Piperidin 15 Min. 0°, 1½ Stn. 20°. A: 5,3 g.¹²

6. *Pentanhexacarbonsäure-1.2.2.4.4.5* $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$.

Hexaäthylester: Butan- $\alpha.\alpha.\gamma.\delta$ -pentacarbonsäureester, Bromessigester, Na-Äthylat, A Wb.,¹³ oder $\alpha.\alpha'$ -Dicarboxyglutarsäureester, Bromessigester, Na-Äthylat, A bei -18°.¹³

7. *Hexanhexacarbonsäure-1.3.3.4.4.6* $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{C}(\text{COOH})_2\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Hexaäthylester: Dinatriumaethan- $\alpha.\alpha.\beta.\beta$ -tetracarbonsäureester, β -Jodpropion-säureester.¹⁴

¹ PHILIPPI, HANUSCH, WACEK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 900 (1921).

² ULPANI, RODANO: Gazz. chim. Ital. **35 II**, 367 (1905).

³ BISCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 1279 (1896).

⁴ BISCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 1746 (1896).

⁵ KÖTZ, STALMANN: Journ. prakt. Chem. (2), **68**, 163 (1903).

⁶ SCHMITT: Ann. Chim. (8), **12**, 415 (1907).

⁷ BISCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**, 1046 (1883).

⁸ BISCHOFF, RACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 2786 (1884).

⁹ COUTELLE: Journ. prakt. Chem. (2), **73**, 55 (1906).

¹⁰ MEERWEIN, SCHÜRMAN: Liebigs Ann. **398**, 217 (1913).

¹¹ GUTHZEIT, ENGELMANN: Journ. prakt. Chem. (2), **66**, 124 (1902). — GAULT: Bull. Soc. chim. France (4), **11**, 380 (1912).

¹² DIELS, CONN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 2078 (1923).

¹³ GUTHZEIT, ENGELMANN: Journ. prakt. Chem. (2), **66**, 112, 115 (1902).

¹⁴ SILBERRAD: Journ. chem. Soc. London **85**, 614 (1904).

8. *Heptanhexacarbonsäure-1.2.2.6.6.7* $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2[\text{CH}_2]_3\text{C}(\text{COOH})_2\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$.

Tetraaethylesterdinitril: Na-Cyanbernsteinsäureester, Trimethylenbromid.¹

9. *Heptanhexacarbonsäure-1.3.3.5.5.7* $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Hexamethylester: α,α' -Dicarboxyglutarsäureester, Jodpropionsäureester, Na-Aethylat, A Wb.²

10. *γ -Butylenhexacarbonsäure-1.1.2.2.4.4* $(\text{HOOC})_2\text{CHC}(\text{COOH})_2\text{CH}\cdot\text{C}(\text{COOH})_2$.

Hexaaethylester: Na- α,γ -Dicarboxyglutaconsäureester, Chlormalonester 160°.³

11. *Isobutylenhexacarbonsäure* $(\text{HOOC})_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}[\text{COOH}]_2)_2$.

Hexamethylester: 2 Mol Na-Malonsäuremethylester, etwas üb. 1 Mol COCl_2 stehen. A: 3,45 g.⁴

12. *Butanheptacarbonsäure-1.1.2.2.3.3.4* $(\text{HOOC})_2\text{CHC}(\text{COOH})_2\text{C}(\text{COOH})_2\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$.

Heptaethylester: Na-Propan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta,\gamma$ -pentacarbonsäureester, Chlormalonester.⁵

13. *Tetramethylmethanooctacarbonsäure* $\text{C}[\text{CH}(\text{COOH})_2]_4$.

Octaethylester: 32 g Malonester + 4,6 g Na, 78 A + 3,9 g CCl_4 kochen.⁶

14. *Hexandecacarbonsäure-1.2.2.3.3.4.4.5.5.6* $\text{HOOCCH}_2[\text{C}(\text{COOH})_2]_2\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$.

Decaethylester: α -Chlorpropan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta,\gamma$ -pentacarbonsäureester, Na-Propan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta,\gamma$ -pentacarbonsäureester.⁵

15. *Octantetradecansäure-1.2.2.3.3.4.4.5.5.6.6.7.7.8* $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2[\text{C}(\text{COOH})_2]_6\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$.

Tetradecaethylester: Na-Butan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta,\gamma,\gamma,\delta$ -heptacarbonsäureester, α -Chlorbutan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta,\gamma,\gamma,\delta$ -heptacarbonsäureester.⁶

¹ BARTHE: Compt. rend. Acad. Sciences **125**, 182 (1897).

² Siehe Note 11 auf S. 263.

³ GUTHZEIT, ENGELMANN: Journ. prakt. Chem. (2), **66**, 110 (1902).

⁴ SCHROETER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 981 (1926).

⁵ BISCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 2115 (1888).

⁶ CHABRIÉ: Bull. Soc. chim. France (3), **7**, 19 (1892).

Drittes Kapitel.

Oxysäuren, Oxosäuren und Oxyoxosäuren.

1. Abschnitt.

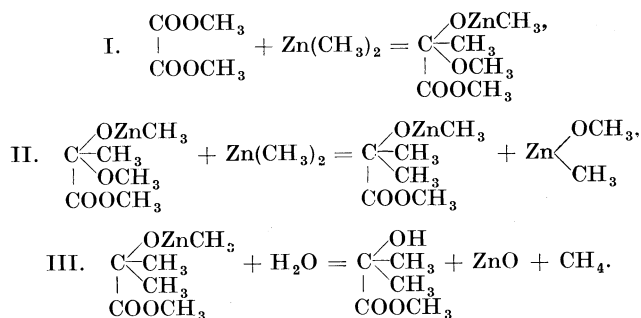
Oxysäuren.

I. Monooxysäuren.

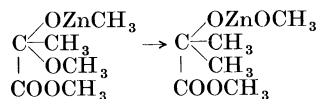
A. α -Oxysäuren.

Methode von FRANKLAND.

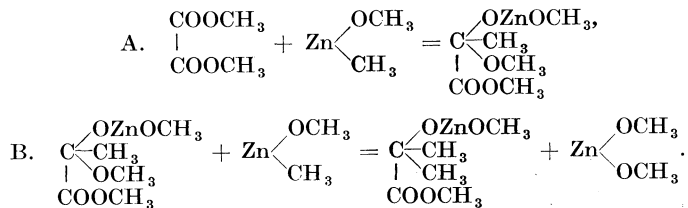
Zu *tertiären* α -Oxysäuren gelangt man, wenn man Zinkalkyle auf Oxalsäureester einwirken läßt:



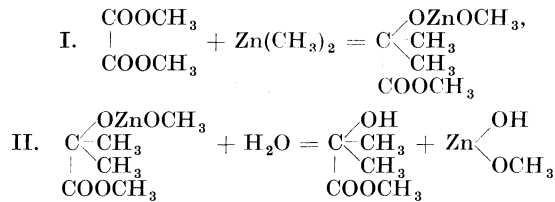
Unter geeigneten Versuchsbedingungen reicht übrigens 1 Mol Zinkalkyl für 1 Mol Oxalester, denn das nach I gebildete Additionsprodukt lagert sich um:



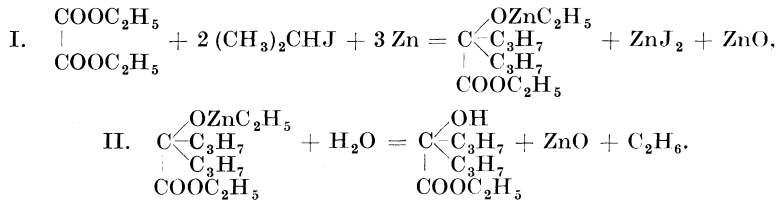
und das nach II entstandene unbeständige Produkt $\text{Zn}-\overset{\text{OCH}_3}{\text{CH}_3}$ tritt mit neuem Ester in Reaktion:



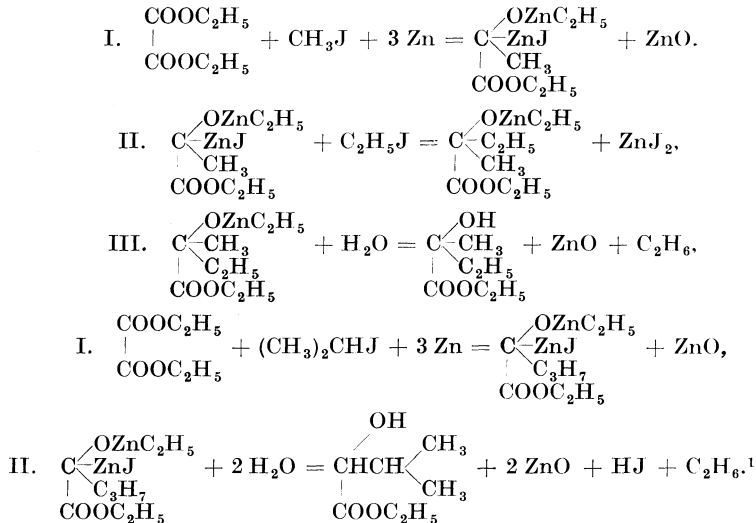
Man kann also für die Synthese das abgekürzte Schema aufstellen:



Man kann auch ein Gemisch von Zink und Halogenalkyl anwenden:



In letzterem Falle verläuft die Einlagerung der zwei Alkylreste in den Ester hinreichend langsam in zwei genügend getrennten Abschnitten, so daß man nacheinander *zwei verschiedene Alkyle* einführen oder die Reaktion nach Eintritt eines Restes beendigen kann:



Ausführung der Synthesen. Das *Zink* muß in Körnerform angewendet werden, entweder frisch ausgeglüht², oder mit verdünnter HCl,³ Jod⁴ oder durch *schwaches*⁵ Amalgamieren⁶ aktiviert sein. Schon einmal gebrauchte Zinkkörner

¹ FRANKLAND, DUPPA: Liebigs Ann. **142**, 1 (1867). — ELBS: Kohlenstoffverbindungen I, 27 (1889).

² PERKIN, THORPE: Journ. chem. Soc. London **69**, 1482 (1896). — BARYLOWITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **28**, 360 (1896).

³ ZEMPLÉN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 687 (1923).

⁴ BLAISE, BAGARD: Ann. Chim. (8), **11**, 127 (1907).

⁵ FTTIG, HOWE: Liebigs Ann. **200**, 21 (1880).

⁶ Die Amalgamierung geschieht durch ganz kurzes Eintauchen der Zn-Körner in verdünnte Sublimatlösung, Abwaschen und Trocknen.

sind wirksamer als neue. Manchmal ist es zweckmäßig, zur Einleitung der Reaktion einige Kubikzentimeter aetherisches Zinkalkyl zuzusetzen. Man übergießt das Zink mit berechneten Mengen Alkyljodid und Oxalester und erwärmt 2 bis 4 Tage am Rückflußkühler auf 30—60°, versetzt mit Wasser, dann mit überschüssigem Ätzbaryt und leitet Dampf ein. Der abgespaltene Alkohol destilliert über, die erkaltete Rückstandsflüssigkeit wird filtriert. Der Lösung wird durch Schütteln mit Ag₂O oder Pb(OH)₂ das Jod entzogen. Man leitet gleichzeitig Wasserdampf und CO₂ ein, um den überschüssigen Baryt als Carbonat zu fällen. Nach dem Erkalten wird filtriert und das Filtrat zur Kristallisation eingedampft.

α-Oxyisobuttersäureester: Oxalester, CH₃J, amalg. Zink (7).

Diaethoxalsäureester: Oxalester, C₂H₅ZnJ (25).

Methyläthylglykolsäureester: Oxalester, CH₃J, C₂H₅J, Zink (10).

Dipropylglykolsäureester: Oxalester, Propyljodid, Zink (52).

α-Oxydiisopropylester: Oxalester, Isopropyljodid, Zink (57).

α-Oxydiisoamylester: Oxalester, Isoamyljodid, Zn (78).

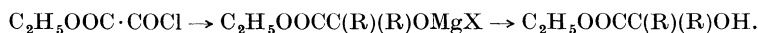
Weniger bequem ist die Anwendung von *Zinkalkyl* und *Oxalesterchlorid*.

Diaethoxalsäureester: Oxalesterchlorid, Zn(C₂H₅)₂ (25).

Aus *β,β-Dimethylglycidssäureester* (CH₃)₂C—O—CHCOOH und C₂H₅ZnJ entsteht *α-Oxy-α-äthylisovaleriansäureester* (42), mit CH₃J und *Zn-Cu α,β,β-Trimethylmilchsäureester* (29).

Methode von GRIGNARD.¹

Wenn man unter guter Kühlung 1 Mol *Aethoxylylchlorid* auf 2 Mol Organomagnesiumverbindung einwirken läßt, erhält man die Aethylester *tertiärer α-Oxysäuren*:



Trägt man umgekehrt die GRIGNARDVERBINDUNG in das Esterchlorid ein, so entstehen fast ausschließlich die Aethoxylylderivate:

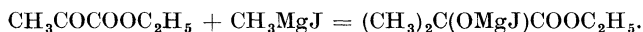


die mit Wasser bei 125° oder durch kochende Sodalösung verseift werden können.

Diaethoxalsäureester: Oxalesterchlorid, C₂H₅MgJ, Ä (25).

α-Oxydiisoamylester: Aethoxylylchlorid, IsoamylMgJ, Ä (78).

Analog reagieren *α-Ketonsäureester*² mit Magnesiumalkylhalogeniden:



α-Oxy-α,β,β-trimethylbuttersäureester: Trimethylbrenztraubensäureester, CH₃MgJ(Br), Ä (48).

α-Oxy-α-äthylbuttersäureäthylamid entsteht aus Diaethyloxamidsäureester und C₂H₅MgBr (23).

Mit *Natrium* und Isobuttersäureester entsteht *α-Oxydiisopropylester* (57).

Mit *Natriumamalgam* *α-Oxyisobuttersäure-β,β'-dichloräthylester* aus *α-Dichlorhydrin*, Chlorameisensäureester (7).

¹ GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences 136, 1200 (1903).

² Die Reaktion gelingt nicht mit *β-Ketonsäureestern*, die sich leicht enolisieren. GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences 134, 849 (1902).

Sekundäre α -Oxysäuren

entstehen wie die tertiären Säuren mit Zink und Jodalkyl bei der Reaktion mit Oxalester.

α -Oxyisovaleriansäureester: Oxalester, Isopropyljodid, Zink (14).

α -Oxy- δ -methylcapronsäureester: Oxalester, Isoamyljodid, Zink (35).

Nach GRIGNARD

in ähnlicher Weise aus Oxalester und Magnesiumverbindungen:

β . β . β -Trimethylmilchsäureester: Oxalester, tert. ButylMgCl, Ä (28).

α -Oxy- β . β -dimethylvaleriansäureester: Oxalester, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{MgCl}$, Ä (56).

α -Oxyvaleriansäureaetherester: wird aus Chloraethoxyessigester und Propyljodid mit Zn-Cu und Essigester gewonnen (9).

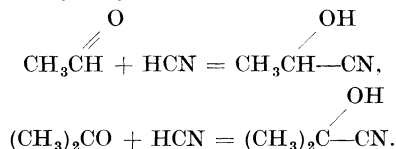
Milchsäureaether: entsteht aus Jodoform und Na-Aethylat (2).

β . β . β -Tribrommilchsäure: Bromhydrat, HCl (2).

Die einzige primäre α -Oxysäure, die Glykolsäure, wird aus CO, Wasser und K in flüssigem Ammoniak und aus Trioxymethylen und Schwefelsäure erhalten (1).

Cyanhydrinreaktion.¹

Durch Anlagerung von Blausäure an Aldehyde und Ketone resultieren die Nitrile der α -Oxysäuren (Cyanhydrine):



Die Reaktion verläuft meist sehr glatt.

Ausführung der Reaktion. Man benutzt entweder freie oder nascierende Blausäure. Bemerkenswert ist, daß absolut wasserfreie (und auch wahrscheinlich wasserhaltige, ganz reine) HCN überhaupt nicht reagiert. Nach NEF² beruht dies darauf, daß sich die eigentliche Reaktion zwischen den Wasser- (bzw. HCl-) Anlagerungsprodukten der Carbonylverbindungen und der als >C:NH fungierenden Blausäure abspielt.

Bei der Darstellung der Cyanhydrine aus Ketonen ist Zusatz von ganz kleinen Mengen von konzentrierter KOH, K_2CO_3 , NH_3 , Trimethylamin oder KCN-Lösung usw. außerordentlich zweckmäßig² oder sogar unbedingt erforderlich.^{3, 4} Dieser Umstand erklärt auch die oft beobachtete Überlegenheit der „nascierenden“ Blausäure.

Zur Darstellung einfacher Aldehyd- oder Ketocyanhydrine überschichtet man meist gepulvertes reines Cyankalium⁵ mit einer aetherischen Lösung der Carbonylverbindung, kühlt stark ab und läßt unter Rühren die berechnete Menge

¹ WISLICENUS, URECH: Liebigs Ann. **164**, 258 (1872). — LAPWORTH: Journ. chem. Soc. London **83**, 995 (1903); **85**, 1206 (1904). — ELBS: Kohlenstoffverbindungen I, 152 (1889).

² ULTÉE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1856 (1906). — Rec. Trav. chim. Pays-Bas **28**, 1 (1909).

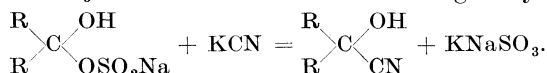
³ FOURNEAU: Bull. Soc. chim. France (4), **5**, 229 (1909). — LESPIEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **153**, 952 (1911).

⁴ CARETTE: Compt. rend. Acad. Sciences **134**, 477 (1902).

⁵ In manchen Fällen addieren sich auch Salze der Cyanwasserstoffsäure schon i. d. K. und in sehr verdünnter, wässriger Lösung oder in Alkohol an Carbonyl-

ganz konzentrierter HCl langsam zutropfen. Nach kurzem Stehen wird die Aetherlösung eingedunstet.

Ein sehr geeignetes Verfahren besteht ferner in der Umsetzung der *Aldehyd-(Keton)bisulfitverbindungen* mit konzentrierter wässriger Cyankaliumlösung:¹



1 Mol *reine* Bisulfitverbindung und 1 Mol KCN in konzentrierter, wässriger Lösung wird bei 20° stehengelassen.²

Das

Verfahren von ULTEÉ³

zur Gewinnung der Nitrile tertiärer α -Oxysäure wird so ausgeführt, daß man Keton und (wasserfreie) Blausäure mischt und mit wenigen Tropfen der konzentrierten Lösung von KOH, K₂CO₃, NH₃,⁴ KCN oder Trimethylamin⁵ versetzt, wobei oft starke Erwärmung eintritt. Nach Beendigung der Reaktion macht man, vor dem Destillieren, durch Zusatz von etwas H₂SO₄ das Alkali unwirksam, um einer Rückspaltung in Keton und Blausäure vorzubeugen. Man erhält so die Cyanhydrine sehr rein und meist mit fast quantitativer Ausbeute.

Die Cyanhydrine der sekundären α -Oxysäuren können analog erhalten werden. Hier erhält man auch vorzügliche Ausbeuten, wenn man den Aldehyd in *Pyridin* löst und mit wasserfreier Blausäure versetzt.⁶

Auch das *Sonnenlicht* kann als Katalysator verwendet werden. So entsteht aus Aceton und schwacher Blausäure α -*Oxybuttersäureamid* (7).

Glykolsäurenitril: Formalin oder Trioxymethylen mit KCN oder HCN (1).

Milchsäurenitril: Acetaldehyd, Pyridin, HCN oder nach ULTEÉ (2).

α -*Oxybuttersäurenitril*: nach ULTEÉ aus Propionaldehyd; β - γ - γ -*Tribromderivat* mit NH₃ (4).

α -*Oxyisobuttersäurenitril*: Aceton, NaCN, 40proz. H₂SO₄, oder nach ULTEÉ, oder aus der Bisulfitverbindung (7).

α -*Oxyisovaleriansäurenitril*: Butyraldehyd, HCN, oder nach ULTEÉ (9).

Methylaethylglykolsäurenitril: Methylaethylketon, HCN (10).

α -*Oxyisovaleriansäurenitril*: Isobutyraldehyd, HCN nach ULTEÉ (14).

α -*Oxy- α -methylvaleriansäurenitril*: Methylpropylketon, HCN nach ULTEÉ (18).

Diaethoxalsäurenitril: Diaethylketon, wäss. HCN nach ULTEÉ (25).

β - β -*Trimethylmilchsäurenitril*: Trimethylacetaldehyd, HCN, Piperidin (28).

α - β -*Trimethylmilchsäurenitril*: Methylisopropylketon, nasc. HCN, oder nach ULTEÉ (29).

α -*Oxy- α -methylcapronsäurenitril*: Methylbutylketon, HCN nach ULTEÉ (35).

α -*Oxy- α -ethyl- δ -chlorvaleriansäurenitril*: Aethyl(γ -Chlorpropyl)keton, nasc. HCN (37).

verbindungen. Formaldehyd: SLATER, STEPHEN: Journ. chem. Soc. London **117**, 312 (1920). Myristinaldehyd, Pentadecanal, Palmitinaldehyd: LE SUEUR: Journ. chem. Soc. London **87**, 1893, 1904 (1905). Acetaldehyd, Valeraldehyd: LJUBAWIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 2686 (1881). Brenztraubensäure: BÖTTINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 87 (1881). — S. a. MICHAEL, WEINER: Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 744 (1937).

¹ D. R. P. 85230 (1896), 141509 (1903). — BUCHERER, GROLÉE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1224 (1906).

² BIQUARD: Compt. rend. Acad. Sciences **194**, 983 (1932).

³ Siehe Note 2 auf S. 268.

⁴ Siehe Note 4 auf S. 268.

⁵ RICHARD: Ann. Chim. (8), **21**, 378 (1910). Oder *Triäthylamin*: BÖESEKEN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **37**, 165 (1918). — LE SUEUR: Journ. chem. Soc. London **85**, 834 (1904). *Piperidin*: RICHARD: A. a. O. 397. ⁶ E. P. 359262 (1931).

α-Oxy-α-γ-dimethylvaleriansäurenitril: Methylisobutylketon, HCN nach ULTÉE (43).

α-Oxy-α.β.β-trimethylbuttersäurenitril: Pinakolin, HCN nach ULTÉE, mit Trimethylamin oder nasc. HCN (48).

α-Oxycaprylsäurenitril: Oenanthol, HCN nach ULTÉE, oder mit der Bisulfitverbindung (49).

α-Oxy-α-aethyl-δ-chlorcapronsäurenitril: Aethyl(γ-Chlorbutyl)keton, HCN (50).

Dipropylglykolsäurenitril: Dipropylketon, HCN nach ULTÉE (52).

Methylhexylglykolsäurenitril: Methylhexylketon, HCN (60).

α-Oxy-β-isoamylisobuttersäurenitril: Methylisohexylketon, nasc. HCN (61).

Methylheptylglykolsäurenitril: Methylheptylketon, HCN (65).

Methyloctylglykolsäurenitril: Methyloctylketon, HCN (72).

β-Oxyundecan-β-carbonsäurenitril: Methylnonylketon, HCN, NH₃ (76).¹

α-Oxymyristinsäurenitril: Tridecanal, Ä, wäss. KCN (80).

α-Oxytetradecan-α-carbonsäurenitril: Myristinaldehyd, Ä, wäss. KCN (81).

α-Oxypalmitinsäurenitril: Pentadecanal, Ä, wäss. KCN (83).

α-Oxymargarinsäurenitril: Palmitinaldehyd, Ä, wäss. KCN (84).

α-Oxystearinsäurenitril: Margarinaldehyd, HCN, Triäthylamin (86).

Nitrilaether. *Glykolsäurenitrilaether*: aus Chlordimethylaether mit Hg(CN)₂, CuCN oder AgCN² (1).

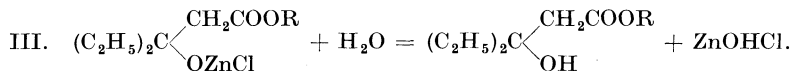
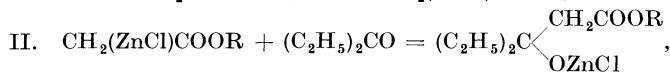
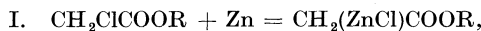
Milchsäurenitrilaether: Methyl-α-Chloraethylaether, CuCN oder Aether, ClCN im Sonnenlicht (2).

Durch Elektrolyse entsteht *Dipropylglykolsäureester* aus Dipropylmalonester-K in Wasser (52).

B. β-Oxysäuren.

Reaktion von REFORMATSKI.³

Bei der Kondensation von α-Halogenfettsäureestern mit Aldehyden und Ketonen bei Gegenwart von Zink, Zink-Kupfer⁴, Titan⁵ oder Magnesium⁶ (das bessere Resultate geben kann⁷) entstehen β-Oxysäureester.



¹ Ohne NH₃ auch bei 100° keine Kondensation. ² Besser als Hg(CN)₂.

³ REFORMATSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 1210 (1887); **28**, 2842 (1895). — Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **22**, 44 (1890). — Journ. prakt. Chem. (2), **54**, 469 (1896). — REFORMATSKI, PLESKONOSSOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2838 (1895). — LINDENBAUM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 1272 (1917). Mit Chlorfettsäureestern gelingt die Reaktion nur bei Zusatz von Cu oder CuO zum Zink. Am besten kocht man in Benzol und unterbricht nach Aufhören der ersten heftigen Reaktion. NIEUWLAND, DALY: Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 1842 (1931).

⁴ BUNGE: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 1781 (1912).

⁵ Auch für die Reaktionen von ZINCKE, FRIEDEL-CRAFTS und ULLMANN. SHARMA, DUTT: Journ. Indian chem. Soc. **12**, 774 (1935).

⁶ ZELINSKY, GUTT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2140 (1902). — BOUVEAULT, BLANC: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 1208 (1904). — HALLER, BROCHET: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 500 (1910). — WILLSTÄTTER, HATT: Liebigs Ann. **418**, 153 (1918).

⁷ FICHTER, KIEFER, BERNOULLI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4712 (1909). Am besten ist schon einmal benutztes Zink. BLAISE, MARCILLY: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 111, 117 (1904).

Die Reaktion ist sonach in allen Phasen analog der Darstellung von tertiären Alkoholen aus Ketonen und Magnesiumverbindungen (S. 40).

Mit Aldehyden entstehen primäre oder sekundäre, mit Ketonen tertiäre β -Oxysäureester. Das Zink muß meist (z. B. durch Kochen mit Halogenfett-säureester¹) aktiviert werden. Lösungsmittel: Ä, Bzl, Essigester.

Zur Darstellung β - β - und β - γ -disubstituierter Acrylsäuren mit Magnesium werden 0,75 Mol Keton (5–10% Überschuß, damit sicher alles Aethylbromacetat verbraucht wird) mit 84 ccm Aethylbromacetat, 300 ccm Bzl, 22 g Mg-Pulver bis zum Eintritt der Reaktion angewärmt, dann gekühlt, schließlich 15 Min. gekocht. A: 60–80%.²

Hydracrylsäureester: Trioxymethylen oder Formaldehyd, Bromessigester, Zink (3).

β -Oxyisobuttersäureester: Trioxymethylen, α -Brompropionsäureester, Zink (8).

β -Oxy- α -methylbuttersäureester: Acetaldehyd, α -Brompropionsäureester, Zink (11).

α -Aethylhydracrylsäureester: Trioxymethylen, α -Brombuttersäureester, akt. Zink (12).

β -Oxyisovaleriansäureester: Aceton, Chlor(Jod)essigester, Zink; *α -Chloräthyl-ester*: Aceton, Dichloressigester, Mg-Amalgam (13).

Oxypivalinsäureester: Trioxymethylen, α -Bromisobuttersäureester, Zink (16).

β -Oxy- α -methylvaleriansäureester: Propionaldehyd, α -Brompropionsäureester, Zink (19).

α -Propylhydracrylsäureester: Trioxymethylen, α -Bromvaleriansäureester, Zink (20).

β -Oxy- α -aethylbuttersäureester: Acetaldehyd, α -Brombuttersäureester, Zink (24).

α - α - β -Trimethylhydracrylsäureester: Acetaldehyd, α -Bromisobuttersäureester, Zink (26).

α -Methyl- α -aethylhydracrylsäureester: Trioxymethylen, Methylaethylbromessigester, Zink (27).

α - β - β -Trimethylhydracrylsäureester: Aceton, α -Brompropionsäureester, Zink (30).

α -Isopropylhydracrylsäureester: Trioxymethylen, α -Bromisovaleriansäureester, Zink (31).

α -Butylhydracrylsäureester: Trioxymethylen, α -Bromcapronsäureester, Zink (34).

β -Oxy- β -methylcapronsäureester: Methylpropylketon, Chloressigester, Zink (36).

β -Oxy- α - β -dimethylvaleriansäureester: Methylaethylketon, α -Jodpropionsäureester, Magnesium (38).

β - β -Diaethylhydracrylsäureester: Diaethylketon, Chlor(Brom)essigester, Zink oder Magnesium (39).²

β -Oxy- α - α -dimethylvaleriansäureester: Propionaldehyd, α -Bromisobuttersäureester, Zink (40).

β -Oxy- β -methylpentan- γ -carbonsäureester: Aceton, α -Brombuttersäureester, Zink (41).

β -Oxy- α -isopropylbuttersäureester: Acetaldehyd, α -Bromisovaleriansäureester, Zink (45).

α -Methyl- β -isopropylhydracrylsäureester: Isobutyraldehyd, α -Brompropionsäureester, Zink (44).

¹ Siehe Note 7 auf S. 270.

² KON, LINSTAD: Journ. chem. Soc. London **127**, 620 (1925).

Tetramethylhydracrylsäureester: Aceton, α -Bromisobuttersäureester, Zink (47).
 β -Oxy- α -propylvaleriansäureester: Propionaldehyd, α -Bromvaleriansäureester, Zink (51).

β -Oxy- β -methyl- α -ethylvaleriansäureester: Methyläthylketon, α -Brombuttersäureester, Zink (53).

β -Oxy- α - β - γ -trimethylvaleriansäureester: Methylisopropylketon, Jodpropionsäureester, Zink (54).

β -Oxy- α - γ -trimethylvaleriansäureester: Isobutyraldehyd, α -Bromisobuttersäureester, Zink (56).

β - β -Dipropylhydracrylsäureester: Butyron, Chloressigester, Zink (58).

β -Oxypelargonsäureester: Oenanthol, Bromessigester, Magnesium (59).

β -Oxy- α - δ -trimethylcapronsäureester: Isovaleraldehyd, α -Bromisobuttersäureester, Zink (62).

3-Oxy-3.4.4-trimethylpentancarbonsäure-2-ester: Pinakolin, α -Brompropionsäureester, Zn-Cu (64).

β -Oxy- β -methylpelargonsäureester: Methylhexylketon, Jodessigester, Zink oder Magnesium (68).

Oxydipropylpivalinsäureester: Dipropylketon, Bromisobuttersäureester, Zink (69).

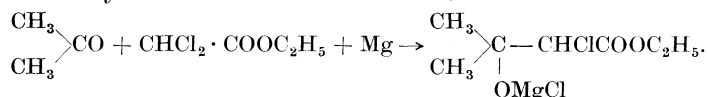
β -Oxy- β - ζ -dimethylcaprylsäureester: 2-Methylheptanon-6, Jodessigester, Magnesium (71).

β -Oxy- α - α -dimethylpelargonsäureester: Oenanthol, α -Bromisobuttersäureester, Zink (74).

Methode von DARZENS, Verwendung von Metallamalgame.

FREYLLON¹ hat α - α -Diisobutylhydracrylsäureester aus Diisobutylbromessigester, Trioxymethylen, Ä und Magnesiumamalgame (73), DARZENS² α -Chlor- β -oxyisovaleriansäureester aus Dichloressigester, Aceton, Bzl und Mg-Amalgame (1:12) dargestellt (13). Die Reaktion ließ sich aber nicht verallgemeinern.

Wendet man dagegen sehr verdünnte Amalgame an (Mg-, Ca-, Zn-Amalgame), so kann man in Aether oder Benzol den Dichlor(brom)essigester mit allen möglichen Aldehyden und Ketonen kondensieren:



DARZENS nimmt an, daß das Metall hierbei in „atomarer“ Form vorliegt.³

Am besten bewährt sich die Anwendung von 2proz. Mg-Amalgame.

Näheres über diese Methode S. 1205.

Mit Acetaldehyd entsteht der Ester $\text{CH}_3\text{CHOHCHClCOOC}_2\text{H}_5$. A: 40%.

Mit Isobutyraldehyd der Ester $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOHCHClCOOC}_2\text{H}_5$. A: 68%.

Mit Oenanthaldehyd der Ester $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{CHOHCHClCOOC}_2\text{H}_5$. A: 57%.

Alle Ester können mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ quantitativ in die Glycidsäureester verwandelt werden.⁴

Auch eine α -Oxysäure, die α -Oxy- α - δ -dimethylcapronsäure wurde nach REFORMATSKI dargestellt (55).

¹ FREYLLON: Ann. Chim. (8) 20, 79 (1910).

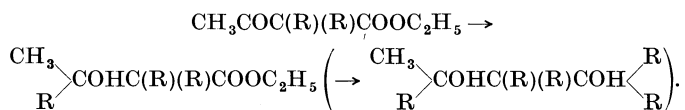
² DARZENS: Compt. rend. Acad. Sciences 151, 883 (1910).

³ DARZENS: Compt. rend. Acad. Sciences 2 B, 1374 (1936).

⁴ DARZENS, LÉVY: Compt. rend. Acad. Sciences 204, 272 (1937).

Methode von GRIGNARD.

Durch Einwirkung der Alkylacetessigester (weniger gut der Alkylmalonester) auf Alkylmagnesiumsalze gelangt man zu Alkylhydracrylsäureestern.¹ Bei Anwendung eines größeren Überschusses an Magnesiumverbindung entstehen daneben, da auch die Carbaethoxygruppe des Oxyssäureesters unter diesen Bedingungen in Reaktion tritt, peralkylierte Trimethylenglykole.



β-Oxy-β-methylpentan-γ-carbonsäureester: Aethylacetessigester oder Aethylmalonester CH_3MgJ , Ä (41).

Tetramethylhydracrylsäureester: Dimethylacetessigester, CH_3MgJ , Ä (47).

β-Oxy-β-methyl-α,α-diaethylbuttersäureester: Diaethylmalonester, CH_3MgJ , Ä (63).

β-Oxy-β-methyl-α,α-diisobutylbuttersäureester: Diisobutylmalonester, CH_3MgJ , Ä (79).

Auch durch die CO_2 -Reaktion der GRIGNARDverbindungen kann man zu β -Oxyssäureestern gelangen.

β-Oxyhexamethylbuttersäureester: α -Brompentamethylaceton, CH_3MgJ , Ä + CO_2 (66).

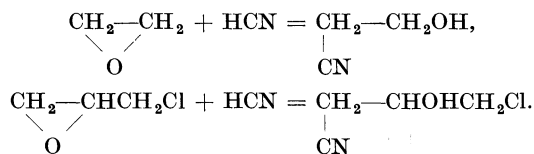
Unter Ringsprengung entsteht *β-Oxy-α-ethylbuttersäure* aus Acetylcyclopropan-carbonsäure-1 mit Na-Amalgam (24).

β-Oxybuttersäure bildet sich bei der Einwirkung dunkler el. Entladung auf Acetaldehyd und Wasserstoff.

Der Ester entsteht in geringer Menge bei der Einwirkung von *Aluminium-äthylat* auf Acetaldehyd (5).

Nitrile der β -Oxysäuren

werden bei der Addition von HCN aus 1.2-Alkylenoxyden und deren Derivaten (Epihalogenhydrinen, Epiaethylin) erhalten.²



Ebenso kann man diese Nitrile durch Umsetzung von Halohydrinen mit KCN darstellen.

Hydracrylsäurenitril: aus Aethylenoxyd, HCN^3 , oder aus Aethylenchlor(brom)-hydrin, $\text{K}(\text{Na})\text{CN}$ (3).

¹ GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **134**, 850 (1902). — SLAWIANOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **39**, 149 (1907). — KALISCHEW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 439 (1914). — FREYLON: Ann. Chim. (8), **20**, 79 (1910). — HEPWORTH: Journ. chem. Soc. London **115**, 1209 (1919).

² ERLLENMEYER: Liebigs Ann. **191**, 270 (1878). — LESPIEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **127**, 965 (1898); **129**, 224 (1899); **130**, 1410 (1900); **140**, 436 (1905). — Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 460 (1905).

³ Oder mit Wasser, $\text{Ca}(\text{CN})_2$.

β-Oxybuttersäurenitril: Bromisopropylalkohol, KCN. *γ-Chlor(Brom)nitril*: Epichlor(brom)hydrin, HCN (5).

β-Oxyisovaleriansäurenitril: 1-Chlor-2-methylpropanol-2, KCN (13).

Nitrilaether. *Hydracrylsäurenitrilaether*: *β*-Joddiaethylaether, KCN (3).

C. Disjunkte Oxysäuren.

Die Ester werden nach der Methode von GRIGNARD erhalten.

θ-Oxytridecansäureester: *η*-Aldehydoctansäureester, ButylMgBr, Ä (70).

9-Oxylaurinsäureester: Azelinaldehydsäureester, PropylMgJ, Ä (77).

11-Oxypentadecansäureester: 10-Aldehydodecansäureester, ButylMgBr, Ä (82).

11-Oxyhexadecancarbonsäureester: 10-Aldehydodecansäureester, AmylMgBr, Ä (85).

Nitrile: entstehen bei der Umsetzung von Halohydrinen mit KCN.

γ-Oxybuttersäurenitril: *γ*-Brom(Jod)propylalkohol, KCN (6).

Nitrilaether. *γ-Oxybuttersäurenitrilaether*: Methyl(Aethyl)[*γ*-Chlor(Brom)-propyl]aether, KCN (6).

ε-Oxycapronsäurenitrilaether: Methyl(*ε*-bromamyl)aether, KCN (17).

ζ-Oxyocnanthsäurenitrilaether: 6-Bromhexanol-1-methylaether, KCN (32).

Beschreibung der Synthesen.

1. Glykolsäure HOCH₂COOH.

1. 2 CO, 2 K in flüss. NH₃ —50° + 1 Mol Wasser.¹

2. 100 g Trioxymethylen, 10 g H₂SO₄ Rohr 4½ Stn. 115°. A: 22 g.²

Nitril: 32,5 g KCN, 100 ccm Wasser + allm. 15 g Trioxymethylen bei 0—5° 1 St. stehen. A: 29 g.³ Oder 40proz. Formalin, 16proz. HCN mehrere Stn. Wb. A: quant.⁴ Oder mit wasserfr. HCN, 1—2 Tr. konz. KOH, K₂CO₃ oder KCN unter Kühlen.⁵

Methoxynitril: 40 g Chlordimethylaether, 125 g Hg(CN)₂ (in Port. von 2—3 g) kühlen, rühren,⁶ oder 92 g Chlordimethylaether, 102 g CuCN, Wasser 50° kurz stehen, dann 20 Min. Wb.⁷

Aethoxynitril: 1—2 Mol Chlormethylaethylaether + 1 Mol AgCN [Hg(CN)₂ wirkt schlechter] langsam einrühren. A: 70%.⁶ Oder 94 g Chlormethylaethylaether, 94 g CuCN.⁸

2. Milchsäure CH₃CHOHCOOH.

Aethoxypropionsäure: Jodoform, Na-Aethylat.⁹

Nitril: 44 g Acetaldehyd, 100 g Pyridin, 27 g HCN stehen.¹⁰ A: quant.¹¹ Oder mit 1—2 Tr. konz. KOH, K₂CO₃ oder KCN. A: quant.⁵

Methoxynitril: Methyl-*α*-chloraethylaether, CuCN.⁸

¹ JOANNIS: Compt. rend. Acad. Sciences 116, 1518 (1893); 158, 875 (1914).

² HAMMICK: Journ. chem. Soc. London 123, 2881 (1923).

³ SLATER, STEPHEN: Journ. chem. Soc. London 117, 312 (1920).

⁴ HENRY: Bull. Soc. chim. France (3), 4, 402 (1890).

⁵ ULTÉE: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 28, 249 (1909).

⁶ SOMMELET: Bull. Soc. chim. France (4), 1, 372 (1907).

⁷ MARUJAMA: Scient. Papers Inst. physical chem. Res. 20, 53 (1933).

⁸ GAUTHIER: Ann. Chim. (8), 16, 302 (1909).

⁹ BUTLEROW: Liebigs Ann. 114, 204 (1860).

¹⁰ Im Schatten. WISLICENUS: Liebigs Ann. 128, 22 (1863).

¹¹ E. P. 359262 (1931).

Aethoxynitril: 1,5 l Ä, 100 g ClCN $\frac{1}{2}$ Jahr *Sonnenlicht*. A: 55 g.¹
 β -Chlormilchsäurenitril: Chloracetaldehyd, mit HCN sättigen, 2 T stehen.²
 β , β -Dichlornitril: Dichloracetaldehyd, üb. wäss. HCN 15 Stn. stehen.³
 β , β , β -Trichlornitril: 550 g 15proz. HCN, 300 g Chloralhydrat 4 Stn. Rohr Wb. A: 71%.⁴
 β , β , β -Tribrommilchsäure: 500 g Bromalhydrat, 1 kg konz. HCN, 500 ccm HCl 1,19 2T Wb., dann mit HCl kochen. A: gut.⁵

3. *Hydracrylsäure* HOCH₂CH₂COOH.

Aethylester: Trioxymethylen, Essigester, Ä (1:1), Zink, Bromessigester kochen. A: 25%; mit Formaldehyd. A: 40%.⁶
Nitril: 1. Aethylenoxyd, HCN mehrere Tage 50—60°. A: sehr gut.⁷ Oder Aethylenoxyd, Wasser Ca(CN)₂ 10—20°. ⁸
 2. Aethylenbromhydrin, konz. KCN 55—60°. A: 95%.⁹
 3. 96 g Aethylenchlorhydrin, 460 ccm A, 63 g NaCN, 80 ccm Wasser 45—50°. A: 86%.¹⁰
 β -Aethoxynitril: β -Joddiaethyläther, KCN.¹¹

4. *α -Oxybuttersäure* CH₃CH₂CHOHCOOH.

Nitril: Propionaldehyd, HCN, 1—2 Tr. konz. KOH, K₂CO₃ oder KCN. A: 99,5%.¹²
 β , γ , γ -Tribromnitril: α , β , β -Tribrompropionaldehyd, HCN *nur* + Spur KCN.¹³

5. *β -Oxybuttersäure*: CH₃CHOHCH₂COOH.

Acetaldehyd, Wasserstoff, dunkle el. Entladungen. A: gering.¹⁴
Aethylester: 415 g *Al*-Aethylat, 100 g Acetaldehyd stehen. A: gering.¹⁵
Nitril: 5 g Bromisopropylalkohol, 20 ccm A, 5 g KCN Wb. A: 4 g.¹⁶
 γ -Chlornitril: 150 g Epichlorhydrin, 70 g HCN Rohr 60 Stn 60°. A: 105 g.¹⁷
 γ , γ , γ -Trichlor- β -oxybuttersäure: Malonsäure, Chloral, üb. Eg 40 Stn. 100°. A: 50%.¹⁸ Oder 65 g *Pyridin* allm. auf 26 g Malonsäure, 37 g Chloral 2 Stn. Wb. A: 35,5 g.¹⁹
 γ -Bromnitril: Epibromhydrin, HCN.²⁰

6. *γ -Oxybuttersäure* HOCH₂CH₂CH₂COOH.

Nitril: 10 g γ -Brom(Jod)propylalkohol, 10 g KCN, 70 g 90proz. A $\frac{1}{2}$ Stn. kochen.^{21, 22}

¹ COLSON: Bull. Soc. chim. France (3), **13**, 233 (1895).

² FRANK: Liebigs Ann. **206**, 344 (1880).

³ REISSE: Liebigs Ann. **257**, 335 (1890).

⁴ BEHREND, KÖLLN: Liebigs Ann. **416**, 232 (1918).

⁵ WALLACH: Liebigs Ann. **193**, 50 (1878).

⁶ BLAISE, MAIRE: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 266 (1908).

⁷ ERLÉNMEYER: Liebigs Ann. **191**, 273 (1878).

⁸ D. R. P. 561397 (1933). ⁹ F. P. 525539 (1920).

¹⁰ MOUREU, BROWN: Bull. Soc. chim. France (4), **27**, 902 (1920).

¹¹ Ztschr. physikal. Chem. **86**, 672 (1914). ¹² Siehe Note 5 auf S. 274.

¹³ LESPIEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **153**, 952 (1911).

¹⁴ BERSON, FOURNIER: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 1240 (1910).

¹⁵ TISCHTSCHENKO: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **38**, 398 (1906).

¹⁶ ABDERHALDEN, EICHWALD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 1321 (1918).

¹⁷ LESPIEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **127**, 965 (1898).

¹⁸ GARZAROLLI-THURNLACKH: Monatsh. Chem. **12**, 557 (1891).

¹⁹ MCKENZIE, PLENDERLEITH: Journ. chem. Soc. London **123**, 1093 (1923).

²⁰ LESPIEAU: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 61, 467 (1905).

²¹ FRÜHLING: Monatsh. Chem. **3**, 700 (1882).

²² HENRY: Bull. Acad. Roy. Belg. (3), **35**, 176 (1898).

γ -Methoxynitril: 20 g Methyl(γ -Chlorpropyl)aether, KCN, wenig Methanol 2—3 Stn. 100—120° schütteln. A: 50%¹ oder + KJ in wäss. A.²

γ -Aethoxynitril: 50 g Aethyl(γ -brompropyl)aether, wenig Wasser, 22 g KCN, wenig Wasser 4 Stn. Wb. A: sehr gut.³ Oder + KJ in wäss. A.²

7. α -Oxyisobuttersäure $(\text{CH}_3)_2\text{COHCOOH}$.

300 g Aceton, 40 g CHCl_3 , 60 g NaOH 4—5 Stn. kochen.⁴

Methylester: 2 Mol Oxalsäuredimethylester, 1 Mol CH_3J , amalg. Zink 96 Stn. 30—50°.⁵

Aethylester: 73 g Oxalester, + (30 g Mg, 180 g CH_3J , Ä). A: 60%.⁶

Aethylaetherester: 60 g Dichloräthoxyessigester + (105 g CH_3J , 105 g Zn-Cu-Paar, 22,5 g Essigester), 45 g Bzl 0° 2 Stn.⁷

Amid: Aceton, 3,3proz. wäss. HCN längere Zeit belichten.⁸

Nitril: Aceton, wäss. NaCN, 40proz. H_2SO_4 10—20° rühren. A: 78%.⁹ Oder mit wasserfr. HCN und Katalysatoren.¹⁰ Oder Acetonbisulfit, wäss. KCN. A: 96%.¹¹

β -Chlornitril: Chloraceton, alk. HCN 24 Stn. kochen. Gelingt *nur* bei Anwendung von Katalysatoren.¹²

β . β -Dichlornitril: As. Dichloraceton, starke HCN längere Zeit Wb.¹³

β . β' -Dichlornitril: 50 g Sym. Dichloraceton, 20 g KCN, konz. Lösung, 5—10 ccm A 12 Stn. stehen, 12 Stn. 30°, 24 Stn. 100°.¹⁴

β . β . β' . β' -Tetrachlornitril: 10 g Sym. Tetrachloraceton, üb. konz. HCN mehrere Stunden 20—30°, dann 50—60°.¹⁵

β . β' -Dichloräthylester: 32 g α -Dichlorhydrin, 54 g Chlorameisensäureester, 2,4 kg 1proz. Na-Amalgam 12 Stn. kochen. A: 8 g.¹⁶

8. β -Oxyisobuttersäure $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Aethylester: Trioxymethylen, α -Brompropionsäureester, Ä, Zink.¹⁷

9. α -Oxyvaleriansäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCOOH}$.

Aethylaetherester: 20 g Chloraethoxyessigester + (16 g Propyljodid, 17 g Zn-Cu, 4,7 g Essigester, 8 g Toluol) E.K. $\frac{1}{2}$ St. stehen. A: 13 g.¹⁸

Nitril: Butyraldehyd, 40proz. HCN 5—6 Stn. 50—60°, dann 100°, Rohr.¹⁹ Mit etwas KOH, K_2CO_3 oder KCN. A: fast quant.²⁰

Trichlornitril: Butyrchloralhydrat, konz. HCN, A mehrere Tage Wb. A: gut.²¹

¹ SCHLINCK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 948 (1899).

² PALOMAA: Ann. Acad. Sci. Fennicae, A **3**, Nr. 2, 17 (1911).

³ NOYES: Amer. chem. Journ. **19**, 775 (1897).

⁴ BARGELLINI: Gazz. chim. Ital. **36 II**, 337 (1906).

⁵ FRANKLAND, DUPPA: Liebigs Ann. **133**, 90 (1865); **135**, 25 (1865).

⁶ HEPWORTH: Journ. chem. Soc. London **115**, 1207 (1919).

⁷ BLAISE, PICARD: Bull. Soc. chim. France (4), **11**, 588 (1912).

⁸ CIAMICIAN, SILBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 1672 (1905).

⁹ Org.-Synth. **15**, 1 (1935). — WELCH, CLEMO: Journ. chem. Soc. London **1928**, 2629.

¹⁰ ULTÉE: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **28**, 7 (1909).

¹¹ BUCHERER, GROLÉE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1225 (1906).

¹² FOURNEAU: Bull. Soc. chim. France (4), **5**, 229 (1909).

¹³ BISCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**, 1333 (1875).

¹⁴ GRIMOUX, ADAM: Bull. Soc. chim. France (2), **36**, 20 (1881).

¹⁵ LEVY, CURCHOD: Liebigs Ann. **252**, 340 (1889).

¹⁶ KELLY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 2222 (1878).

¹⁷ BLAISE, HERMANN: Compt. rend. Acad. Sciences **146**, 700 (1908).

¹⁸ BLAISE, PICARD: Bull. Soc. chim. France (4), **11**, 543 (1912).

¹⁹ MENOZZI: Gazz. chim. Ital. **14**, 16 (1884).

²⁰ ULTÉE: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **28**, 252 (1909).

²¹ PINNER, KLEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 1488 (1878).

10. Methylaethylglykolsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCOOH}$.

Aethylester: Oxalester, CH_3J , $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ + granul. Zink mehrere Tage 35—40°. A: sehr gut.¹

Nitril: Methylaethylketon, HCN 24 Stn. Rohr 35—40° oder mit nasc. HCN Wb.²

11. β -Oxy- α -methylbuttersäure $\text{CH}_3\text{CHOHCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Aethylester: 25 g Acetaldehyd, 90 g α -Brompropionsäureester, 100 g Bzl, 40 g Zink.³ A: 25%.

12. α -Aethylhydracrylsäure $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$.

Aethylester: 80 g α -Brombuttersäureester allm. auf 16 g Trioxymethylen, 120 g Bzl, 35 g Zn + (durch Kochen mit Brombuttersäureester akt.) Cu-Zn. A: 46,2 g.⁴

13. β -Oxyisovaleriansäure $(\text{CH}_3)_2\text{COHCH}_2\text{COOH}$.

Aethylester: 1. Aceton-Na, Ä —20° + Essigester. 12 Stn. stehen 20°.⁵

2. Aceton, Chlor(Jod)essigester, Zink.⁶

Nitril: 40 g 1-Chlor-2-methylpropanol-2, 25 g KCN, 5 Vol. 80proz. A 15—20 Min. kochen, schütteln.⁷

α -Chloraethylester: Dichloressigester, Aceton, 5 T. Bzl, Mg-Amalgam (1:12) 24 Stn. stehen. A: 65%.⁸

14. α -Oxyisovaleriansäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOHCOOH}$.

Aethylester: 240 g Oxalester, 640 g Isopropyljodid, Zink. A: 70 g.⁹

Nitril: Isobutyraldehyd, HCN + 1—2 Tr. konz. KOH, K_2CO_3 oder KCN. A: fast quant.¹⁰

15. Oxyvalinsäure $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.

Aethylester: 40 g α -Bromisobuttersäureester, 14 g Trioxymethylen, 35 g Zn, 120 g Bzl Wb. A: gut.¹¹

16. β -Oxycaprinsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{COOH}$.

γ,γ,δ -Trichlorderivat: 20 g Butyrylchloralhydrat, 20 g Malonsäure, 20 g Pyridin 3 Stn. Wb.¹²

17. ε -Oxycaprinsäure $\text{HOCH}_2[\text{CH}_2]_4\text{COOH}$.

Methoxynitril: 20 g Methyl(ε -bromamyl)aether, 20 g KCN, 30 ccm Methanol Rohr 100° 4 Stn. schütteln.¹³

18. α -Oxy- α -methylvaleriansäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCOOH}$.

Nitril: Methylpropylketon, HCN, 1—2 Tr. konz. KOH, K_2CO_3 oder KCN. A: 88%.¹⁴

19. β -Oxy- α -methylvaleriansäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Aethylester: α -Brompropionsäureester, Propionaldehyd, Zink.¹⁵

¹ FRANKLAND, DUPPA: Liebig's Ann. **135**, 37 (1865).

² BÖCKING: Liebig's Ann. **204**, 18 (1880).

³ BLAISE: Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 330 (1903).

⁴ BLAISE, LUTTRINGER: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 636 (1905).

⁵ D. R. P. 280226 (1914).

⁶ REFORMATSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **22**, 47 (1890).

⁷ LEMAIRE: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **29**, 59 (1910).

⁸ DARZENS: Compt. rend. Acad. Sciences **151**, 883 (1910).

⁹ MARKOWNIKOW: Ztschr. Chem. **1870**, 517. ¹⁰ Siehe Note 20 auf S. 276.

¹¹ BLAISE, MARCILLY: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 111 (1904).

¹² RIEDEL, STRAUBE: Liebig's Ann. **367**, 44 (1909).

¹³ CLARKE: Journ. chem. Soc. London **103**, 1703 (1913).

¹⁴ ULTÉE: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **287**, 13 (1909).

¹⁵ ASTACHOW, REFORMATSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **33**, 239 (1901).

20. α -Propylhydracrylsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{COOH}$.

Aethylester: 80 g α -Bromvaleriansäureester, 14 g Trioxymethylen, 32 g Zink, 110 g Bzl. A: 67%.¹

21. β -Oxyisocaprönsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOHCH}_2\text{COOH}$.

150 g Isobutyraldehyd, 150 g Malonsäure, 68 g Eg, 7 g Acetanhydrid 100°, Überdruck 1 at 10 Stn. A: 90%.²

22. *Leucinsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHOHCOOH}$.

Nitril: Isovaleraldehyd, HCN.³

23. α -Oxy- α -aethylbuttersäure $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COHCOOH}$.

Diaethylamid: Diaethyloxamidssäureester, 3 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä 0° 45 Stn. A: 90%.⁴

24. β -Oxy- α -aethylbuttersäure $\text{CH}_3\text{CHOHCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$.

11 g Acetylcyclopropancarbonsäure-1, Wasser, neutralisieren, + 3 \times 500 g 2 $\frac{1}{2}$ proz. Na-Amalgam.⁵

Aethylester: α -Brombuttersäureester, Acetaldehyd, Bzl, Zink.⁶

γ . γ . γ -Trichlorderivat: 300 g Aethylmalonsäure, 335 g Chloral, 600 g Pyridin 7 Stn. Wb.⁷

25. *Diaethoxalsäure* $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COHCOOH}$.

Methylester: Oxalsäuremethylester, 2 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Zn 96 Stn. 30—50°. ⁸

Aethylester: 1. trockenes, fein gekörntes, nur wenig amalg. Zn,⁹ 40 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, 191 g Oxalsäureester, 10 g Ä. Mehrere Stunden Wb. A: über 90%.¹⁰ Oder mit etwas Jod, Zink 18 Stn. Wb.⁶

2. Oxalesterchlorid, 2 Mol $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ kühlen.¹¹

3. Oxalesterchlorid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä. A: 40%.¹²

Nitril: Diaethylketon, wäss. HCN + 1—2 Tr. konz. KOH, K_2CO_3 oder KCN 0°. A: 95,9%.¹³

26. α . α . β -Trimethylhydracrylsäure $\text{CH}_3\text{CHOHC}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.

Aethylester: 100 g α -Bromisobuttersäureester, 30 g Acetaldehyd, 40 g Zn, 100 g Bzl. A: 70%.¹⁴

27. α -Methyl- α -aethylhydracrylsäure $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$.

Aethylester: 80 g Methylaethylbromessigester, 14 g Trioxymethylen, 100 g Bzl, üb. Zink. A: 60%.¹⁵

28. β . β . β -Trimethylmilchsäure $(\text{CH}_3)_3\text{CCHOHCOOH}$.

Aethylester: 4 Mol tert. ButylMgCl, Ä, 1 Mol Oxalester.¹⁶

Nitril: Trimethylacetaldehyd, HCN, wenig Piperidin.¹⁷

¹ BLAISE, LUTTRINGER: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 646 (1905).

² BRAUN: Monatsh. Chem. **17**, 210 (1896).

³ ERLÉNMEYER, SIGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**, 1109 (1874).

⁴ BARRÉ: Compt. rend. Acad. Sciences **184**, 825 (1927).

⁵ MARSHALL, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **59**, 872 (1891).

⁶ BLAISE, BAGARD: Ann. Chim. (8), **11**, 120, 127 (1907).

⁷ DOEBNER, SEGELITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2733 (1905).

⁸ FRANKLAND, DUPPA: Liebigs Ann. **135**, 26 (1865).

⁹ FITTIG, HOWE: Liebigs Ann. **200**, 21 (1880).

¹⁰ CLEMMENSEN, HETMAN: Amer. chem. Journ. **40**, 286 (1908).

¹¹ HENRY Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**, 950 (1872).

¹² GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **136**, 1201 (1903).

¹³ Siehe Note 14 auf S. 277.

¹⁴ COURTOT: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 114 (1906).

¹⁵ BLAISE, MARCILLY: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 319 (1904).

¹⁶ JEGOROWA: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **41**, 1460 (1909).

¹⁷ RICHARD: Ann. Chim. (8), **21**, 397 (1910).

29. $\alpha.\beta.\beta$ -Trimethylmilchsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{OHCOOH}$.
Aethylester: 72 g $\beta.\beta$ -Dimethylglycidsäureester, 90 g CH_3J , 50 g Zn-Cu (5proz.), 150 g Toluol 3—4 Stn. kochen. A: 80%.¹
Nitril: Methylisopropylketon, Ä, KCN + konz. HCl^2 oder HCN + 1—2 Tr. konz. KOH, K_2CO_3 oder KCN.³
30. $\alpha.\beta.\beta$ -Trimethylhydracrylsäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: 100 g α -Brompropionsäureester, 45 g Aceton kühlen, auf frisch ausgeglühtes Zink, 50° dann 2—3 Stn. Wb. A: 50%.⁴
31. α -Isopropylhydracrylsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{COOH}$.
Aethylester: α -Bromisovaleriansäureester, Trioxymethylen, Zn, Bzl. A: 41%.⁵
32. ζ -Oxyoenanthsäure $\text{HO}[\text{CH}_2]_6\text{COOH}$.
Methoxynitril: 6-Bromhexanol-1-methylaether, alk. KCN, Rohr 150—170°. ⁶
33. α -Oxy- α -methylcapronsäure $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCOOH}$.
Nitril: Methylbutylketon, HCN + 1—2 Tr. konz. KOH, K_2CO_3 , KCN.⁷
34. α -Butylhydracrylsäure $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{COOH}$.
Aethylester: 80 g α -Bromcapronsäureester, 14,2 g Trioxymethylen, 32 g Zn, 400 g Bzl.⁸ A: 52%.
35. α -Oxy- δ -methylcapronsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCOOH}$.
Aethylester: Oxalester, Isoamyljodid, Zn 70°. ⁹
36. β -Oxy- β -methylcapronsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{COOH}$.
Aethylester: 50 g Methylpropylketon, 72 g Chloressigester, Zn 2—3 Mon. stehen.¹⁰
 Mit Bromessigester A: fast quant.¹¹
37. α -Oxy- α -äthylvaleriansäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_3$.
 δ -Chlornitril: Äthyl(γ -Chlorpropyl)keton, KCN, HCl. Anf. kühlen.¹²
38. β -Oxy- $\alpha.\beta$ -dimethylvaleriansäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: 24 g Methyläthylketon, 2 Vol. Ä, α -Jodpropionsäureester, Mg(+ J), Ä 2 Stn. Wb. A: 32,5 g.¹³
39. $\beta.\beta$ -Diaethylhydracrylsäure $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COHCH}_2\text{COOH}$.
Aethylester: Diaethylketon + Chloressigester, Zn 3 Mon. stehen.³ Besser + Bromessigester, Mg¹⁴
40. β -Oxy- $\alpha.\alpha$ -dimethylvaleriansäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHC}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.
Aethylester: 40 g Propionaldehyd, 100 g α -Bromisobuttersäureester, 100 g Bzl, 40 g Zink.¹⁵

¹ DARZENS: Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 443 (1911).² POMERANZ: Monatsh. Chem. **18**, 577 (1897). ³ Siehe Note 14 auf S. 277.⁴ PERKIN, THORPE: Journ. chem. Soc. London **69**, 1482 (1896).⁵ Siehe Note 1 auf S. 278.⁶ DIONNEAU: Ann. Chim. (9), **3**, 250 (1915).⁷ Siehe Note 14 auf S. 277.⁸ BLAISE, LUTTRINGER: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 649 (1905).⁹ FRANKLAND, DUPPA: Liebigs Ann. **142**, 13 (1867).¹⁰ REFORMATSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **22**, 49 (1890).¹¹ BROOKS, HUMPHREY: Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 831 (1918).¹² WOHLGEMUTH: Ann. Chim. (9), **3**, 180 (1915).¹³ WILLSTÄTTER, HATT: Liebigs Ann. **418**, 153 (1919).¹⁴ FICHTER, KIEFER, BERNOULLI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4712 (1909).¹⁵ COURTOT: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 217 (1906).

41. *β-Oxy-β-methylpentan-γ-carbonsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{COHCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$.
Aethylester: 1. Aceton, α -Brombuttersäureester, Zink.¹
 2. Aethylacetessigester, CH_3MgJ , Ä 2 T stehen.²
 3. 19 g Aethylmalonester (36 g CH_3J , 6 g Mg, 100 ccm Ä) kühlen, rühren. 12 Stn. stehen, 3 Stn. Wb. A: 7 g.³
42. *α-Oxy-α-aethylisovaleriansäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$.
Aethylester: β . β -Dimethylglycidsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnJ}$, Toluol.⁴
43. *α-Oxy-α-γ-dimethylvaleriansäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCOOH}$.
Nitril: Methylisobutylketon, $\text{HCN} + 1-2$ Tr. konz. KOH , K_2CO_3 oder KCN 0° .
 A: 82,5%.⁵
44. *α-Methyl-β-isopropylhydracrylsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOHCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: α -Brompropionsäureester, Isobutyraldehyd, Zn 10 Stn. stehen.
 A: 41%.⁶
45. *β-Oxy-α-isopropylbuttersäure* $\text{CH}_3\text{CHOHCH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
Aethylester: 118 g α -Bromisovaleriansäureester, 25 g Acetaldehyd, Zn, Bzl.⁷
46. *α-Oxy-β-β-dimethylvaleriansäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CHOHCOOH}$.
Aethylester: Oxalester, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{MgCl}$, Ä.⁸
47. *Tetramethylhydracrylsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{COHC}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.
Aethylester: 1. 40 g Aceton, 100 g α -Bromisobuttersäureester, 40 g Zink, 100 g Bzl 1 Woche stehen, 2 Stn. $60-70^\circ$. A: sehr gut.⁹
 2. Dimethylacetessigester, CH_3MgJ , Ä.¹⁰
48. *α-Oxy-α.β.β-trimethylbuttersäure* $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{CH}_3)\text{OHCOOH}$.
Nitril: Pinakolin, $\text{HCN} + 1-2$ Tr. konz. KOH , K_2CO_3 oder KCN ,⁵ oder KCN , HCl ,¹⁹ oder mit einem Tropfen Trimethylamin.¹²
Methyl(Aethyl)ester: Trimethylbrenztraubensäure(methyl)ester, $\text{CH}_3\text{MgJ}(\text{Br})$, Ä.
 A: 80%.¹²
49. *α-Oxycaprylsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{CHOHCOOH}$.
Nitril: 1 Vol. Oenanthol, 1 Vol. HCN 24 Stn. in der Kälte + 1 Tr. konz. KOH .
 A: 99,7%.¹³ Oder Oenantholbisulfit, KCN .¹⁴
50. *α-Oxy-α-aethylcapronsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{COH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_3$.
 δ -Chlornitril: Aethyl(γ -chlorbutyl)keton, HCN 0° .¹⁵
51. *β-Oxy-α-propylvaleriansäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: α -Bromvaleriansäureester, Propionaldehyd, Bzl, Zink.¹⁶

¹ BLAISE, MAIRE: Ann. Chim. (8), 15, 572 (1908).

² GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences 134, 850 (1902).

³ HEPWORTH: Journ. chem. Soc. London 115, 1209 (1919).

⁴ DARZENS: Compt. rend. Acad. Sciences 152, 445 (1911).

⁵ ULTÉE: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 28, 16 (1909).

⁶ POSPIECHOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 29, 420 (1897).

⁷ MAZUREWITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 41, 1319 (1909).

⁸ WENUS: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 46, 1334 (1914).

⁹ COURTOT: Bull. Soc. chim. France (3), 35, 298 (1906).

¹⁰ SLAWIANOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 39, 149 (1907).

¹¹ HENRY: Compt. rend. Acad. Sciences 143, 20 (1906).

¹² RICHARD: Ann. Chim. (8), 21, 378 (1910).

¹³ ULTÉE: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 28, 253 (1909).

¹⁴ BÖESEKEN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 37, 165 (1918).

¹⁵ WOHLGEMUTH: Ann. Chim. (9), 3, 175 (1915).

¹⁶ BLAISE, BAGARD: Ann. Chim. (8), 11, 136 (1907).

52. Dipropylglykolsäure $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{COHCOOH}$.*Aethylester*: 1. Oxalester, Propyljodid, Zn mehrere Tage Wb.¹2. Dipropylmalonester-K, Wasser (1:1) 30° el. 2,5 Amp. Pt-Anode, Ni-Tiegel.²*Nitril*: Dipropylketon, HCN 1—2 Tr. konz. KOH, K_2CO_3 oder KCN 0°. A: 92%.³**53. β -Oxy- β -methyl- α -aethylvaleriansäure** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$.*Aethylester*: Methylaethylketon, α -Brombuttersäureester, Zn, Bzl.⁴**54. β -Oxy- α . β . γ -trimethylvaleriansäure** $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{OHCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.*Aethylester*: 80 g Methylisopropylketon, 53 g α -Jodpropionsäureester, 15 g Ä, 5,6 g Mg. A: 19,2 g.⁵**55. α -Oxy- α . δ -dimethylcapronsäure** $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCOOH}$.*Aethylester*: 25 g Isovaleraldehyd, 53,3 g α -Brompropionsäureester, Zink. 24 Stn. 60°. A: 99,9%.⁶**56. β -Oxy- α . α . γ -trimethylvaleriansäure** $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOHC}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.*Aethylester*: 350 g α -Bromisobuttersäureester, 130 g Isobutyraldehyd, Zink 7—9 T unt. Kühlung. 1—3 Stn. 60—70°. A: 50 g.⁷**57. α -Oxydiisopropylelessigsäure** $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOHCOOHCH}(\text{CH}_3)_2$.*Aethylester*: 1. 100 g Isobuttersäureester, 30 g Na, 100 g Ä kühlen, mehrere Stunden Wb.⁸2. Oxalester, 2 Mol Isopropyljodid, Zink einige Tage stehen, dann Wb.⁹**58. β - β -Dipropylhydracrylsäure** $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{COHCH}_2\text{COOH}$.*Aethylester*: Chloressigester, Butyron, Zn, 3 Mon. stehen.¹⁰**59. β -Oxypelargonsäure** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{CHOHCH}_2\text{COOH}$.*Aethylester*: 1. Bromessigester, Oenanthol, Mg.¹¹2. 88 g Oenanthol, 128 g Bromessigester, 2 Vol. Bzl, 52 g Zink. Anwärmen, kühlen, 1 St. Wb. A: 44 g.¹²**60. Methylhexylglykolsäure** $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCOOH}$.*Nitril*: Methylhexylketon, HCN.¹³**61. α -Oxy- β -isoamylisobuttersäure** $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCOOH}$.*Nitril*: KCN, Methylisohexylketon, 4 T. Ä E.K. + konz. HCl, 10—13 T stehen. A: 60%.¹⁴**62. β -Oxy- α . α . δ -trimethylcapronsäure** $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHOHC}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.*Aethylester*: Isovaleraldehyd, α -Bromisobuttersäureester kühlen, + Zink 7 T stehen.¹⁵¹ RAFALSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 2068 (1881).² CRICHTON: Journ. chem. Soc. London **89**, 932 (1906).³ ULTÉE: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **28**, 17 (1909).⁴ MAZUREWITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 892 (1910).⁵ WILLSTÄTTER, HATT: Liebigs Ann. **418**, 154 (1919).⁶ RAICHSTEIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **39**, 590 (1907).⁷ MICHEL, SPITZAUER: Monatsh. Chem. **22**, 1113 (1901).⁸ WOHLBRÜCK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 2332 (1887).⁹ MARKOWNIKOW: Ztschr. Chem. **1870**, 516.¹⁰ REFORMATSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **22**, 58 (1890).¹¹ HALLER, BROCHET: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 500 (1910).¹² BROOKS, HUMPHREY: Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 838 (1918).¹³ MAEHLMANN: Chem. Ztrbl. **1915**, 1178.¹⁴ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2574 (1899). — AUDEN, PERKIN, ROSE: Journ. chem. Soc. London **75**, 920 (1899).¹⁵ KUKULESKO: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **28**, 294 (1896).

- 63.** *β-Oxy-β-methyl-α,α-diaethylbuttersäure* $(\text{CH}_3)_2\text{COHC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COOH}$.
Aethylester: Diaethylmalonester, CH_3MgJ , Ä.¹
- 64.** *3-Oxy-3.4.4-trimethylpentancarbonsäure-2* $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{CH}_3)\text{OHCH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$.
Aethylester: 50 g Pinakolin, 90 g α -Brompropionsäureester, Zn-Cu 3—5 Wochen stehen.²
- 65.** *Methylheptylglükolsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_6\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCOOH}$.
Nitril: Methylheptylketon, HCN .³
- 66.** *β-Oxyhexamethylbuttersäure* $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHC}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.
 1. 2.4-Dibrom-2.4-dimethylpentanon-3, CH_3MgBr , Ä 60 Stn. kochen, dann CO_2 einleiten.⁴
 2. α -Brompentamethylaceton, CH_3MgJ , Ä + CO_2 .⁴
- 67.** *α-Heptylhydracrylsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_6\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{COOH}$.
Aethylester: 98 g α -Brompelargonsäureester, 13 g Trioxymethylen, 30 g Zn + Zn-Cu, 120 g Bzl. A: gut.⁵
- 68.** *β-Oxy-β-methylpelargonsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{COOH}$.
Aethylester: Methylhexylketon, Jodessigester, Ä, Zn oder Mg.⁶
- 69.** *Oxydipropylpivalinsäure*.
Aethylester: Dipropylketon, Bromisobuttersäureester, Bzl, Zink. A: 35%.⁷
- 70.** *ϑ-Oxytridecansäure* $\text{C}_4\text{H}_9\text{CHOH}[\text{CH}_2]_7\text{COOH}$.
Methylester: (27,4 g Butylbromid, Mg, Ä) + 37,2 g η -Aldehydoctansäuremethylester, Ä bei -5 bis 0° , 2 Stn. 0° . A: 38%.⁸
- 71.** *β-Oxy-β-ζ-dimethylcaprylsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CH}[\text{CH}_2]_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{COOH}$.
Aethylester: 2-Methylheptanon-6, Jodessigester, Ä, Mg.⁶
- 72.** *Methyloctylglükolsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_7\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCOOH}$.
Nitril: Methyloctylketon, HCN .⁹
- 73.** *α,α-Diisobutylhydracrylsäure* $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{COOH}$.
Aethylester: Diisobutylbromessigester, Trioxymethylen, Ä, Mg-Amalgam.¹⁰
- 74.** *β-Oxy-α,α-dimethylpelargonsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{CHOHC}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.
Aethylester: 40 g Oenanthol, 72 g α -Bromisobuttersäureester, frisch gegläht. gran. Zn kühlen, 8 T stehen.¹¹
- 75.** *γ-Oxy-β-isopropyl-α-isobutylbuttersäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}(\text{COOH})\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
 1. 450 g Na-Isoamylat, luftfreies CO 180 — 190° 14mal 7 Stn. A: 25 g.¹²

¹ KALISCHEW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 439 (1914).

² BUNGE: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 1781 (1912).

³ Siehe Note 13 auf S. 281.

⁴ UMNOWA: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 1398 (1912).

⁵ BLAISE, LUTTRINGER: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 651 (1905).

⁶ BOUVEAULT, BLANC: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 1208 (1904).

⁷ LEROIDE: Ann. Chim. (9), **16**, 354 (1921).

⁸ NOLLER, ADAMS: Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 1079 (1926).

⁹ MAEHLMANN: Chem. Ztrbl. **1915 II**, 1178.

¹⁰ FREYLON: Ann. Chim. (8), **20**, 79 (1910).

¹¹ BARYLOWITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **28**, 360 (1896).

¹² BEATTY: Amer. chem. Journ. **30**, 225 (1903).

2. 40 g Na-Isoamylat, 48 g Aethylformylanilin schütteln, 8 Stn. Rohr 160 bis 170°. A: sehr gut.¹

76. *β-Oxyundecan-β-carbonsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_8\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCOOH}$.

Nitril: 20 g Methylnonylketon, 5 g HCN, 10 Tr. konz. NH_3 schütteln, kühlen 12 Stn. 45 Min. 40—50°, 8 T stehen. — *Ohne NH_3 auch bei 100° keine Kondensation.*²

77. *9-Oxylaurinsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOH}[\text{CH}_2]_8\text{COOH}$.

Aethylester: Azelinaldehydsäureester, PropylMgJ, Ä.³

78. *α-Oxydiisoamyllessigsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Aethylester: 1. Oxalester, Isoamyljodid, Zn 70°.⁴

2. 2 Mol IsoamylMgJ, Ä, 1 Mol Aethoxalylchlorid. A: 40%.⁵

79. *β-Oxy-β-methyl-α,α-diisobutylbuttersäure* $(\text{CH}_3)_2\text{COHC}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2\text{COOH}$.

Aethylester: Diisobutylmalonester, CH_3MgJ , Ä.⁶

80. *α-Oxymyristinsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{11}\text{CHOHCOOH}$.

Nitril: 2 g Tridecanal, 20 ccm Ä, 6 g KCN, 20 ccm Wasser schütteln, 3 T stehen.⁷

81. *α-Oxytetradecan-α-carbonsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{12}\text{CHOHCOOH}$.

Nitril: Myristinaldehyd, Ä, KCN, Wasser schütteln.⁸

82. *11-Oxypentadecansäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_9\text{CHOH}[\text{CH}_2]_9\text{COOH}$.

Methylester: 50 g 10-Aldehydodecansäuremethylester, 500 ccm Ä, 1 Äquivalent ButylMgBr, Ä in N_2 .⁹

83. *α-Oxypalmitinsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{13}\text{CHOHCOOH}$.

Nitril: Pentadecanal, Ä, KCN, Wasser schütteln.⁸

84. *α-Oxymargarinsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{14}\text{CHOHCOOH}$.

Nitril: 3 g Palmitinaldehyd, 30 ccm Ä, 6 g KCN, 20 ccm Wasser schütteln, 48 Stn. stehen.⁸

85. *11-Oxyhexadecanecarbonsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{14}\text{CHOH}[\text{CH}_2]_9\text{COOH}$.

Methylester: 50 g 10-Aldehydodecansäuremethylester, 500 ccm Ä, 1 Äquivalent AmylMgBr, Ä in N_2 . A: 33%.⁹

86. *α-Oxystearinsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{15}\text{CHOCOOH}$.

Nitril: 2 g Margarinaldehyd, 9 ccm HCN, Ä, 3 Tr. *Triäthylamin* 2 T stehen. A: gut.¹⁰

¹ NEF: Liebigs Ann. **318**, 151 (1901).

² CARETTE: Compt. rend. Acad. Sciences **134**, 477 (1902).

³ ASANO: Journ. pharmac. Soc. Japan **1927**, 76.

⁴ FRANKLAND, DUPPA: Liebigs Ann. **142**, 3 (1867).

⁵ GRIGNARD Compt. rend. Acad. Sciences, **136**, 1201 (1903).

⁶ Siehe Note 10 auf S. 282.

⁷ Siehe Note 7 auf S. 282.

⁸ LE SUEUR: Journ. chem. Soc. London **87**, 1893, 1904 (1905).

⁹ DAVIES, ADAMS: Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 1752 (1928).

¹⁰ LE SUEUR: Journ. chem. Soc. London **85**, 834 (1904).

II. Ungesättigte Oxysäuren.

Die Ester der ungesättigten β -Oxysäuren werden nach der

Methode von REFORMATSKI

dargestellt. Man benutzt aktiviertes oder schon einmal benutztes Zink, oder Zn-Cu oder Mg.

β -Propenylhydracrylsäureester: Crotonaldehyd, Bromessigester, Zink (3).

β -Oxy- α -methyl- γ -aethylidenbuttersäureester: Crotonaldehyd, α -Brompropionsäureester, Zink (4).

3-Oxy-3-methylhexen-4-säureester: Aethylidenäceton, Bromessigester, Zink (5).

β -Oxy- α - α -dimethyl- β -vinylpropionsäureester: Acrolein, α -Bromisobuttersäureester, Zn, Zn-Cu (8).

β -Oxy- α -aethyl- γ -aethylidenbuttersäureester: Crotonaldehyd, α -Brombuttersäureester, Zink (9).

β -Oxy- β -methyl- δ -vinylvaleriansäureester: Allylaceton, Bromessigester, Zink (10).

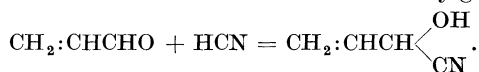
β -Oxy- α - α -dimethyl- γ -aethylidenbuttersäureester: Crotonaldehyd, α -Bromisobuttersäureester, Zink (11).

β -Oxy- α - β -dihydrogeraniumsäureester: 2-Methylhepten-2-on-6, Bromessigester, Zink (12).

β -Oxy- α - β -dihydroisogeraniumsäureester: 2-Methylhepten-4-on-6, Bromessigester, Zink (13).

β -Oxydihydro- α -methylgeraniumsäureester: 2-Methylhepten-2-on-6, α -Brom-(Chlor)propionsäureester, Zink oder Magnesium (14).

Die Nitrile der ungesättigten α -Oxysäuren werden mittels der Cyanhydrinreaktion erhalten, falls die Blausäure nur an die Carbonylgruppe addiert wird:



Lagert sich der Cyanwasserstoff auch an die Doppelbindung, so entstehen Oxydinitrile,¹ reagiert nur die Doppelbindung, so erhält man Ketonsäurenitrile.²

Auch hier ist es notwendig, nach dem Verfahren von ULTÉE kleine Zusätze von NaOH oder KCN (1–2%) zu machen.

Vinylglykolsäurenitril: Acrolein, KCN, Eg;³ 2-Bromvinylglykolsäurenitril: α -Bromacrolein, HCN, KCN (1).⁴

Propenylglykolsäurenitril: Crotonaldehyd, HCN, NaOH; Brompropenylglykolsäurenitril: α -Bromcrotonaldehyd, HCN, KCN (2).

α -Methyl- β -allylmilchsäurenitril: Allylaceton, KCN, HCl (6).

α -Oxy- β -propylidenbuttersäurenitril: α -Methyl- β -aethylacrolein, HCN (7).

Oxysäuren mit dreifacher Bindung

werden nach GRIGNARD durch Carbonatisieren erhalten.

Oxymethylpropionsäure: Propargylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. Einleiten von CO_2 (15).

α -Oxypropylpropionsäure: Aethylacetylenearbinol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä + CO_2 (16).

¹ BLAISE, MAIRE: Compt. rend. Acad. Sciences 142, 215 (1906). — MAIRE: Bull. Soc. chim. France (4), 3, 284 (1908).

² LAPWORTH: Journ. chem. Soc. London 83, 999 (1903); 85, 1214 (1904). — KNOEVENAGEL, SCHLÜCHTERER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 4070 (1904).

³ Kleine Eisstückchen zur Einleitung der Reaktion.

⁴ Ohne eine Spur KCN keine Reaktion.

Oxyheptadiin-1.5-carbonsäure-1-aether: 7-Methoxyheptadiin-1.5, C_2H_5MgBr , Ä + CO_2 (21).

Oxycarbonsäuren mit mehrfachen Doppelbindungen.

Ester. *Diallyloxalester*: Oxalester, Allyljodid, Zink (17).

γ-Oxy-γ-γ-diallylbuttersäureester: Bernsteinsäureester, Allyljodid, Zink (18).

γ-Oxy-α.β-diaethyl-γ-γ-diallylbuttersäureester: α-Brombuttersäureester, Allyljodid, Zink (19).

α-Methoxycitrylidenessigester: Citral, Chloressigester, Na-Methylat (20).

Beschreibung der Synthesen.

1. Vinylglykolsäure $CH_2:CHCHOHCOOH$.

Nitril: 60 g Acrolein, 440 ccm Ä, 100 g KCN + allm. 90 g Eg, evtl. Reakt. d. kl. Eisstückchen einl. A: 70%.¹

2-Bromnitril: α-Bromacrolein, HCN, etwas KCN (*ohne KCN keine Reaktion*), kühlen.²

2. Propenylglykolsäure $CH_3CH:CHCHOHCOOH$.

Nitril: 35 g Crotonaldehyd, 18 g HCN, 4 Tr. NaOH $\frac{1}{2}$ St. stehen. A: 46 g.³

Bromnitril: α-Bromcrotonaldehyd, HCN + 1—2% KCN, kühlen. (*Ohne KCN auch bei 100° keine Reaktion.*)⁴

3. β-Propenylhydracrylsäure $CH_3CH:CHCHOHCH_2COOH$.

Aethylester: 240 g Crotonaldehyd, 550 g Bromessigester E.K., schütteln, + in 18 Stn. 450 g Zink (*mit verd. HCl akt.*), 12 Stn. E.K., 2 T stehen. A: 170 g.⁵

4. β-Oxy-α-methyl-γ-aethylidenbuttersäure $CH_3CH:CHCHOHCH(CH_3)COOH$.

Aethylester: Crotonaldehyd, α-Brompropionsäureester, Zink, E.K.⁶

5. 3-Oxy-3-methylhexen-4-säure.

Methylester: 42 g Aethylidenaceton, 76 g Bromessigsäuremethylester, 150 ccm Bzl, 33 g Zink. Nach Reaktion 15 Min. kochen. A: 55%.⁷

6. α-Methyl-β-allylmilchsäure $CH_2:CHCH_2CH_2C(CH_3)OHCOOH$.

Nitril: Allylaceton, A, etwas üb. KCN, kühlen. Ber. Menge HCl zutr. 2 T stehen.⁸

7. α-Oxy-β-propylidenbuttersäure $CH_3CH_2CH:C(CH_3)CHOHCOOH$.

Nitril: 1 Vol. α-Methyl-β-aethylacrolein, 1 Vol. HCN 50 Stn. 45°. ⁹

8. β-Oxy-α.α-dimethyl-β-vinylpropionsäure $CH_2:CHCHOHC(CH_3)_2COOH$.

Aethylester: 100 g Zn, etwas Zn-Cu oder schon benutztes Zn, 50 g Bzl, 25—30 g α-Bromisobuttersäureester zum Sieden, + 10 g Acrolein 15 Min. Wb. A: 40%.¹⁰

9. β-Oxy-α-aethyl-γ-aethylidenbuttersäure $CH_3CH:CHCHOHCH(C_2H_5)COOH$.

Aethylester: Crotonaldehyd, α-Brombuttersäureester, Zink.⁶

¹ LOBRY DE BRUYN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 4, 223 (1885). — VAN DER SLEEN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 21, 211 (1902).

² LESPIEAU: Compt. rend. Acad. Sciences 153, 952 (1911).

³ MOUREU, MURAT, TAMBIER: Bull. Soc. chim. France (4), 29, 29 (1921).

⁴ VIGNIER: Compt. rend. Acad. Sciences 150, 1432 (1910).

⁵ ZEMPLÉN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 687 (1923).

⁶ JAWORSKI, REFORMATSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. 35, 3638 (1902).

⁷ KUHN, HOFFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 655 (1932).

⁸ FITTIG, DE HAVEN-BOYD: Liebigs Ann. 303, 173 (1898).

⁹ JOHANNY: Monatsh. Chem. 11, 401 (1890).

¹⁰ BIAISE, COURTOT: Bull. Soc. chim. France (3), 35, 363 (1906).

10. *β-Oxy-β-methyl-δ-vinylvaleriansäure* $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{COOH}$.
Aethylester: Allylacetone, Bromessigester, Zink Wb. A: 65%.¹

11. *β-Oxy-α,α-dimethyl-γ-aethylidenbuttersäure* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CHCHOHC}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{COOH}$.

Aethylester: Crotonaldehyd, α-Bromisobuttersäureester, Zink.²

12. *β-Oxy-α,β-dihydrogeraniumsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\cdot\text{COOH}$.

Aethylester: 42 g 2-Methylhepten-2-on-6, 55,7 g Bromessigester, allm. 21,8 g Zn 3 Stn. Wb. A: gut.³

13. *β-Oxy-α,β-dihydroisogeraniumsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}:\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\cdot\text{COOH}$.

Aethylester: 31,5 g 2-Methylhepten-4-on-6, 41,75 g Bromessigester, 16,25 g Zink Wb. A: 50%.⁴

14. *β-Oxydihydro-α-methylgeraniumsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Aethylester: 2-Methylhepten-2-on-6, α-Brom(Chlor)propionsäureester, Zn oder Mg.⁵

15. *Oxymethylpropionsäure* $\text{HOCH}_2\text{C}:\text{CCOOH}$.

2 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä + 1 Mol Propargylalkohol bis Ende der Aethanentw. stehen. CO_2 einl.⁶

16. *α-Oxypropylpropionsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHC}:\text{COOH}$.

Aethylacetylenearbinol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, CO_2 einl.⁷

17. *Diallyloxalsäure* $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{COH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.

Aethylester: Oxalester, Zn, Allyljodid kochen. A: 43%.⁸

18. *γ-Oxy-γ,γ-diallylbuttersäure* $(\text{CH}_2:\text{CHCH}_2)_2\text{COHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Aethylester: 100 g Bernsteinsäureester, 400 g Allyljodid, etwas Ä, Zink 0°. Dann 7 T stehen.⁹

19. *γ-Oxy-α,β-diaethyl-γ,γ-diallylbuttersäure* $(\text{CH}_2:\text{CHCH}_2)_2\text{COHCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$.

Aethylester: 200 g α-Brombuttersäureester, 533 g Allyljodid, 2 Vol. Ä, Zink 10 Mon. stehen. A: 52 g.¹⁰

20. *α-Oxycitrylidenessigsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHCH}:\text{C}\cdot\text{OH}(\text{COOH})$.

Methoxymethylester: Citral, Chloressigsäuremethylester, Na-Methylat.¹¹

21. *Oxyheptadiin-1.5-carbonsäure-1* $\text{HOCH}_2\text{C}:\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}:\text{CCOOH}$.

Methylether: 7-Methoxyheptadiin-1.5, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä + CO_2 .¹²

¹ BRAUN, STECHELE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 1476 (1900).

² Siehe Note 6 auf S. 285.

³ BARBIER, BOUVEAULT: Compt. rend. Acad. Sciences **122**, 394 (1896). — TIEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 825 (1898).

⁴ TIEMANN, TIGGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 563 (1900).

⁵ TIFENEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **146**, 1155 (1908).

⁶ LESPIEAU, VIGNIER: Compt. rend. Acad. Sciences **146**, 295 (1908).

⁷ LESPIEAU: Ann. Chim. (8), **27**, 184 (1912).

⁸ SCHATZKI: Journ. prakt. Chem. (2), **34**, 485 (1886).

⁹ KASANAKI: Journ. prakt. Chem. (2), **71**, 249 (1905).

¹⁰ REFORMATSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 4096 (1908).

¹¹ D. R. P. 178 298 (1906).

¹² LESPIEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 1440 (1913).

III. Dioxysäuren.

- Nitrile. *β,γ-Dioxybuttersäurenitril*: Glycerinmonochlorhydrin, KCN (1).
α,γ-Dioxyvaleriansäurenitril: Aldol, KCN, HCl (2).
β-Methyl-α-ethylglycerinsäurenitril: Pentanol-2-on-3, HCN (3).
1.3-Dioxy-2.2-dimethylpropancarbonsäure-1-nitril: *β*-Oxy-*α,α*-dimethylpropionaldehyd, HCN (4).
α,γ-Dioxy-β,β,δ-trimethylcapronsäurenitril: Isobutyraldehyd, KCN (5).
 Aethoxynitril. *β,γ-Dioxybuttersäure-γ-aethoxynitril*: Epiaethylin, HCN (1).

IV. Trioxysäuren.

- Nitril. *α,β,β'-Trioxyisobuttersäurenitril*: Glycerose, HCN (6).

Beschreibung der Synthesen.

- β,γ-Dioxybuttersäure* HOCH₂CHOHCH₂COOH.
Nitril: Glycerinmonochlorhydrin, 2 Vol. Wasser 100° + allm. KCN.¹
γ-Aethoxynitril: Epiaethylin, HCN.²
- α,γ-Dioxyvaleriansäure* CH₃CHOHCH₂CHOHCOOH.
Nitril: Aldol, 2 Vol Ä —10° + KCN + konz. HCl, rühren.³
- β-Methyl-α-ethylglycerinsäure* CH₃CHOHC(C₂H₅)OHCOOH.
Nitril: Pentanol-2-on-3, HCN.⁴
- 1.3-Dioxy-2.2-dimethylpropancarbonsäure-1* HOCH₂C(CH₃)₂CHOHCOOH.
Nitril: 15 g *β*-Oxy-*α,α*-dimethylpropionaldehyd, 200 cem Ä, 20 g HCN 4 Stn. stehen. A: 50 g.⁵
- α,γ-Dioxy-β,β,δ-trimethylcapronsäure* (CH₃)₂CHCHOHC(CH₃)₂CHOH·COOH.
Nitril: 20 g Isobutyraldehyd, 30 g 50proz. Methanol 0° + 8 g KCN, 16 g Wasser 1 St. stehen. A: 13 g.⁶
- α,β,β'-Trioxyisobuttersäure* (HOCH₂)₂COHCOOH.
Nitril: 30 g wäss. HCN, 250 g wäss. Glycerose 50°, dann 24 Stn. 60°. A: 100 g Ca-Salz.⁷

V. Oxydicarbonsäuren.

A. Oxymalonsäuregruppe (Tartronsäuren).

Die Aetherester dieser Säuren werden erhalten: 1. Aus Na-Malonester und Halogenaether.

- β-Isoäpfelsäureaetherester*: Na-Malonester, Chlordimethylaether (4).
β-Oxyethylmalonsäureaetherester: Na-Malonester, Joddiaethylaether (8).
γ-Oxypropylmalonaetherester: Na-Malonester, Chlor(brom)methyl(aethyl)-propylaether (10).

¹ CARRÉ: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 834 (1908).

² LESPIEAU: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 467 (1905).

³ FITIG, LEPÈRE: Liebigs Ann. **334**, 85 (1904).

⁴ GAUTIER: Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 1102 (1911).

⁵ GLASER: Monatsh. Chem. **25**, 47 (1904). — KOHN, NEUSTÄTTER: Monatsh. Chem. **39**, 295 (1918).

⁶ CLAISEN: Liebigs Ann. **306**, 328 (1899).

⁷ E. FISCHER, TAFEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 106 (1889).

2. Durch Alkylierung.

 α -Isoäpfelsäureaetherester: Na-Aethoxymalonester, CH_3J (3). β -Isoäpfelsäureaetherester: Na-Malonester, Methylenjodid (4).Aethyl- β -oxyaethylmalonaetherester: Na- β -Aethoxyaethylmalonester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (23).

Ähnlich entstehen aus alkylierten Malonestern:

Diester. Oxymethylisopropylmalonester: Na-Isopropylmalonester, Chlordimethylaether (22).

Aethyl- γ -oxypropylmalonester: Na-Aethylmalonester, Methyl- γ -chlorpropyl-aether (24).

Mononitrile. Tartronsäurenitril: Glyoxylsäure, KCN (1).

Isoäpfelsäurenitril: Brenztraubensäure, KCN (2).

Tert. Butyltartronsäurenitril(ester): Trimethylbrenztraubensäureester, nasc. HCN oder HCN, Trimethylamin (19).

Dinitrile: 1. Aus Säurechloriden(bromiden) mit Silbercyanid.

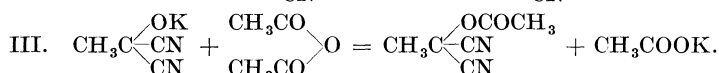
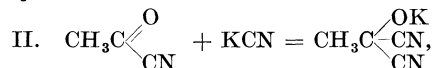
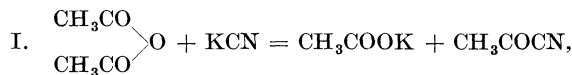
Aethyltartronsäuredinitril: Propionylchlorid(bromid), AgCN (7).

Propyltartronsäuredinitril: Butyrylchlorid, AgCN (9).

Isopropyltartronsäuredinitril: Isobutyrylchlorid, AgCN (13).

2. Aus Säureanhydriden und Kaliumcyanid.¹

Die Reaktion führt in drei Phasen zur Bildung „dimolekularer Säurenitrile“:

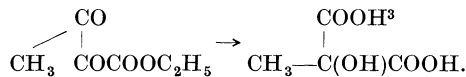
 α -Isoäpfelsäuredinitril: Acetanhydrid, KCN, HCl (3).

Aethyltartronsäuredinitril: Propionsäureanhydrid, KCN (7).

Propyltartronsäuredinitril: Buttersäureanhydrid, KCN (9).

Isopropyltartronsäuredinitril: Isobuttersäureanhydrid, KCN (13).

Isobutyltartronsäuredinitril: Isovaleriansäureanhydrid, KCN (18).

Durch eine der Benzilsäureumlagerung² analoge Umgruppierung des Kohlenstoffskeletts entsteht Methyltartronsäure bei der Einwirkung kalter Natronlauge auf Diketobuttersäureester:

B. Oxybernsteinsäurereihe.

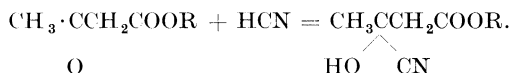
Ester. β - β -Dimethyläpfelsäureester: Oxalester, Bromisobuttersäureester, Zink (11). α -Methyl- β -aethyläpfelsäureester: Brenztraubensäureester, α -Brombuttersäureester Zn (16).¹ BRUNNER: Monatsh. Chem. 13, 834 (1892); 14, 120 (1893); 15, 773 (1894). — NEF: Liebigs Ann. 287, 348 (1895). — BARDEFF: Monatsh. Chem. 33, 868 (1912).² S. 1221.³ DENIS: Amer. chem. Journ. 38, 589 (1907).

α-Oxy-α-isopropylbernsteinsäureester: *β,β*-Dimethylglycidsäureester, Bromessigester, Zn (20).

3-Oxy-2,3,5-trimethylhexandicarbonsäure-1,2-ester: Acetylbrenzweinsäureester, IsobutylMgBr, Ä (32).

Dinitrilester. *Äpfelsäuredinitrilester*: *α,β*-Dichlorpropionsäureester, KCN (2).

Nitrilester entstehen durch Anlagerung von Blausäure an (Alkyl)Acetessigester:



Citramalsäurenitrilester: Acetessigester, nasc. HCN oder mit HCN, KCN, HCl-Triaethylamin oder aus Acetessigester-Bisulfit, KCN (6).

α,β-Dimethyläpfelsäurenitrilester: Methylacetessigester, nasc. HCN (12).

α-Methyl-β-äthyläpfelsäurenitrilester: Äthylacetessigester, nasc. HCN (16).

Trimethyläpfelsäurenitrilester: Dimethylacetessigester, nasc. HCN (21).

α-Methyl-β-isoamyläpfelsäurenitrilester: Isoamylacetessigester, nasc. HCN (30).

C. Disjunkte Oxydicarbonsäuren.

Ester. *β-Oxy-α,α'-dimethylglutarsäureester*: Brompropionsäureester, Ameisensäureester, Zn-Cu¹ (17).

β-Oxy-α,α,β-trimethylglutarsäureester: Acetessigester, *α*-Bromisobuttersäureester, Zink oder Dimethylacetessigester, Bromessigester, Benzol,² Zink (25).

β-Oxy-α,α,α',α'-tetramethylglutarsäureester: *α*-Bromisobuttersäureester mit Orthoameisensäureester, Magnesium oder mit Trioxymethylen, Benzol,³ Zink (27).

γ-Oxy-γ-äthylpimelinsäureester: *β*-Jodpropionsäureester, Ä, Magnesium (28).

β-Oxy-α,α,β,α',α'-pentamethylglutarsäureester: *α*-Bromisobuttersäureester, Acetanhydrid, Ä, Zink (29).

Dinitrile. *β-Oxyglutarsäuredinitril*: *α*-Dichlorhydrin, KCN (5).

α-Oxy-α-methyladipinsäuredinitril: *δ*-Ketocapronsäure, HCN (14).

α'-Oxy-α,α,α'-trimethylglutarsäuredinitril: Mesityloxyd, nasc. HCN, KCN (26).

Nitrilester. *α-Oxy-α,β-dimethylglutarsäurenitrilester*: Methylävalinsäureester, nasc. HCN (15).

Mononitrile. *α-Oxy-α-methyl-α'-isobutylglutarsäurenitril*: *α*-Isobutylävalinsäure, nasc. HCN (31).

α-Oxy-α-octylsebacinsäurenitril: 8-Oxohehexadecancarbonsäure, CHCl₃, HCN (33).

12-Oxyeikosandicarbonsäure-1,12-nitril: 12-Oxeikosancarbonsäure-1, HCN (34).

¹ Die Ausbeute mit Zn-Cu ist über doppelt so groß (88,6%) als mit Zink (41,4%).

² Ohne Benzol ist die Ausbeute nur halb so groß.

³ Das Benzol muß ganz rein sein.

VI. Ungesättigte Oxydicarbonsäuren.

Aetherester. *Oxymethylenmalonsäureaetherester*: Malonester, Orthoameisensäureester, Acetanhydrid, Zink (35):



Aethernitril. *Oxymethylenmalonsäureaethernitril*: Malonitril, Orthoameisensäureester, Acetanhydrid (35).

VII. Tetraoxycarbonsäuren.

2.2-Dimethylolbutandiol-1.3-säure-4: Brenztraubensäure, Formalin, Kalkmilch (36).

Beschreibung der Synthesen.

1. *Tartronsäure* $\text{HOCH}(\text{COOH})_2$.

Nitril: Glyoxylsäure auf etwas üb. KCN tropfen, rühren.¹

2. *Äpfelsäure* $\text{HOOCCHOHCH}_2\text{COOH}$.

Dinitrilester: α,β -Dichlorpropionsäureester, verd. A, KCN.²

3. α -*Isoäpfelsäure* $\text{HOC}(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$.

Aethylaetherester: Aethoxymalonester, CH_3J , ber. Menge Na-Aethylat, A.³

Mononitril: 9 g KCN, 40 ccm 96proz. A kochen + allm. 1 Mol Brenztraubensäure, wenig A.⁴

Aethylesternitril: Brenztraubensäureester, HCN, 1—2 Tr. konz. KOH, K_2CO_3 oder KCN 0°. A: 94%.

α -*Acetoxydinitril*: 1. 32 g KCN, 200 g Bzl, 50 g Acetanhydrid 5 Stn. kochen⁶ oder 16 ccm Acetanhydrid, 74 ccm $\text{Ä} 0^\circ$ + allm. 10 g KCN. HCl einleiten. 24 Stn. stehen 0°. A: 32%.⁷

2. Acetylcyanid, Na.⁸

4. β -*Isoäpfelsäure* $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Diaethylester: Aethyltrioxymethylenchlorid, Na-Malonester 4 T in der Kälte, dann Wb.⁹

Aethylaetherester: Methylenjodid, 50 g Malonester, Na-Aethylat, A 12 Stn. kochen. A: 17 g.¹⁰

Methylaetheraethylester: Na-Malonester, Chlordimethylaether, Ä kühlen, schütteln, 2 Stn. stehen.¹¹

5. β -*Oxyglutarsäure* $\text{HOOCCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{COOH}$.

Dinitril: α -Dichlorhydrin, KCN, verd. A.¹²

6. *Citramalsäure* $\text{HOOC}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{COOH}$.

Aethylesternitril: 25 g KCN, 50 g Acetessigester, 150 g $\text{Ä} 0^\circ$ + allm. bei 10° ges. HCl schütteln, kühlen, 8 T stehen, + 1 Mol HCN, 8 T stehen. A: sehr gut.¹³ Oder

¹ BÖTTINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 729 (1881).

² WERIGO, TANATAR: Liebigs Ann. **174**, 368 (1874).

³ WISLICENUS, MÜNZESHEIMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 554 (1898).

⁴ POMEREHNE: Arch. Pharmaz. **237**, 164 (1899).

⁵ ULTÉE: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **28**, 7 (1909).

⁶ NEF: Liebigs Ann. **287**, 348 (1895).

⁷ BRUNNER: Monatsh. Chem. **13**, 835 (1892).

⁸ HÜBNER: Liebigs Ann. **124**, 315 (1862). ⁹ COOPS: Chem. Weekbl. **1**, 535 (1904).

¹⁰ TANATAR: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **22**, 40 (1890).

¹¹ SIMONSEN: Journ. chem. Soc. London **93**, 1780 (1908).

¹² MORGENSTERN, ZERNER: Monatsh. Chem. **31**, 778 (1910).

¹³ MARCKWALD, AXELROD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32** 713 (1899).

Acetessigester, HCN + etwas KCN 0°. A: 94%.¹ Oder Acetessigester-*Bisulfit* + langsam ges. KCN. A: 97%.² Oder Acetessigester, HCN-Gas + einige Tropfen *Triäthylamin*.³

7. *Äthyltartronsäure* $\text{HOC}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{COOH})_2$.

Dinitril: 1. Propionylchlorid (bromid), Ä, AgCN 20°.⁴

2. 20 g Propionsäureanhydrid, 100 ccm Ä 0° + 10 g KCN 3 T schütteln, + 50 ccm Ä + langs. HCl-Strom 0°, 1 St. stehen. A: 45%.⁵

8. *β-Oxyäthylmalonsäure* $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Äthylätherester: 2 Mol Malonester, 1 Mol Na-Äthylat, 1 Mol *β*-Joddiaethyläther.⁶

9. *Propyltartronsäure* $\text{HOC}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$.

Dinitril: 1. 16 g Butyrylchlorid, 20 g AgCN Rohr Wb.⁷

2. 20 g Buttersäureanhydrid, 9 g KCN kühlen, schütteln, 24 Stn. stehen. A: 50%.⁸

10. *γ-Oxypropylmalonsäure* $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Äthylätherester: 48 g Malonester, 6,9 g Na, A + 50 g Äthylbrompropyläther 3 Stn. Wb. A: 25 g.⁹

Methylätherester: Chlormethoxypropan, Na-Malonester, A 4 Stn. kochen. A: sehr gut.¹⁰

11. *β,β-Dimethyläpfelsäure* $\text{HOOCCHOHC}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.

Diaethylester: Bromisobuttersäureester, Oxalester, 2½ Mol Zink (*schwach amalg.*) 24 Stn. 60—65° schütteln. A: 40%.¹¹

12. *α,β-Dimethyläpfelsäure* $\text{HOOC}(\text{CH}_3)\text{OHCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Nitrilester: 70 g Methylacetessigester, 210 g Ä, 80 g KCN 0° + HCl 14 T stehen. A: üb. 50 g.¹²

13. *Isopropyltartronsäure* $\text{HOC}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2](\text{COOH})_2$.

Dinitril: 1. Isobutyrylchlorid, AgCN.⁷

2. 20 g Isobuttersäureanhydrid, 9 g KCN kühlen, schütteln, 24 Stn. stehen.⁸

14. *α-Oxy-α-methyladipinsäure* $\text{CH}_3\text{COH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Dinitril: *δ*-Ketocaprinsäure, HCN.¹³

15. *α-Oxy-α,β-dimethylglutarsäure* $\text{HOCC}(\text{CH}_3)\text{OHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$.

Äthylesternitril: 20 g *β*-Methylävalinsäureester, 8,5 g KCN 0°. 24 ccm HCl eintr. 24 Stn. schütteln. A: 14 g.¹⁴

16. *α-Methyl-β-äthyläpfelsäure* $\text{HOCC}(\text{CH}_3)\text{OHCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$.

Äthylesternitril: Äthylacetessigester, Ä, KCN, HCl. Längere Zeit stehen.¹²

Diaethylester: 24 g Brenztraubensäureester, 42 g *α*-Brombuttersäureester, kühlen, + Zn 18 T stehen. A: üb. 18,5%.¹⁵

¹ ULTÉE: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **28**, 21 (1909).

² BUCHERER, GROLÉE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1227 (1906).

³ BOUVEAULT, LEVALLOIS: Ann. Chim. (8), **21**, 422 (1910).

⁴ LOBRY DE BRUYN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **3**, 390 (1884).

⁵ BARDROFF: Monatsh. Chem. **33**, 868 (1912). ⁶ D. R. P. 285636 (1915).

⁷ MORITZ: Journ. chem. Soc. London **39**, 13, 16 (1881).

⁸ BRUNNER: Monatsh. Chem. **15**, 748 (1894).

⁹ NOYES: Amer. chem. Journ. **19**, 778 (1897).

¹⁰ GRANGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1059 (1897).

¹¹ RASSOW, BAUER: Journ. prakt. Chem. (2), **80**, 92 (1909).

¹² MICHAEL: Journ. prakt. Chem. (2), **46**, 298 (1892).

¹³ FECHTER, LANGGUTH: Liebigs Ann. **313**, 374 (1900).

¹⁴ MONTEMARTINI: Gazz. chim. Ital. **26 II**, 280 (1896).

¹⁵ SHIDANOWITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **39**, 1411 (1908).

17. β -Oxy- α . α' -dimethylglutarsäure $\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{CHOHCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.
Diaethylester: 100 g Brompropionsäureester, 25 g Ameisensäureester, kühlen, allm. a. *Zn-Cu*. A: 88,6%. Mit *Zn* A: 41,4%.¹
18. *Isobutyltartronsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COH}(\text{COOH})_2$.
Dinitril: 20 ccm Isovaleriansäureanhydrid, 9 g KCN, kühlen, 24 Stn. stehen.²
19. *Tert. Butyltartronsäure* $(\text{CH}_3)_3\text{CCOH}(\text{COOH})_2$.
Aethylesternitril: 31,5 g Trimethylbrenztraubensäureester, 14 g KCN, 0° schütteln, 18 g HCl 1,118 eintr. A: 75%.³ Oder mit HCN, einigen Tropfen *Trimethylamin*.⁴
20. α -Oxy- α -isopropylbernsteinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.
Diaethylester: β . β -Dimethylglycidsäureester, Bromessigester, *Bzl*, *Zn* kochen. A: 70%.⁵
21. *Trimethyläpfelsäure* $\text{HOOC}(\text{CH}_3)\text{OHC}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.
Nitrilester: 18 g Dimethylacetessigester, 40 g Ä, 9,2 g KCN 0° schütteln, + 11,4 ccm 37proz. HCl 7 T stehen, 1 T Wb. A: 13,6 g.⁶
22. *Oxymethylisopropylmalonsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{COOH})_2$.
Aethylester: Na-Isopropylmalonester, Chlordimethylether, 2 Vol. Ä, E. K. 2 Stn., 15 Min. Wb. A: gut.⁷
23. *Aethyl- β -oxyaethylmalonsäure* $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{COOH})_2$.
Aethylaetherester: β -Aethoxyaethylmalonester, Na-Aethylat, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, A 24 Stn. stehen.⁸
24. *Aethyl- γ -oxypropylmalonsäure* $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{COOH})_2$.
Dimethylester: 18,8 g Aethylmalonester, 10,8 g Methyl- γ -chlorpropylaether + 2,3 g Na, 30 g Methanol 1 $\frac{1}{2}$ Stn. kochen.⁹
25. β -Oxy- α . α . β -trimethylglutarsäure $\text{HOOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{COOH}$.
Diaethylester: 1. 58 g Acetessigester, 84 g α -Bromisobuttersäureester Wb. + allm. *Zink*. A: 10%.¹⁰
 2. 50 g Dimethylacetessigester, 50 g Bromessigester, *Bzl*, *Zink*, 12 Stn. Wb. A: 50%.¹¹ Ohne *Bzl* A: 25%.^{10, 11}
26. α' -Oxy- α . α . α' -trimethylglutarsäure $\text{HOOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCOOH}$.
Dinitril: 3,9 g Mesityloxyd in 25 ccm A + 5 g KCN, 15 g Wasser 15 Min. Wb., abkühlen, + *Eg*, kühlen, durch die Kapillare auf den Boden des Gefäßes verd. HCl tr., kühlen. Muß schwach alkalisch bleiben, da Anwesenheit von KCN erforderlich. 1 St. stehen, ansäuern.¹²

¹ REFORMATSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 3263 (1895). — Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **30**, 453 (1898). ² PLATTNER: Monatsh. Chem. **36**, 902 (1915).

³ CARLINFANTI: Gazz. chim. Ital. **29** I, 273 (1899).

⁴ RICHARD: Ann. Chim. (8), **21**, 374 (1910).

⁵ DARZENS, SEJOURNÉ: Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 1107 (1911).

⁶ KOMPPA, BERGROTH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 1620 (1896).

⁷ SIMONSEN: Journ. chem. Soc. London **93**, 1787 (1908).

⁸ D. R. P. 285 636 (1915).

⁹ CROSSLEY, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **65**, 992 (1894).

¹⁰ PERKIN, THORPE: Journ. chem. Soc. London **71**, 1178, 1192 (1897).

¹¹ BLAISE: Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 1025 (1903).

¹² LAPWORTH: Journ. chem. Soc. London **85**, 1223 (1904).

27. β -Oxy- α . α . α' . α' -tetramethylglutarsäure $\text{HOCC}(\text{CH}_3)_2\text{CHOHC}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{COOH}$.

Diaethylester: 1. Orthoameisensäureester, α -Bromisobuttersäureester, *Mg*. A: gering.¹

2. 14 g Trioxymethylen, 120 g reines Bzl, 35 Zn (schon benutztes oder mit dem Ester angeätztes zusetzen) + 40 g α -Bromisobuttersäureester anwärmen, + allm. 40 g Ester, $\frac{1}{2}$ St. Wb. A: 60%.²

28. γ -Oxy- γ -aethylpimelinsäure $\text{HOCCCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Diaethylester: β -Jodpropionsäureester, Ä , *Mg*.³

29. β -Oxy- α . α . β . α' . α' -pentamethylglutarsäure $\text{HOCC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHC}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.

Diaethylester: α -Bromisobuttersäureester, Acetanhydrid, Ä , Zn.⁴

30. α -Methyl- β -isoamyläpfelsäure $\text{HOCC}(\text{CH}_3)\text{OHCH}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$.

Aethylesternitril: 50 g Isoamylacetessigester, 50 g Ä , 25 g KCN schütteln. Bei unter -10° 40 ccm konz. HCl eintr. 24 Stn. stehen.⁵

31. α -Oxy- α -methyl- α' -isobutylglutarsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCOOH}$.

Mononitril: α -Isobutyläpvulinsäure, KCN, HCl.⁶

32. 3-Oxy-2.3.5-trimethylhexandicarbonsäure-1.2 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{OHC}(\text{CH}_3)(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.

Dimethylester: Acetylbreznweinsäureester, IsobutylMgBr, viel Ä schütteln.⁷

33. α -Oxy- α -octylsebacinsäure $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_7\text{C}(\text{COOH})\text{OH}[\text{CH}_2]_7\text{COOH}$.

13 g 9.10-Diketostearinsäure, 65 g feuchtes KOH 5 Min. 160° . A: 1,6 g⁸

Mononitril: 10 g 8-Oxohexadecancarbonsäure, 50 ccm CHCl_3 , 10 g HCN, 6 Tr. *Triäthylamin* 14 T stehen. A: 7,5 g.⁹

34. 12-Oxyeikosandicarbonsäure-1.12 $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_7\text{C}(\text{COOH})\text{OH}[\text{CH}_2]_{11}\text{COOH}$.

Mononitril: 12-Oxoeikosancarbonsäure-1, HCN mehrere Wochen stehen.⁹

35. Oxymethylenmalonsäure $\text{HOCH}:\text{C}(\text{COOH})_2$.

Aethoxydiaethylester: 100 g Malonester, 93 g Orthoameisensäureester, 128 g Acetanhydrid, 7 g ZnCl_2 1, St. kochen, bis 110° abdest. 2 Stn. $120-130^\circ$. A: 62 g.¹⁰

Aethyläethernitril: 20 g Malonitril, 46 g Orthoameisensäureester, 80 ccm Acetanhydrid 7 Stn. kochen, $\frac{2}{3}$ im Vakuum abdest., 24 Stn. im Vakuum über Natronkalk stehen. A: 28 g.¹¹

36. 2.2-Dimethylolbutandiol-1.3-säure-4 $(\text{HOCH}_2)_3\text{CCHOHCOOH}$.

27 g Brenztraubensäure, 90 g 40proz. Formalin, 1200 g Wasser, 70 g CaO in 250 g Wasser 20 Stn. Wb.¹²

¹ SHIDANOWITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 1292 (1910).

² BLAISE, MARCILLY: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 111, 117 (1904).

³ SALKIND: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 501 (1914).

⁴ SAITZEW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **43**, 350 (1911).

⁵ AUDEN, PERKIN, ROSE: Journ. chem. Soc. London **75**, 912 (1899).

⁶ BENTLEY, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **73**, 53 (1898).

⁷ BARBIER, LOCQUIN: Bull. Soc. chim. France (4), **9**, 720 (1911).

⁸ NICOLET, JURIST: Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 1140 (1922).

⁹ LE SUEUR, WITHERS: Journ. chem. Soc. London **105**, 2813 (1914).

¹⁰ WHEELER, JOHNS: Amer. chem. Journ. **40**, 238 (1908).

¹¹ DIELS, GÄRTNER, KAACK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 3441 (1922).

¹² HOSAEUS: Liebigs Ann. **276**, 80 (1893).

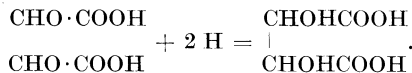
VIII. Dioxydicarbonsäuren.

A. Malonsäurereihe.

Bisoxymethylmalonsäureester: Malonester, Chlormethylaether, Petrolaether,¹ Na (2).

B. Bernsteinsäurereihe.

Traubensäure. 1. Nach Art der Pinakonbildung aus Glyoxylsäure mit Zink oder elektrolytisch:



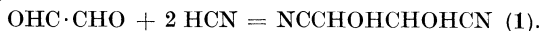
Ebenso entsteht der *Ester* bei der Reduktion von Oxalester mit Na-Amalgam, wobei Glyoxylsäureester als Zwischenprodukt anzusehen ist (1).

2. Aus Glyoxalbisulfit und Salzsäure (1).

3. Durch Einleiten von CO₂ in die wässrige Lösung von glycerinsäurem K unter Druck (1).

Mesoweinsäure. Durch Oxydation von Glycerin mit HNO₃ (1).

Mesoweinsäure- und *Traubensäurenitril* bei Anwendung der Cyanhydrinreaktion auf Glyoxal:²



Dinitrile. *2.3-Dimethylbutandiol-2.3-dinitril*: Diacetyl, HCN, K₂CO₃ (4).

Methylaethylweinsäuredinitril: Acetylpropionyl, HCN, K₂CO₃ (7). Siehe unter C.

C. Disjunkte Dioxydicarbonsäuren.

Aetherester. *1.5-Dioxypentandicarbonsäureaetherester*: Na-Malonester, Jodäthylaether (8).

Dinitrile aus Diketonen mittels der Cyanhydrinreaktion oder aus Dichlorhydrinen mit KCN.

β.β'-Dioxyadipinsäuredinitril: Erythritdichlorhydrin, KCN (3).

α.α'-Dioxy-α.α'-dimethylglutarsäuredinitril: Acetylaceton, nasc. HCN (5).

α.α'-Dioxy-α-methyl-α'-aethylglutarsäuredinitril: Propionylaceton, nasc. HCN (6).

α.α'-Dioxy-α.α'-dimethyladipinsäuredinitril: Acetylaceton, nasc. HCN (9).

α.α'-Dioxy-α.β.α'-trimethylglutarsäuredinitril: 3-Methylpentandion-2.4, nasc. HCN (10).

α.α'-Dioxy-α-methyl-α'-propylglutarsäuredinitril: Butyrylaceton, KCN, CO₂ (11).

α.α'-Dioxy-α.α'-dimethyl-β-aethylglutarsäuredinitril: Aethylacetylaceton, nasc. HCN (12).

α.α'-Dioxy-α-methyl-α'-isopropyladipinsäuredinitril: ω-Dimethylacetylaceton, nasc. HCN (13).

IX. Pentaoxycarbonsäuren.

Die *Nitrile* dieser Säuren werden nach dem Cyanhydrinverfahren aus Zuckerarten dargestellt. Man versetzt die wässrige, ziemlich konzentrierte Pentose-

¹ Besser als Aether.

² SCHÖYEN: Liebigs Ann. **132**, 168 (1864). — STRECKER: Ztschr. Chem. **1868**, 216. — STÄDEL, GAIL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 1752 (1878). — POLLAK: Monatsh. Chem. **15**, 469 (1894).

oder Hexoselösung mit der berechneten Menge Blausäure und läßt in der Kälte oder bei höchstens 40° mehrere Tage oder Wochen stehen. Zusatz geringer Mengen *Ammoniak*¹ hat sich dabei als sehr vorteilhaft erwiesen. Auch die Verwendung von *Calciumcyanid* wird empfohlen.²

Die Nitrile gehen bei der Cyanhydrinreaktion schon zum Teil in Amide oder Salze über. Auf jeden Fall lassen sie sich leicht mit Barytwasser verseifen.

Xylosecarbonsäurenitril: Xylose, HCN, NH₃. Daneben *Idonsäurenitril* (14).

Talonsäure (Ammoniumsalz): Lyxose, HCN, Wasser. Daneben *Galactonsäure* (15).

Allonsäurenitril: Ribose, HCN oder mit Ca(CN)₂ (16).

Altronsäurenitril: Ribose, HCN, NH₃ (17).

Rhamnohexonsäurenitril: Rhamnose, HCN oder mit Ba-Acetat, NaCN (18).

Fucohexonsäurenitril: Fucose, HCN, NH₃ (19).

Rhodeohexonsäurenitril: Rhodeose, HCN, NH₃ (20).

X. Oxytricarbonsäuren.

Ester. *Citronensäuretriaethylester*: Oxalessigester, Bromessigester mit Zn oder Mg (23).

3-Oxypropantricarbonsäuremethylaetherester: Na-Aethantricarbonsäure-1.2.2-ester, Chlordimethylaether (24).

3-Oxy-4-methylpentantricarbonsäure-1.3.4-triaethylester: α -Oxyglutarsäureester, α -Bromisobuttersäureester, Zink (26).

β -Oxyisobutan- α,α,α -triessigsäurediaethylester: Na-Acetessigester, Acetonchloroform (28).

Nitrile. *α -Oxy- α -carboxybernsteinsäurenitril*: Oxalessigester, nasc. HCN (21).

Dinitrile. *Citronensäure- β,β' -dinitril*: β,β' -Dichlor- α -oxyisobuttersaures Na, nasc. HCN (23).

Diesternitrile. *Oxymethantricarbonsäurediesternitril*: Mesoxalsäureester, HCN (22).

Citronensäurediesternitril: Acetondicarbonsäureester, nasc. HCN (23).

4-Oxypentantricarbonsäure-3.4-diesternitril: α -Acetylglutarsäureester, nasc. HCN (25).

γ -Oxybutantricarbonsäure-1.2.3-diesternitril: Acetbernsteinsäureester, nasc. HCN (27).

XI. Hexa- bis Octaoxycarbonsäuren.

Die *Nitrile* dieser Säuren werden analog dargestellt wie die entsprechenden Derivate der Pentaoxysäuren. An Stelle von KCN werden mit Vorteil *Ba(CN)₂*^{3, 4} und *Zinkkaliumcyanid*⁴ verwendet.

Glucoheptonsäurenitril: Dextrose, KCN, HCl, NH₃ oder mit Ba(CN)₂ oder Zn(CN)₂, KCN (29).⁵

¹ E. FISCHER, FAY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 1975 (1895). — MAYER, TOLLENS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 2436 (1907). — VOTOČEK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 474 (1910). — LEVENE, JACOBS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 3142 (1910).

² HARTLEY: Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 1248 (1934).

³ E. FISCHER: Liebigs Ann. **288**, 141 (1895).

⁴ RUPP, HÖLZLE: Arch. Pharmaz. **251**, 554 (1913); **253**, 405 (1915).

⁵ Herabsetzung der Hydroxylionenkonzentration bzw. der Hydrolyse des KCN bedingt glatteren Reaktionsverlauf.

Mannoheptonsäurenitril: Mannose, HCN, NH₃ (30).¹
Galaheptonsäurenitril: Galaktose, HCN, NH₃ oder KCN oder Ba(CN)₂ (31).
Fructoseheptonsäurenitril: Lävulose, HCN (32).
Guloheptonsäurenitril: Gulose, HCN (33).

Rhamnoheptonsäureamid: Rhamnohexose, HCN (34).
Gluc- α . α -octonsäurenitril: Glucoheptose, HCN (36).
Manno-octonsäurenitril: Mannoheptose, HCN, NH₃ (37).
Gala- α . α -octonsäurenitril: Galaheptose, HCN, NH₃ (38).
Rhamno-octonsäureamid: Rhamnoheptose, HCN (39).
Gluc- α . α . α -nononsäureamid: Gluco- α . α . α -octose, HCN (43).
Mannonononsäureamid: Mannooctose, HCN, NH₃ (44).
Gluc- α . α . α . α -decononsäureamid: Gluco- α . α . α -nonose, HCN, NH₃ (48).

XII. Dioxytricarbonsäuren.

Desoxalsäureester: Oxalester, Na-Amalgam oder besser Glyoxylsäure, Oxomalonester, Na-Amalgam (35).²

XIII. Oxytetracarbonsäuren.

δ -Oxybutan- α . α . γ . γ -tetracarbonsäure: β -Methoxymethylmalonester, Ba(OH)₂-Lösung kochen (41).

Ester. *δ -Oxybutan- α . α . γ . γ -tetracarbonsäureaetherester*: β -Methoxymalonester, Acetanhydrid, ZnCl₂ oder Na-Methylendimalonester, Chlormethylaether (41).

2-Oxy-4-methylpentantetracarbonsäureester: 2-Oxo-4-methylpentantricarbonsäure-1.1.4-ester, Chlorameisensäureester, Magnesium (42).

Diaethylesterdinitril. *β -Oxy- β -methyl- α . α' -dicarboxyglutarsäurediester-nitril*: Na-Cyanessigester, Acetylchlorid (40).

XIV. Dioxytetracarbonsäuren.

Ester. *β . β' -Dioxy- α . α' -dicarboxyadipinsäureester*: Malonester, Glyoxal, wäss. ZnCl₂ (45).

1.6-Dioxyhexantetracarbonsäuredimethylaetherester: Na-Butantetracarbonsäure-1.1.4.4-ester, Chlordimethylaether (47).

Dinitril. *β . β' -Dioxy- β . β' -dicarboxyadipinsäuredinitril*: Ketipinsäureester, nasc. HCN (46).³

XV. Oxyhexacarbonsäuren.

Ester. *Oxymethenyltrismalonester*: Na-Malonester, CCl₄, Na-Methylat, A (49).

¹ Siehe auch KILIANI: Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 493 (1922).

² Über den Mechanismus dieser Reaktion siehe Liebig's Ann. 297, 96 (1897).

³ Mit HCN, auch in Ä, keine Einwirkung. Auch bei 120° keine brauchbaren Resultate.

Beschreibung der Synthesen.

1. Weinsäure HOOCCHOHCHOHCOOH .

Traubensäure: 1. 55 g Glyoxalbisulfid, 220 ccm Wasser + langs. ber. Menge konz. HCl. Schütteln. Filtrat + 1 Vol. konz. HCl, mit HCl-Gas sätt., 12 Stn. kochen. A: 30%.¹

2. Ges. Lösung von glycerinsäurem K, CO_2 einl. bei 3 at Druck.²

3. Glyoxylsäure, 50proz. Essigsäure, 2 Mol Zn Wb., + Zinkstaub³ oder el. in neutraler oder alkal. Lösung red.⁴

Diaethylester: 100 g Oxalester, A, Na-Amalgam. A: 10 g.⁵

Traubensäurenitril, *Mesoweinsäurenitril*: Glyoxal, A + 5% üb. HCN, A Rohr 1 St. 80—90°. A: 10%.⁶

Mesoweinsäure: 10 g Glycerin, 20 g Wasser, 25 g HNO_3 1,37 14 T 18°. ⁷

2. *Bis-oxymethyl-malonsäure* $(\text{HOCH}_2)_2\text{C}(\text{COOH})_2$.

Diaethylester: 100 g Malonester, 23 g Na, Petroläther 70—90° (besser als Ä), 80,5 g Chlormethyläther Wb.⁸

3. β,β' -*Dioxydipinsäure* $\text{HOOCCH}_2\text{CHOHCHOHCH}_2\text{COOH}$.

Dinitril: Erythritdichlorhydrin, 5 T. 80proz. A, KCN 6 T Wb.⁹

4. *2,3-Dimethylbutandiol-2,3-disäure* $\text{HOOC}(\text{CH}_3)\text{OHC}(\text{CH}_3)\text{OHC}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Dinitril: 3 ccm Diacetyl, 30 ccm HCN, 40 ccm Ä, 4 Tr. konz. K_2CO_3 . A: 26 g.¹⁰

5. α,α' -*Dioxy- α,α' -dimethylglutarsäure* $\text{HOOC}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OHC}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Dinitril: 26 g KCN, wenig Wasser, 20 g Acetylaceton rühren E.K. + 40 g HCl 1,19 zutr. A: 95%.¹¹

6. α,α' -*Dioxy- α -methyl- α' -äthylglutarsäure* $\text{HOCCOH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$.

Dinitril: 13 g KCN in wenig Wasser E.K. + 10,4 g Propionylaceton schütteln, konz. HCl —10° eintr.¹¹

7. *Methyläthylweinsäure* $\text{HOCC}(\text{CH}_3)\text{OHC}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OHC}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Dinitril: 2 g Acetylpropionyl, 3 Tr. konz. wäss. K_2CO_3 , 13,5 g HCN, 40 ccm Ä + allm. 18 g Acetylpropionyl 24 Stn. stehen. A: 24 g.¹²

8. *1,5-Dioxypentandicarbonsäure-3,3* $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Diaethylätherester: 2 Mol Na-Aethylat, Malonester, A, 2 Mol Jodaethyläther; oder Na-Malonester, Benzin, 2 Mol Jodaethyläther 24 Stn. stehen.¹³

9. α,α' -*Dioxy- α,α' -dimethyladipinsäure* $\text{HOCCOH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$.

Dinitril: 20 g Acetylaceton, wenig Wasser E.K. + etwas üb. 2 Mol feucht. KCN + sehr langsam ber. Menge konz. HCl. Schütteln, 24 Stn. 0°. A: 18 g (Säure).¹¹

¹ NEWMAN, RILEY: Journ. chem. Soc. London 1933, 45.

² ZINNO: Moniteur scient. (4), 16 II, 493 (1902).

³ GENVRESSE: Bull. Soc. chim. France (3), 7, 226 (1892).

⁴ D. R. P. 292 865 (1916). ⁵ TRAUBE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 4951 (1907).

⁶ POLLAK: Monatsh. Chem. 15, 471 (1894).

⁷ PRZIBYTEK: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 1, 53, 330 (1881).

⁸ KLEBER: Liebigs Ann. 246, 102 (1888).

⁹ PRZIBYTEK: Ber. Dtsch. chem. Ges. 17, 1094 (1884).

¹⁰ DIELS, STRAUMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 2949 (1912).

¹¹ FITTIG: Liebigs Ann. 353, 13, 24, 52 (1907).

¹² DIELS, OTSUKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 1878 (1913).

¹³ D. R. P. 285 636 (1915).

10. α,α' -Dioxy- α,β,α' -trimethylglutarsäure $\text{HOCCOH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COH}\cdot(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Dinitril: 3-Methylpentandion-2.4, 2 Mol KCN in mögl. wenig Wasser, kühlen. + ber. Menge HCl 1,19.¹

11. α,α' -Dioxy- α -methyl- α' -propylglutarsäure $\text{HOCCOH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COH}\cdot(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Dinitril: 4 g KCN in mögl. wenig Wasser E. K. + allm. 3,5 g Butyrylacetone. Ausgesch. K-Salz + etwas Wasser E.K. + CO_2 . A: gut.²

12. α,α' -Dioxy- α,α' -dimethyl- β -äthylglutarsäure $\text{HOCCOH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{COH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Dinitril: 16 g KCN, 24 ccm Wasser -10° schütteln + 15 g Äthylacetylacetone. 25 g konz. HCl zutr. E.K. A: 8 g.²

13. α,α' -Dioxy- α -methyl- α' -isopropyladipinsäure $\text{HOCCOH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{COH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{COOH}$.

Dinitril: 5 g ω -Dimethylacetylacetone, 6,5 g KCN E.K., 10 ccm HCl zutr. 24 Stn. 0° , 2 T 20° .³

14. Xylosecarbonsäure $\text{HOCH}_2[\text{CHOH}]_4\text{COOH}$.

Nitril: 100 g Xylose, 200 g Wasser, HCN + einige Tropfen NH_3 , Wasserkühlung 6—10 T stehen. A: 60%. Daneben *Idonsäure*. A: gut.⁴

15. Talonsäure $\text{HOCH}_2[\text{CHOH}]_4\text{COOH}$.

Ammoniumsalz: 5 g Lyxose, 7 ccm H_2O , 1 g HCN Wasserkühlung 7 T stehen. A: 61%. Daneben *Galactonsäure*.⁵

16. Allonsäure $\text{HOCH}_2[\text{CHOH}]_4\text{COOH}$.

Nitril: 30 g Ribose, 10 g $\text{Ca}(\text{CN})_2$,⁶ 300 ccm Wasser 24 Stn. 10° .⁷ Oder + HCN 24 Stn. stehen.⁸

17. Altronsäure $\text{HOCH}_2[\text{CHOH}]_4\text{COOH}$.

Nitril: 50 g Ribose, 250 g Wasser, 10 g HCN, einige Tropfen NH_3 24 Stn. stehen. A: 43 g Ca-Salz.⁹

18. Rhamnohexonsäure $\text{CH}_3[\text{CHOH}]_5\text{COOH}$.

Nitril: 100 g Rhamnose, 200 g Wasser, 60 g 50proz. HCN Rohr 6 Stn. 40° . A: 62%.¹⁰ Oder Rhamnose, Ba-Acetat, NaCN 0° . A: 55%.¹¹

19. Fucohexonsäure $\text{CH}_3[\text{CHOH}]_5\text{COOH}$.

Nitril: 15 g Fucose, 50 g HCN (9,65proz.) + etwas NH_3 4 T stehen.¹²

20. Rhodeohexonsäure $\text{CH}_3[\text{CHOH}]_5\text{COOH}$.

Nitril: 5proz. Rhodeose, wäss. HCN + 1 Tr. NH_3 mehrere Wochen stehen.¹³

¹ ZELINSKY, TSCHUGAEW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2940 (1895).

² FITTIG: Liebigs Ann. **353**, 36, **39** (1907).

³ WALLACH: Liebigs Ann. **362**, 268 (1908).

⁴ E. FISCHER, FAY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 1975 (1895).

⁵ E. FISCHER, RUFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 2146 (1900).

⁶ Siehe HARTLEY: Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 1248 (1934).

⁷ AUSTIN, HUMOLLER: Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 1154 (1934).

⁸ LEVENE, JACOBS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 3142 (1910).

⁹ LEVENE, JACOBS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 3142 (1910).

¹⁰ E. FISCHER, TAFEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 1658, 2174 (1888).

¹¹ JACKSON, HUDSON: Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 2455 (1934).

¹² MAYER, TOLLENS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 2436 (1907).

¹³ VOTOČEK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 474 (1910).

21. α -Oxy- α -carboxybernsteinsäure $\text{HOOCCH}_2\text{COH}(\text{COOH})_2$.

Nitril: Oxalessigester, KCN, HCl 24 Stn. stehen.¹

22. Oxymethantricarbonsäure $\text{HOC}(\text{COOH})_3$.

Diaethylesternitril: 5,73 g Mesoxalsäureester + 1 Vol. HCN schütteln, 24 Stn. 30°.²

23. Citronensäure $\text{HOOCCH}_2\text{COH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.

10 g β . β' -Dichlor- α -oxyisobuttersäure, 10 g Wasser mit konz. Na_2CO_3 neutr. + 2 Mol KCN anwärmen. Mit HCl sätt. 24 Stn. Wb.³

Triäthylester: 17 g Bromessigester, 20 g Oxalessigester + Zink schütteln, 120 bis 130°; + üb. Zink Wb. A: 2 g. Oder 2 Mol Bromessigester, Oxalessigester, Bzl (oder Ä) + 2 Atome Mg 3 Stn. kochen.⁴

Dimethylesternitril: 18 g Acetondicarbonsäureester, 1 Vol. Ä, 6,9 g KCN E.K. Ber. Menge rauch. HCl eintr. 3 T 0°. A: 16 g. Mit HCN auch bei 60° im Rohr keine Reaktion, nur mit nasc. HCN.⁵

24. 3-Oxypropantricarbonsäure-1.2.2 $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Methyletherester: 5,6 g Na, Bzl, 60 g Aethantricarbonsäure-1.1.2-ester + 20 g Chlordimethylether, 1 Vol. Bzl E.K. schütteln. 12 Stn. stehen. A: 55 g.⁶

25. 4-Oxypentantricarbonsäure-1.3.4 $\text{CH}_3\text{COH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$.

Diaethylesternitril: 9,5 g α -Acetylglutarsäureester, 27 g Ä, 6,5 g KCN 0°. + in 5 Portionen 9,3 g HCl 1,19. Nach jedem Zusatz 1 St. schütteln 0°. Noch 2 T schütteln, kühlen.⁷

26. 3-Oxy-4-methylpentantricarbonsäure-1.3.4 $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COH}(\text{COOH})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.

Triäthylester: 24 g α -Oxyglutarsäureester, 23,2 g α -Bromisobuttersäureester, 7,8 g Zink anwärmen.⁸

27. γ -Oxybutantricarbonsäure-1.2.3 $\text{HOCC}(\text{CH}_3)\text{OHCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.

Diaethylesternitril: 21,6 g Acetbernsteinsäureester, Ä, 32,5 g feucht. KCN. Konz. HCl eintr.⁹

28. β -Oxyisobutan- α . α . α -triessigsäure $(\text{CH}_3)_2\text{COHC}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$.

Diaethylester: 4 g Na, A + 44,5 g Acetessigester + 8,5 g Acetonchloroform 2 T Wb.¹⁰

29. Glucoheptonsäure $\text{HOCH}_2[\text{CHOH}]_5\text{COOH}$.

10 g Dextrose, 200 ccm Wasser, 3,5 g KCN 8 T stehen. Besser Dextrose, Ba (CN)₂ in wenig Wasser 1 Woche H_2SO_4 -Exsiccator oder mit Zink-K-Cyanid. A: 97%.¹¹

Nitril: 5 g 70proz. Dextrose, Wasser, 15 g KCN, Wasser, ber. Menge HCl unter 20°. Verdünnen, + etwas NH_3 6 T 30°.¹²

¹ DURAND: Compt. rend. Acad. Sciences **128**, 1526 (1899).

² CURTISS, NICKELL: Journ. Amer. chem. Soc. **35**, 886 (1913).

³ GRIMAU, ADAM: Bull. Soc. chim. France (2), **36**, 21 (1881).

⁴ FERRARIO: Gazz. chim. Ital. **38 II**, 100 (1908).

⁵ SCHROETER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 3196 (1905).

⁶ SIMONSEN: Journ. chem. Soc. London **107**, 786 (1915).

⁷ KÜSTER, WELLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 534 (1914).

⁸ HAWORTH, KING: Journ. chem. Soc. London **101**, 1979 (1912).

⁹ MICHAEL: Journ. prakt. Chem. (2), **46**, 304 (1892).

¹⁰ WILLGERODT, SCHIFF: Journ. prakt. Chem. (2), **41**, 521 (1890).

¹¹ RUPP, HÖLZLE: Arch. Pharmaz. **251**, 554 (1913); **253**, 405 (1915).

¹² D. R. P. 245267 (1912).

30. Mannoheptonsäure $\text{HOCH}_2[\text{CHOH}]_5\text{COOH}$.

Nitril: 100 g Mannose, 500 ccm Wasser, 136 ccm 12proz. HCN, 0,5—1 ccm NH_3
2 Stn. 30—40°. A: 90%.¹

31. Galaheptonsäure $\text{HOCH}_2[\text{CHOH}]_5\text{COOH}$.

Nitril: 5 g Galaktose, Wasser, 1,85 g KCN 1 T verschlossen, 10 T Vak. Exs.
üb. 50proz. H_2SO_4 . Oder mit $\text{Ba}(\text{CN})_2$.²

Amid: 100 g Galaktose, 150 ccm Wasser 0° + 28 ccm HCN, 2—3 Tr. NH_3
3 T 0°. A: 50%.^{2, 3}

32. Fructoheptonsäure $\text{HOCH}_2[\text{CHOH}]_5\text{COOH}$.

5 g Lävulose, 5 g Wasser, 1,85 g KCN verschlossen stehen bis NH_3 -Geruch.
Dann in flach. Schale H_2SO_4 -Exs.⁴

Nitril: 10 g Fructoselösung (30proz.), 50proz. HCN, 1 Tr. NH_3 1/2 St. stehen.⁵

33. Guloheptonsäure $\text{HOCH}_2[\text{CHOH}]_6\text{COOH}$.

Nitril: Gulose, HCN.⁶

34. Rhamnoheptonsäure $\text{CH}_3[\text{CHOH}]_6\text{COOH}$.

Amid: 30 g Rhamnohexose, 120 g Wasser, 6 g HCN 2 T stehen.⁷

35. Desoxalsäure $\text{HOOCCHOHCOH}(\text{COOH})_2$.

Triäthylester: 20 g Oxalester, Bzl, 200 g 3proz. Na-Amalgam schütteln. A: 1,5 g.⁸
Besser aus Glyoxylsäure- + Oxomalonsäureester, Bzl, Na-Amalgam.⁸

36. Gluco- α - α -octonsäure $\text{HOCH}_2[\text{CHOH}]_6\text{COOH}$.

Nitril: 50 g Glucoheptose, 350 g Wasser 25° + 14 ccm HCN. 4 T 25°. A: 123%
Ba-Salz.⁹

37. Mannooctonsäure $\text{HOCH}_2[\text{CHOH}]_6\text{COOH}$.

Nitril: 30 g Mannoheptose, 150 g Wasser, HCN, 1 Tr. NH_3 6 T stehen. A: 28 g
Hydrazid.¹⁰

38. Gala- α - α -octonsäure $\text{HOCH}_2[\text{CHOH}]_6\text{COOH}$.

Nitril: 10 g Galaheptose, 10 g Wasser 0° + 2 ccm HCN, 1 Tr. NH_3 0° 24 Stn.
A: 10 g.¹¹

39. Rhamnooctonsäure $\text{CH}_3[\text{CHOH}]_7\text{COOH}$.

Amid: 6 g Rhamnoheptose, 24 ccm Wasser, 0,73 g HCN 3 T 40°. A: 70%.⁷

40. β -Oxy- β -methyl- α - α -dicarboxyglutarsäure $\text{CH}_3\text{COH}[\text{CH}(\text{COOH})_2]_2$.

Diaethylesterdinitril: Na-Cyanessigester allm. in Acetylchlorid, 5—6 Vol. Ä
rühren, kühlen. A: 50%.¹²

¹ PEIRCE: Journ. biol. Chemistry **23**, 332 (1915).

² E. FISCHER: Liebigs Ann. **288**, 141 (1895).

³ KILIANI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 96 (1922).

⁴ RUPP, HÖLZLE: Arch. Pharmaz. **253**, 411 (1915).

⁵ KILIANI, DÜLL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 449 (1890).

⁶ LA FORGE: Journ. biol. Chemistry **41**, 251 (1920).

⁷ E. FISCHER, PILOTY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 3106 (1890).

⁸ TRAUBE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4944, 4951 (1907).

⁹ E. FISCHER: Liebigs Ann. **270**, 92 (1892). — PHILIPPE: Ann. Chim. (8), **26**, 340, 367 (1912) unt. NH_3 -Zusatz.

¹⁰ E. FISCHER, PASSMORE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 2233 (1890).

¹¹ E. FISCHER: Liebigs Ann. **288**, 148 (1895).

¹² GUINCHANT: Bull. Soc. chim. France (3), **15**, 769 (1896).

41. *δ-Oxybutan-α.α.γ.γ-tetracarbonsäure* $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.
β-Methoxymethyl-malonester, üb. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung 1 St. kochen.¹

Methylaetherester: 1. 10 g β-Methoxymalonester, 12 g Acetanhydrid, 0,5 g ZnCl_2
 $\frac{1}{2}$ St. kochen.¹

2. 37 g Na-Methylendimalonester, Ä, 10 g Chlormethylaether, 1 Vol. Ä 2 Stn.
stehen.²

42. *2-Oxy-4-methylpentantetracarbonsäure* $\text{HOCC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Tetraaethylester: 4,5 g Chlorameisensäureester, 11 g 2-Oxo-4-methylpentantricarbonsäure-1.1.4-ester, 0,9 g *Mg* 22 ccm Bzl Wb, + allm. 5 g Chlorameisensäureester.³

43. *Gluco-α.α.α-nononsäure* $\text{HOCH}_2[\text{CHOH}]_7\text{COOH}$.

Amid: 30 g Gluco-α.α.α-octose, 4,8 ccm HCN , 150 g Wasser 11 T 10—17°,
2 T 25°. A: 44%.⁴

44. *Mannonononsäure* $\text{HOCH}_2[\text{CHOH}]_7\text{COOH}$.

Amid: Mannooctose 10proz. HCN , etwas NH_3 3 T stehen.⁵

45. *β.β'-Dioxy-α.α'-dicarboxydipinsäure* $(\text{HOOC})_2\text{CHCHOHCHOHCH}(\text{COOH})_2$.

Tetraaethylester: 10 g Glyoxal, 55 g Malonester, 120 g konz. wäss. ZnCl_2 5 T
stehen.⁶

46. *β.β'-Dioxy-β.β'-dicarboxydipinsäure* $\text{HOOCCH}_2\text{COH}(\text{COOH})\text{COH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.

Dinitril: Ketipinsäureester, etwas üb. 2 Mol KCN , Ä, HCl , kühlen, schütteln,
mehrere Tage stehen. A: 3%. Mit HCN keine Reaktion.⁷

47. *1.6-Dioxyhexantetracarbonsäure* $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Dimethylaetherester: Na-Butantetracarbonsäure-1.1.4.4-ester, Chlordimethyl-
aether, Bzl.⁸

48. *Gluco-α.α.α.α-deconsäure* $\text{HOCH}_2[\text{CHOH}]_8\text{COOH}$.

Amid: Glyko-α.α.α-nonose, HCN , etwas NH_3 25°. A: 60%. Daneben 16%
Amid d. α.α.α.β-Säure.⁹

49. *Oxymethenyltrimalonsäure* $\text{HOC}[\text{CH}(\text{COOH})_2]_3$.

Hexamethylester: 4 Mol Na-Malonester, 1 Mol CCl_4 , 4 Mol Na-Methylat, Methanol
kurz kochen.¹⁰

¹ SIMONSEN: Journ. chem. Soc. London **93**, 1781 (1908).

² PERKIN, SIMONSEN: Journ. chem. Soc. London **95**, 1170 (1909).

³ HAWORTH, KING: Journ. chem. Soc. London **105**, 1349 (1914).

⁴ Siehe Note 9 auf S. 300.

⁵ Siehe Note 10 auf S. 300.

⁶ POLONOWSKY: Liebigs Ann. **246**, 3 (1888).

⁷ THOMAS-MAMERT: Bull. Soc. chim. France (3), **23**, 430 (1900).

⁸ SIMONSEN: Journ. chem. Soc. London **107**, 789 (1915).

⁹ PHILIPPE: Compt. rend. Acad. Sciences **151**, 986 (1910).

¹⁰ ZELINSKY, PORCHUSTOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2946 (1895).

2. Abschnitt.

Oxosäuren.**I. Aldehydsäuren.****A. β -Aldehydsäuren.**

Ester. Aus Ameisensäureester und Fettsäureestern mit Natrium oder besser mit Orthoameisensäureester und Zink oder Magnesium.¹ Hier kann Zink bessere Resultate geben als Magnesium.² Beim Arbeiten mit Ameisensäureester arbeitet man entweder mit Na in Aether oder mit trockenem Na-Aethylat in Aether oder nach der Methode von WISLICENUS³ mit *K-Aethylat*, Aether und wenig Alkohol.

Formylessigester-Na: Ameisensäureester, Essigester, Na, Ä (2).

α -*Aldehydopropionsäureester*: Ameisensäureester, Propionsäureester, Na-Aethylat, Ä. Oder Orthoameisensäureester, α -Brompropionsäureester, Zink (6).

α -*Formylisobuttersäureester*: Orthoameisensäureester, α -Bromisobuttersäureester, Mg oder besser Zn (13).

Formylessigsäurechloroäthylester: Ameisensäureester, Chloressigester, K-Aethylat, A, Ä (2).

Nitrile. Aus Jodaldehyden und Silbercyanid, seltener Kaliumcyanid. Man kocht in Alkohol oder Amylalkohol.

Formylessigsäurenitril. Jodacetaldehyd, AgCN (2).

α -*Aldehydopropionsäurenitril*: β -Jodpropionaldehyd, AgCN (6).

α -*Formylisobuttersäurenitril*: Jodisobutyraldehyd, AgCN (13).

α -*Formylisovaleriansäurenitril*: α -Jodisovaleraldehyd, KCN (22).

α -*Formyloenanthsäurenitril*: Jodoenanthol, AgCN (34).

B. γ -Aldehydsäuren.

Nitrilacetal. β -*Aldehydopropionsäurenitrilacetal*: β -Chlorpropionacetal, Na, A, HCN⁴ oder KCN, KJ⁵ (5).

II. Ketonsäuren.**A. α -Ketonsäuren.**

Nitrile: Aus Säurebromiden(chloriden) mit Silber- oder Kupfercyanid, am besten vielleicht mit Quecksilbercyanid.⁶ Oder mit HCN, Pyridin.

Brenztraubensäurenitril: Acetylbromid, CuCN oder Acetylchlorid, AgCN. β - β -*Dichlornitril*: Dichloracetylchlorid, AgCN; β - β -*Trichlornitril*: Trichloracetylbromid, Hg(CN)₂; *Bromnitril*: Bromacetylbromid, AgCN (1).

Propionylameisensäurenitril: Propionylchlorid, AgCN. Besser Propionylchlorid, CuCN (3).

Butyrylameisensäurenitril: Butyrylchlorid, HCN, Pyridin (7).

Dimethylbrenztraubensäurenitril: Isobutyrylbromid, CuCN oder Isobutyrylchlorid, AgCN (9).

Isovalerylameisensäurenitril: Isovalerylchlorid, AgCN oder CuCN (18).

¹ Dabei entstehen die leicht verseifbaren Acetale.

² SHDANOWITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 1279 (1910).

³ WISLICENUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 3530 (1910). — WISLICENUS, SILBERSTEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1826, 1827 (1910).

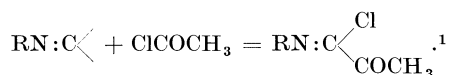
⁴ Um NaCN in feinsten Verteilung zu erhalten, läßt man bei 0° alkoholische Blausäure in Na-Aethylatlösung tropfen.

⁵ Durch den Zusatz von JK wird die Ausbeute verdreifacht.

⁶ CLAISEN, ANTWELER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**, 1936 (1880).

Amidoxim. *Brenztraubensäureamidoxim*. Acetaldoxim, HCN, H₂SO₄ (1).

Alkyimidchlorid. *Brenztraubensäureimidchloride*: Isocyanide, Acetylchlorid



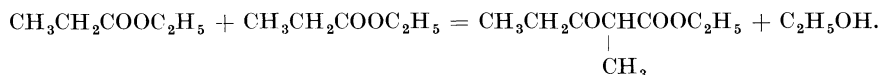
Diaethylamid. *Propionylameisensäurediaethylamid*: Diaethyloxamidsäureester, C₂H₅MgBr, Ä (3).

B. β -Ketonsäuren.

Ester.

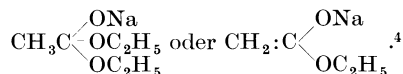
Esterkondensation.²

Die Reaktion besteht in der Kondensation zweier Estermoleküle unter Abspaltung von einem Molekül Alkohol, wobei der Eingriff des einen Estermoleküls an dem der Carbaethoxygruppe benachbarten C-Atom des zweiten Estermoleküls stattfindet, z. B.:

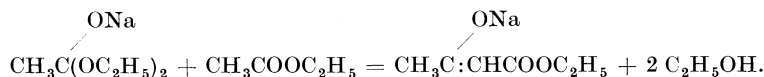


Die Kondensation wird durch Na, Na-Aethylat oder NaNH₂ bewirkt. Das eigentlich wirksame Agens ist Na-Aethylat,³ das sich evtl. aus metallischem Na oder NaNH₂ durch den stets wenigstens in Spuren vorhandenen Alkohol bildet. Ist die Reaktion einmal eingeleitet, so schreitet sie mittels der stets neu gebildeten Alkoholmengen weiter fort.

Es entsteht primär ein O-Natriumderivat:

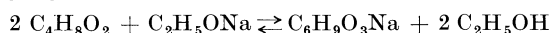


das sich mit einem zweiten Estermolekül kondensiert:



Aus den Natriumverbindungen setzt man die β -Ketonsäureester durch verdünnte Säuren in Freiheit.

Da der Vorgang:



reversibel ist und der entstehende Alkohol schädigend auf den Reaktionsverlauf wirkt, muß er gebunden, bzw. durch Abdestillieren⁵ entfernt werden. Manche Kondensationen werden durch Zusatz von Aether oder tertiären Basen beschleunigt.⁶

¹ NEF: Liebigs Ann. **270**, 295 (1892); **280**, 298 (1894).

² FEHLING: Liebigs Ann. **49**, 192 (1844). — GEUTHER: Jahresber. Chem. **1863**, 323. — Ztschr. Chem. **1866**, 5. — WISLICENUS: Liebigs Ann. **186**, 161 (1877); **246**, 306 (1888). — WISLICENUS, BÖCKLER: Liebigs Ann. **285**, 11 (1895). — WISLICENUS, SILBERSTEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1826 (1910). — CLAISEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 651, 2178 (1887); **38**, 709 (1905). — SCHEIBLER, ZIEGENER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 792 (1922). — SCHEIBLER, MARHENKEL: Liebigs Ann. **458**, 4 (1927). — ADICKES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 522 (1932).

³ Siehe dazu FISCHER, McELVAIN: Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 1766 (1934).

⁴ MICHAEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3735 (1900); **38**, 1922 (1905).

⁵ Mit höheren Fettsäureestern erhält man 74—84% Ausbeute, wenn der Alkohol dauernd abdestilliert wird. BRIESE, McELVAIN: Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 1697 (1933).

⁶ TINGLE, GORSLINE: Journ. Amer. chem. Soc. **30**, 1877 (1908).

- Capronyllessigester*: Na-Acetessigester, Capronylchlorid (32).
x-Butyrylbuttersäureester: Na-Acetylbutyrylessigester, C_2H_5Br (35).
x-Isobutylacetessigester: Na-Acetessigester, Isobutyljodid (39).
x-Butylacetessigester: Na-Acetessigester, Butylbromid (41).
x-Methyl- α -propylacetessigester: Na- α -Propylacetessigester, CH_3J oder Na- α -Methylacetessigester, Propyljodid (45).
x-Methyl- α -propionylbuttersäureester: Na- α -Propionylpropionsäureester, C_2H_5J (46).
x-sek. Butylacetessigester: Na-Acetessigester, sek. Butyljodid (47).
x- α -Diaethylacetessigester: Na-Acetessigester, C_2H_5J ; oder Aethylacetessigester, KOH, C_2H_5J (48).
 β -Oxo- α . γ . γ -trimethylvaleriansäureester: Na-Trimethylacetessigester, CH_3J (49).
 α -Methyl- α -isopropylacetessigester: Na- α -Methylacetessigester, Isopropyljodid; oder Na- α -Isopropylacetessigester, CH_3J (50).
 α -Capronylpropionsäureester: Na-Capronylacetessigester, CH_3J (56).
 α -Butyrylisovaleriansäureester: Na- α -Butyrylacetessigester, Isopropyljodid (60).
x-Amylacetessigester: Na-Acetessigester, Amyljodid (61).
Isovalerylbuttersäureester: Na- α -Isovalerylacetessigester, C_2H_5J (63).
 δ -Methyl- α -acetylcapronsäureester: Na-Acetessigester, Isoamyljodid (64).
Isocapronylpropionsäureester: Na- α -Isocapronylacetessigester, CH_3J (65).
 γ -Methyl- α -acetylcapronsäureester: Na-Acetessigester, akt. Amylbromid (66).
 β -Methyl- α -acetylcapronsäureester: Na-Acetessigester, 2-Jodpentan (67).
x-Methyl- α -propionylvaleriansäureester: Na- α -Propionylpropionsäureester, Propyljodid (68).
x-Aethyl- α -isopropylacetessigester: Na-Aethylacetessigester, Isopropyljodid (70).
x-Methyl- α -isobutylacetessigester: Na- α -Isobutylacetessigester, CH_3J (73).
Pentamethylacetessigester: Na-3-Oxo-4,4-dimethylpentancarbonsäureester-2, CH_3J (74).
x-Hexylacetessigester: Na-Acetessigester, Hexyljodid (77).
x-sek. Hexylacetessigester: Na-Acetessigester, sek. Hexyljodid (81).
x- α -Dipropylacetessigester: Na- α -Propylacetessigester, Propyljodid (85).
x-Isobutyl- α -propionylpropionsäureester: Na- α -Propionylpropionsäureester, Isobutyljodid (88).
x-Aethyl- α -isobutylacetessigester: Na-Aethylacetessigester, Isobutyljodid oder Na-Isobutylacetessigester, C_2H_5J (90).
x-Acetylperlorgonsäureester: Na-Acetessigester, Heptyljodid (91).
 β -Methyl- α -acetylcaprylsäureester: Na-Acetessigester, 2-Jodpentan¹ (92).
x-Octylacetessigester: Na-Acetessigester, 1-Jodoctan (93).
 β -Methyl- α -acetylperlorgonsäureester: Na-Acetessigester, 2-Jodoctan (94).
Dibutylacetessigester: Na-Butylacetessigester, Butylbromid (96).
x- α -Diisobutylacetessigester: Na- α -Isobutylacetessigester, Isobutyljodid (97).
x-Tetrahydrogeranylacetessigester: Na-Acetessigester, Tetrahydrogeranyl-bromid (98).
 β -Methyl- α -butyrylperlorgonsäureester: Na- α -Butyrylacetessigester, 2-Jodoctan (102).
 α -Undecylacetessigester: Na-Acetessigester, Undecyljodid (104).
 β -Methyl- α -caproylperlorgonsäureester: Na- α -Capronylacetessigester, 2-Jodoctan (107).

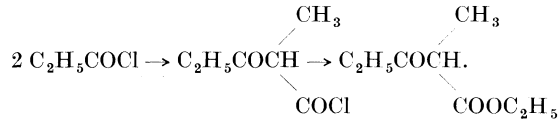
¹ Brompentan reagiert nur äußerst langsam.

α.α-Diheptylacetessigester: Na-*α*-Heptylacetessigester, 1-Jodheptan (108).

α.α-Dioctylacetessigester: Na-*α*-Octylacetessigester, 1-Jodoctan (110).

Einwirkung von Eisenchlorid auf Fettsäurechloride.¹

Fettsäurechloride geben mit FeCl₃ Ketonsäurechloride, die beim Eingießen in Alkohol *β*-Ketonsäureester liefern:



α-Propionylpropionsäureester: Propionsäurechlorid, FeCl₃, A (17).

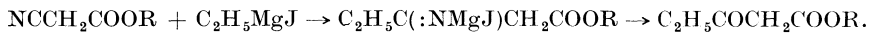
α-Butyrylbuttersäureester: Butyrylchlorid, FeCl₃, A (35).

α-Isovalerylisovaleriansäureester: Isovaleriansäurechlorid, FeCl₃, A (87).

α-Oenanthyloenanthsäureester: Oenanthsäurechlorid, FeCl₃, A (101).

Methode von GRIGNARD.

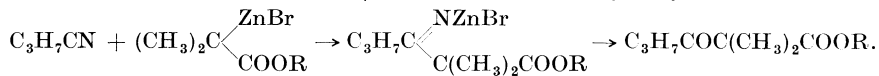
Bei der Kondensation von Magnesyverbindungen mit Cyanessigester entstehen Metallverbindungen, die durch Wasser in *β*-Ketonsäureester übergeführt werden:



Propionyllessigester: Cyanessigester, C₂H₅MgJ, Ä (8).

Butyrylessigester: Cyanessigester, PropylMgJ, Ä (14).

Kondensation von Säurenitrilen mit *α*-Bromfettsäureestern durch Zink liefert Salze, die zu *β*-Ketonsäureestern hydrolysiert werden:



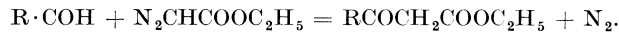
α-Butyrylisobuttersäureester: Butyronitril, *α*-Bromisobuttersäureester, Zink (36).

Isopropylpropionyllessigester: Propionitril, *α*-Bromisovaleriansäureester, Zink (38).

α-Isocapronylisobuttersäureester: Isocapronitril, *α*-Bromisobuttersäureester, Zink (86).

Mit Diazoessigester

können aus Aldehyden unter Stickstoffabspaltung *β*-Ketonsäureester erhalten werden:



γ-Chloracetessigester: Chloracetaldehyd, Diazoessigester (4).

γ.γ-Dichloracetessigester: Dichloracetaldehyd, Diazoessigester (4).

γ.γ.γ-Trichlor(brom)acetessigester: Chloral (Bromal), Diazoessigester (4).

Butyrylessigester-γ.γ.δ-Trichloester: Butyrchloral, Diazoessigester (14).

Acetessigester entsteht außerdem aus Aceton und Kohlensäureester mit Natrium (4).

α-Propionylpropionsäureester: aus Orthokohlensäureester und C₂H₅MgJ, Ä (17).

β-Ketomyristinsäureester: aus Laurinsäurechlorid, Na-Acetessigester (100).

β-Ketostearinsäureester: aus Palmitinsäurechlorid, Na-Acetessigester (109).

β-Ketoundecylsäureester: Pelargonsäurechlorid, Na-Acetessigester (99).

Valerylessigsäureester: Valerylchlorid, Na-Acetessigester (23).

¹ HAMONET: Ber. Dtsch. chem. Ges. 22 R, 766 (1889).

Nitrile der β -Ketonsäuren werden erhalten:

Aus Halogenketonen mit Cyankalium.

Propionylacetonitril: 1-Chlorbutanon-2, KCN (8).

α -Methylacetessigsäurenitril: 3-Chlorbutanon-2, KCN (11).

Pinakolin- ω -carbonsäurenitril: ω -Brompinakolin, KCN (30).

Durch Alkylierung.

α -Methylacetessigsäurenitril: K-Cyanaceton, CH_3J (11).

α -Aethylacetessigsäurenitril: Diacetonitril-Na, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (20).

α,α -Dimethylacetessigsäurenitril: Acetylpropionitril-Na, CH_3J (21).

α -Propionylisobuttersäurenitril: Na-Propionitril, CH_3J , oder Na-Propionylpropionsäurenitril, CH_3J (28).

α -Methyl- α -propionylbuttersäurenitril: Na-Propionyl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (46).

α -Butyrylbuttersäurenitril: Butyronitril, *Li-Butyl*, Aethylanilin (35).

Imidnitrile, dimolekulare Säurenitrile, entstehen durch die Einwirkung von Natrium auf Säurenitrile in *Aether* oder *Petrolaether*.¹ An Stelle von Na wird mit Vorteil NaNH_2 verwendet.

Diacetonitril: Acetonitril, Petrolaether, Na (4).

Dipropionitril, Propionitril, Ä, Na (17).

α -Isocapronylisocapronsäureimidnitril: Capronitril, Ä, Na (95).

Amide durch Alkylierung.

α -Methyl- α -propylacetessigsäureamid: Na- α -Methylacetessigsäureamid, Propyljodid (45).

α,α -Diaethylacetessigsäureamid: Na-Aethylacetessigsäureamid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (48).

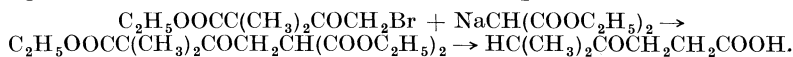
Synthesen unter Ringsprengung.

Acetessigsäureester: Cyclobutandion-1.3, A, Spur H_2SO_4 oder Na-Aethylat;

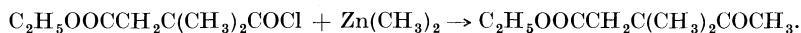
Amid: Cyclobutandion-1.3 mit NH_3 ; *γ -Bromacetessigsäurebromid*: Cyclobutandion-1.3, Brom (4).

C. γ -Ketonsäuren

werden zumeist durch *indirekte* Synthesen erhalten. So² durch Ketonspaltung von Ketodicarbonsäureestern,³ ferner durch Kuppeln von γ -Brom- α,α -dialkylacetessigester mit Na-Malonester, Verseifen und Spalten:⁴



Eine *direkte* Synthese⁵ besteht in der Kombination von *Bernsteinsäureesterchloriden* mit *Zinkalkyl* (Zinkalkylhaloiden):



¹ Ohne Lösungsmittel entstehen Kyanalkine.

² Weitere indirekte Methoden: PECHMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3327 (1900). — MARCH: Ann. Chim. (7), **26**, 304, 321, 323 (1902).

³ BISCHOFF: Liebigs Ann. **206**, 313 (1881). — Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 1454 (1893). — SPRANKLING: Journ. chem. Soc. London **71**, 1161 (1897). — BENTLEY, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **73**, 51 (1898). — BOUVEAULT, BONGERT: Bull. Soc. chim. France (3), **27**, 1093 (1902). — BLAISE, LUTRINGER: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 1101 (1905). — WILLSTÄTTER, BROSSA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2192 (1911).

⁴ CONRAD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 864 (1897).

Lävulinsäureester: Bernsteinsäureesterchlorid, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, Benzol (10).
 β - β -Dimethylävulinsäureester: α -as-Dimethylbernsteinsäureesterchlorid,
 $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$.¹

Nitrile. *β -Methylävulinsäurenitril*: Methylisopropenylketon, HCN (19).
Mesitonsäurenitril: Mesityloxyd, KCN (29).

Synthesen unter Ringsprengung.

Lävulinsäure: 1-Methylcyclobuten-1, KMnO_4 in Aceton: *Hexachlorävulinsäureamid*: Hexachlorcyclopentandion-1.3 mit NH_3 (10).

D. δ -Ketonsäuren usw.

Reaktion von BLAISE.^{1, 3}

Wie für γ -Ketonsäuren, ist auch für die Gewinnung von Ketonsäuren mit entfernterer Carbonylstellung die Einwirkung von Zinkalkylhaloiden oder Zinkalkylen auf Dicarbonsäureesterchloride zu gebrauchen.

γ - γ -Dimethyl- γ -acetylbuttersäureester: aus α - α -Dimethylglutarsäureesterchlorid,
 $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$.³

δ -Acetoverliersäureester: Adipinsäureesterchlorid, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$.¹

ζ -Propionylönanthensäureester: Korksäureesterchlorid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnJ}$ (75).

8-Methylnonanon-6-säure-1-ester: Adipinsäureesterchlorid, IsobutylZnJ (80).

Diese Reaktion kann auch so variiert werden,³ daß man ein Gemisch der sauren Ester und von Halogenalkyl mit Essigester in Toluol mit *Zn-Cu* zusammenbringt. Auf diese Art wurden gewonnen:

12-Ketotridecan-1-carbonsäureester: aus Brassylsäuremonoester:

8-Ketononan-1-carbonsäureester: aus Azelainsäuremonoester;

9-Ketodecan-1-carbonsäureester: aus Sebacinsäuremonoester (103).

Reaktion von GRIGNARD.⁴

Aus Säurechlorid und Magnesyilverbindungen.

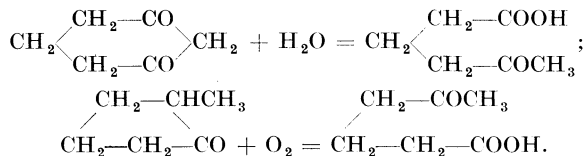
Auf diese Art wurden dargestellt:

10-Ketopalmitinsäure; *10-Ketostearinsäure*; *10-Ketoisopalmitinsäure*; *10-Ketoisostearinsäure*; *10-Ketoisomyristinsäure* (106).

9-Ketohexadecansäureester: Azelainsäureesterchlorid, HeptylMgBr, Ä (105).

Synthesen unter Ringsprengung.

δ - und ε -Ketonsäuren werden besonders häufig durch Aufspaltung von 5-, 6- oder 7-Kohlenstoff-Ringen erhalten:



¹ BLAISE: Bull. Soc. chim. France (3), 21, 647, 715 (1899). — BLAISE, KÖHLER: Bull. Soc. chim. France (4), 7, 226 (1910).

² BLAISE: Bull. Soc. chim. France (3), 21, 720 (1899). — BLAISE, KÖHLER: Bull. Soc. chim. France (4), 7, 215 (1910).

³ RUZICKA, STOLL: Helv. chim. Acta 10, 692 (1927).

⁴ FORDYCE, JOHNSON: Journ. Amer. chem. Soc. 55, 3368 (1933).

γ-Acetylbuttersäure: Dihydroresorcin, Barytwasser¹, oder 1-Methylcyclopentan-2 mit Chromschwefelsäure oder wäss. KMnO_4 ; *Octachlorderivat*: Heptachlorcyclohexandion-1.3, Eg mit Chlor, Wasser oder Chlorkalk (16).

δ-Acetylvaleriansäure: 1-Methylcyclohexen-1 mit KMnO_4 oder Chromschwefelsäure. 1-Methylcyclohexanon-2 mit Sauerstoff im *Sonnenlicht* (24).

γ-Acetylisovaleriansäure: 1-Methylcyclohexandion-3.5 mit Barytwasser (26).

γ-Methyl-*δ*-acetylvaleriansäure: Dimethylcyclohexanon-1.3.4, KMnO_4 (31).

2-Acetylcapronsäure: 1-Methylcyclohepten-1, KMnO_4 . Oder 1-Aethyloncyclohexanon-2, KOH (33).

α,α-Dimethyl-*γ*-acetylbuttersäure: 1.1.3-Trimethylcyclopentan-2, Chromschwefelsäure (37).

β-Methyl-*δ*-acetylvaleriansäure: 1.4-Dimethylcyclohexanon-2, Chromschwefelsäure² (40).

β,β-Dimethyl-*γ*-acetylbuttersäure: 1.1.3-Trimethylcyclopentan-4, Chromschwefelsäure (43).

β-Methyl-*δ*-propionylvaleriansäure: 1-Methyl-4-aethylcyclohexanon-3, Chromschwefelsäure (54).

δ-Propionylcapronsäure: 1-Methyl-1-propionylcyclopentan-2, KOH (55).

Geronsäure: 1.1.3-Trimethylcyclohexanon-2, KMnO_4 (58).

Isogeronsäure: 1.1.3-Trimethylcyclohexanon-4, KMnO_4 (59).

α-Isopropyl-*γ*-acetylbuttersäure: Dihydropulegon, KMnO_4 , oder Dihydrocampherphoron, KMnO_4 (62).

β-Methyl-*ε*-acetylcapronsäure: 1-Methyl-4-aethyloncyclohexanon-3, KOH (57).

β-Isopropyl-*γ*-acetylbuttersäure: Isopropyldihydroresorcin, Barytwasser oder Apofenchen, KMnO_4 (69).

β,β-Dimethyl-*δ*-acetylvaleriansäure: 1.1.4-Trimethylcyclohexen-3, KMnO_4 oder Sauerstoff (71).

δ-Methyl-*δ*-acetylcapronsäure: 1.1.2-Trimethylcyclohexanon-3, KMnO_4 (72).

δ-Propionylloenanthensäure: 1-Aethyl-1-propionylcyclopentan-2, KOH (76).

β-Methyl-*δ*-isobutyrylvaleriansäure: Menthol, Chromsäure-Eg oder Menthon, Sauerstoff im *Licht*. Dibrom-p-menthanon, KOH (78).

β,β-Dimethyl-*ε*-acetylcapronsäure: Tetrahydroeucarvon, KMnO_4 , oder Chromschwefelsäure, oder Dimethyl-4-acetylcyclohexanon-3, KOH (79).

ζ-Oxo-*β,ε*-dimethylheptan-*α*-carbonsäure: 1.4-Dimethyl-1-aethyloncyclohexanon-2, KOH (82).

δ,δ-Dimethyl-*ε*-acetylcapronsäure: 1.1-Dimethyl-2-aethyloncyclohexanon-3, alkoh. KOH³ (83).

β-Isopropyl-*δ*-acetylvaleriansäure: Tetrahydrocarvon, Chromschwefelsäure oder KMnO_4 , oder mit Isoamylnitrit; 3-Methoethylheptanon-6-al-1, KMnO_4 oder Carvotanacetondibromid, KOH (84).

β-Isopropyl-*γ*-acetylvaleriansäure: Thujamenthon, Chromsäure (89).

III. Ungesättigte Ketonensäuren.

Brenztraubensäure kondensiert sich mit Aldehyden zu *β,γ*-ungesättigten *α*-Ketonensäuren. Man läßt in der Kälte mit gesättigter alkoholischer Kalilauge stehen.⁴

¹ Bei Einwirkung starker Laugen geht Dihydroresorcin in *δ*-Oxocapronsäure über, analog liefern die 4-Alkylhomologen *γ*-Alkyl-, die 5-Alkylhomologen *β*-Alkyl-, die 2-Homologen *ω*-Alkylderivate der *δ*-Oxocapronsäure. KLINGENFUSS: Festschr. E. C. Barel (Basel) 1936, 217. ² In Eisessig schlechtere Ausbeute.

³ Wässrige Lauge spaltet in Essigsäure und Dimethylcyclohexanon.

⁴ SEN, SEN: Journ. Indian chem. Soc. 11, 411 (1934).

Ester ungesättigter β -Ketonsäuren werden

durch Kondensation von Na-(Alkyl-)Acetessigester mit Alkylenhaloiden

erhalten. Ähnlich aus Acetessigester, Allyljodid und Zink.

Allylacetessigester: Na-Acetessigester, Allyljodid(bromid) (118).

α -Methyl- α -allylacetessigester: Na-Methylacetessigester, Allyljodid (121).

2-Methyl-5-methylsäurehepten-2-on-6-ester: Na-Acetessigester, Dimethyltrimethylendibromid (123).

2,4-Dimethyl-5-methylsäurehepten-2-on-6-ester: Na-Acetessigester, $\omega.\omega.\omega'$ -Trimethylendibromid (128).

6-Aethyl-3-methylsäurocten-5-on-2-ester: Na-Acetessigester, 1,3-Dibrom-3-aethylpentan (130).

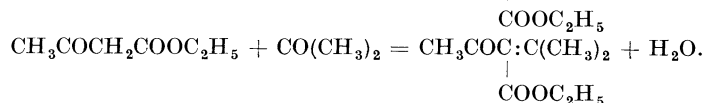
$\alpha.\alpha$ -Diallylacetessigester: Na-Allylacetessigester, Allylbromid. Oder Acetessigester, Allyljodid, Zink (131).

Durch Alkylierung.

α -Methyl- α -allylacetessigester: Na-Allylacetessigester, CH_3J (121).

Durch Kondensation der (Alkyl-) Acetessigester mit Aldehyden und Ketonen

entstehen β -Ketonsäureester, deren zwischen CO und COOH befindliches C-Atom an das erste C-Atom einer Seitenkette doppelt gebunden ist:



α -Acetylacrylsäureester: Na-Acetessigester, Formalin (113).

α -Aethylidenacetessigester: Acetessigester, Acetaldehyd, HCl (116).

α -Isopropylidenacetessigester: Acetessigester, Aceton, HCl (119).

α -Isobutylidenacetessigester: Acetessigester, Isobutylaldehyd, Piperidin (120).

2-Methyl-5-methylsäurehepten-4-on-6-ester: Acetessigester, Isovaleraldehyd, Piperidin oder HCl (124).

α -Oenanthylidenacetessigester: Acetessigester, Oenanthol, Piperidin (129).

γ -Ketonsäuren. *δ -Isobutylidenlävulinsäure*: Lävulinsäure, Isobutyraldehyd, NaOH (122).

2-Methylnonen-2-on-6-säure-9-ester: Na-Acetylmethylheptenon, Monochloressigester (125).

Synthesen durch Ringsprengung.

β -Acetylacrylsäure, 3,5,5-Trichlorderivat: 1,4,4-Dichlorcyclopenten-1-dion-3,5, HCl; *$\beta.\beta.\beta$ -Tribromderivat*: 4,4-Dibromcyclopenten-1-dion-3,5, HNO_3 (112).

δ -Oxo- β -amylen- α -carbonsäure, Pentachlorderivat: Pentachlorcyclohexen-1-dion-3,5, Na-Acetat (114).

δ -Oxo- β -amylen- β -carbonsäure, 3,5,5-Trichlorderivat: 2,4,4-Trichlor-5-imino-1-methylcyclopenten-1-on-3, HCl (115).

δ -Oxo- β -methyl- β -amylen- α -carbonsäure, Hexachlorderivat: Orcin, Chlorkalk (117).

Isopulegonsäureoxim: Pulegon, Na-Aethylat, Amylnitrit (126).

β -Thujaketonsäure: Thujaöl, KMnO_4 (127).

Beschreibung der Synthesen.

1. Brenztraubensäure CH_3COCOOH .

Amidoxim: (Acetaldoxim, HCN) + H_2SO_4 in der Kälte.¹

Nitril: 55 g Acetyl bromid + allm. 40 g CuCN . A: 87%.² Auch Acetylchlorid, AgCN Rohr 100° 1—2 Stn.³

β . β -Dichlornitril: 20 g Dichloracetylchlorid, 19 g AgCN 2 $\frac{1}{2}$ Stn. 110°.⁴

β . β . β -Trichlornitril: Trichloracetyl bromid, $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 1—2 Stn. kochen. A: 80%. Besser als mit AgCN .⁵

Bromnitril: Bromacetyl bromid, CHCl_3 , AgCN Rohr 100°.⁶

2. Formylessigsäure $\text{OHCCH}_2\text{COOH}$.

Na-Methylester: 100 g Essigsäuremethylester, 100 g Ameisensäuremethylester, 31 g Na, 200 g Ä. A: 130 g.⁷

Nitril: 170 g Jodacetaldehyd, 134 g AgCN , 340 g A 10 Stn. kochen.⁸

Chloraethylester: K-Aethylat, A, Ä, Ameisensäureester, Chloressigester E.K. rühren, 12 Stn. stehen. A: 75%.⁹

3. Propionylameisensäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCOOH}$.

Diaethylamid: Diaethyloxamidsäureester, 1,5 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä 1 St. —15°. A: 80%.¹⁰

Nitril: Propionylchlorid, AgCN längere Zeit 100°.¹¹ Besser Propionylbromid, CuCN . A: 60%.¹²

4. Acetessigsäure $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOH}$.

Aethylester: 1. 250 g Essigester (enth. 2—3% A), 25 g Na 10 Stn. stehen, 3—4 Stn. Wb. A: 60 g.¹² Auch mit Na-Aethylat,¹³ NaNH_2 ,¹⁴ Ca,¹⁵ Na in flüss. NH_3 .¹⁶

2. Bromessigester, Mg, etwas J, Methylacetat. A: 34%.¹⁷

3. 12 g Na-Pulver, 50 ccm Ä, 200 ccm Kohlensäureester kochen, + in 1 $\frac{1}{2}$ Stn. 40 ccm Aceton, 1 St. kochen. A: 41%.¹⁸

4. 0,9 g Cyclobutandion-1.3, A, Spur H_2SO_4 oder Na-Aethylat 12 Stn. stehen. A: 0,6 g.¹⁹

Amid: Cyclobutandion-1.3, Ä; NH_3 einl.²⁰

Diacetonitril: 40 g Acetonitril, Petrolaether, 10 g Na, 4 Stn. Wb. A: 80%.²¹

¹ MILLER, PLÜCHL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 1551 (1893).

² TSCHELINZEFF, SCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2211 (1929).

³ HÜBNER: Liebigs Ann. **120**, 334 (1861).

⁴ KÖTZ: Journ. prakt. Chem. (2), **88**, 544 (1913).

⁵ CLAISEN, ANTWEILER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**, 1936 (1880).

⁶ HÜBNER: Liebigs Ann. **131**, 68 (1864).

⁷ WISLICENUS, BINDEMANN: Liebigs Ann. **316**, 39 (1901).

⁸ CHAUTARD: Ann. Chim. (6), **16**, 178 (1889).

⁹ WISLICENUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 3530 (1910).

¹⁰ BARRÉ: Compt. rend. Acad. Sciences **184**, 825 (1927).

¹¹ CLAISEN, MORITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**, 2121 (1880).

¹² GATTERMANN: Praxis, 19. Aufl., 274 (1925). — Org.-Synth. I, 230 (1932).

¹³ SNELL, McELWAIN: Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 2310 (1931).

¹⁴ TITHERLEY: Journ. chem. Soc. London **81**, 1527 (1902).

¹⁵ PERKIN, PRATT: Journ. chem. Soc. London **95**, 161 (1909).

¹⁶ COMBES: Ann. Chim. (6), **12**, 255 (1887).

¹⁷ RÖTTINGER, WENZEL: Monatsh. Chem. **34**, 1890 (1913).

¹⁸ LUX: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1826 (1929).

¹⁹ SCHROETER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 2742 (1916).

²⁰ CHICK, WILSMORE: Journ. chem. Soc. London **97**, 1987 (1910).

²¹ MOIR: Journ. chem. Soc. London **81**, 101 (1902).

γ-Chloraethylester: 1. 50 g Chloressigester, 5 g Mg-Pulver, Spur Jod, Ä kühlen, 1 St. Wb. A: 35%.¹ Mit *Al*-Amalgam, Spur A, E. K. A: 32%.²

2. 6,5 g Chloracetaldehyd, 10 g Diazoessigester Wb.³

α,γ-Dichloraethylester: 2 Mol Chloressigester, Na-Aethylat, Ä. Mehrere Stunden stehen. A: 50%.⁴

γ,γ-Dichloraethylester: 9 g Dichloracetaldehyd, 1 Mol Diazoessigester Wb. A: gut.³

γ,γ,γ-Trichloraethylester: 15 g Chloral, 11,6 g Diazoessigester 24 Stn. gelinde erw. A: 17 g.³ Analog *Tribrometer*.⁵

γ-Bromacetessigsäurebromid: Cyclobutandion-1.3, Brom in CCl₄.⁶

Trifluoraethylester: Trifluoressigester, Essigester, Ä, Na-Aethylat. A: 70%.⁷

5. *β-Aldehydopropionsäure* OHCCH₂CH₂COOH.

Nitrildiacetal: 1. 200 g *β*-Chlorpropionacetal + 56 g Na, 1 l A 0° + langsam 70 g HCN, 2 Vol A 2 T Rohr 118—122° schütteln. A: 45%.⁸

2. *β*-Chlorpropionacetal, 2 Mol KCN + 1/2 Mol *KJ*, verd. A, 85°. A: 62,6%, ohne *KJ* A: 20%.⁹

6. *α-Aldehydopropionsäure* OHCCH(CH₃)COOH.

Diaethylacetalster: 25 g Orthoameisensäureester + 20% üb. *α*-Brompropionsäureester + 20% üb. Zink (+ etwas geätztes tr. Zn), Reaktion bei 60—70° halten, noch 2 Stn. 60—70°. A: 18 g.¹⁰

Aethylester: Üb. Ameisensäureester, 100 g Propionsäureester auf Na-Aethylat, 3 Vol. Ä in 1—2 T. Noch 2 T stehen. A: 118,2 g Na-Salz.¹¹

Nitril: 92 g *β*-Jodpropionaldehyd, 184 g A, 67 g *AgCN* 10 Stn. kochen.¹²

7. *Butyrylameisensäure* CH₃CH₂CH₂COCOOH.

Nitril: 12,5 g Butyrylchlorid, 46 ccm Ä, 3,2 g HCN E. K. + 10 ccm Pyridin 12 Stn. stehen. A: 1 g.¹³

8. *Propionyllessigsäure* CH₃CH₂COCH₂COOH.

Aethylester: (250 g C₂H₅J, Mg, Ä) + 70 g Cyanessigester, 70 g Ä 48 Stn. stehen. A: 53,5 g.¹⁴

Nitril: 1-Chlorbutanon-2, konz. KCN.¹⁵

α,β-Dichlorpropionyllessigester: 10 g *α,β*-Dichlorpropionaldehyd, 10 g Diazoessigester.¹⁶

9. *Dimethylbrenztraubensäure* (CH₃)₂CHCOCOOH:

Nitril: Isobutyrylbromid + allm. *CuCN*. A: 60%.¹⁷ Auch mit Chlorid und *AgCN*. A: gut.¹⁸

¹ ALEXANDROW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1022 (1913).

² PICHA, DOHT, WEISL: Monatsh. Chem. **27**, 1247 (1906).

³ SCHLOTTERBECK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 2569 (1909).

⁴ WISLICENUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 3532 (1910).

⁵ SCHLOTTERBECK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 2571 (1909).

⁶ Siehe Note 20 auf S. 311. ⁷ SWARTS: Bull. Soc. chim. Belg. **35**, 412 (1926).

⁸ WOHL, SCHÄFER, THIELE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 4157 (1905).

⁹ WOHL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1952 (1906).

¹⁰ TSCHITSCHIBABIN: Journ. prakt. Chem. (2), **73**, 331 (1906).

¹¹ WHEELER, MCFARLAND: Amer. chem. Journ. **43**, 22 (1910).

¹² Siehe Note 8 auf S. 311.

¹³ BARGER, EWINS: Journ. chem. Soc. London **97**, 292 (1910).

¹⁴ WILLSTÄTTER, CLARKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 298 (1914).

¹⁵ HENRY: Bull. Acad. Roy. Belg. **1900**, 57.

¹⁶ SCHLOTTERBECK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 2572 (1909).

¹⁷ TSCHELINZEFF, SCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2211 (1929).

¹⁸ MORITZ: Journ. chem. Soc. London **39**, 13 (1881).

10. *Lävulinsäure* $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

1-Methylcyclobuten-1, Aceton, 3proz. KMnO_4 , Aceton 0° , schütteln.¹

Aethylester: 23 g $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, 125 g Bzl + 39 g Bernsteinsäureesterchlorid, 100 g Bzl bei $10\text{--}15^\circ$ eintr. A: 50%.²

Hexachloramid: Hexachlorcyclopentandion-1.3, 15 T. Bzl, NH_3 einl., stehen.³

11. α -*Methylacetessigsäure* $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Methylester: Acetessigester, Na, Methanol, CH_3J 170° .⁴

Aethylester: 5,3 g Na, 100 ccm Ä + allm. 30 g Acetessigester, 12 Stn. stehen, + 35 g CH_3J 10 Stn. Wb. A: 25 g.⁵

Amid: Acetessigsäureamid, Na-Methylat, Methanol, CH_3J mehrere Stunden stehen, mehrere Stunden Wb. A: fast quant.⁶

Nitril: 1. 3-Chlorbutanon-2, alk. KCN 2—3 Stn. 120° .¹² Oder mit konz. wäss. KCN kühlen, schütteln. A: 80%.⁷

2. K-Cyanaceton, CH_3J .⁸

3. Diacetonitril-Na, CH_3J , Bzl Wb. A: 89%.⁹

12. α -*Formylbuttersäure* $\text{OHCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Aethylester: 232 g Buttersäureester, 148 g Ameisensäureester in 5 Stn. auf 50 g Na, 400 ccm Ä, 24 Stn. stehen. A: 48 g.¹⁰

13. α -*Formylisobuttersäure* $\text{OHCC}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.

Nitril: Jodisobutyraldehyd, *AgCN*, Isoamylalkohol kochen.¹¹

Aethylesteracetal: Orthoameisensäureester, α -Bromisobuttersäureester + Zn (besser als Mg) stehen.¹²

14. *Butyrylessigsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COOH}$.

Aethylester: 1. Buttersäureester, $1\frac{1}{2}$ Mol Na, $1\frac{1}{2}$ Mol Essigester schwach erw. A: 20%.¹³

2. PropylMgJ, Ä, Cyanessigester, Ä.¹⁴

γ . γ . δ -*Trichloroethylester*: 20 g Butyrchloral, 16 g Diazoessigester. A: 71%.¹⁵

15. β -*Propionylpropionsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Nitril: $\frac{1}{2}$ Mol H_2SO_4 , 1 Mol KCN, Wasser + 1 Mol Vinyläthylketon, etwas A (zur Reaktionserleichterung) mehrere Stunden stehen.¹⁶

16. γ -*Acetylbuttersäure* $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

1. 190 g Dihydroresorcin, 400 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 1 l Wasser 4 Stn. Autoklav 150° . A: 73 g.¹⁷

¹ PHILIPOW: Journ. prakt. Chem. (2), **93**, 171 (1916).

² BLAISE: Bull. Soc. chim. France (3), **21**, 647 (1899).

³ ZINCKE, ROHDE: Liebigs Ann. **299**, 380 (1898).

⁴ CONRAD, EPSTEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 3057 (1887).

⁵ MICHAEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2091 (1905).

⁶ MEYER: Monatsh. Chem. **28**, 4 (1907).

⁷ VLADESCO: Bull. Soc. chim. France (3), **6**, 814 (1891).

⁸ CLAISEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 61 (1909).

⁹ MOHR: Journ. prakt. Chem. (2), **90**, 195 (1914).

¹⁰ INGOLD, PERREN, THORPE: Journ. chem. Soc. London **121**, 1782 (1922).

¹¹ CHAUTARD: Ann. Chim. (6), **16**, 186 (1889).

¹² SHDANOWITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 1279 (1910).

¹³ WAHL: Ann. Chim. (8), **23**, 547 (1911).

¹⁴ BLAISE: Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 978 (1901).

¹⁵ SCHLOTTERBECK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 2572 (1909).

¹⁶ MAIRE: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 285 (1908).

¹⁷ RUZICKA: Helv. chim. Acta **2**, 151 (1919).

2. 1 g 1-Methylcyclopentanon-2, einige Kubikzentimeter verd. H_2SO_4 + 1,36 g CrO_3 Wb. schütteln; oder + 2,15 g KMnO_4 , 200 ccm Wasser 12 Stn. schütteln.¹
Octachlorderivat: Heptachlorcyclohexandion-1.3, Eg + Chlor, Wasser oder Chlor-kalk.²

17. α -Propionylpropionsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Methylester: 6 g Na allm. in 100 g Propionsäureester 77°.³

Aethylester: Na-Pulver, Propionsäureester 2 Stn. Wb. A: 30%.⁴

Aethylesteracetal: Orthokohlensäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä.⁵

Dipropionitril: 30 g Propionitril, 30 g Ä + rasch 6—7 g Na-Stückchen. Schütteln. Wb. A: fast quant.⁶

Chlorid: Propionsäurechlorid, FeCl_3 .⁷

18. Isovalerylamaeisensäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCOOH}$.

Nitril: Isovalerylchlorid, AgCN Rohr 110°. A: sehr gut.⁸ Oder mit CuCN . A: 78%.⁹

19. β -Methylävalinsäure $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$.

Nitril: Methylisopropenylketon, HCN .¹⁰

20. α -Aethylacetessigsäure $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$.

Methylester: Acetessigester + 1 Atom Na, 15 T. Methanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. A: fast quant. Mit trockenem Na-Acetessigester, selbst bei 170° A: sehr schlecht.¹¹

Aethylester: 5,7 g Na, 70 g Ä, Acetessigester, 40 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ Wb. 2 Stn.¹² Oder in Ä oder Bzl. A: 80%.³ Oder 20 g Acetessigester, 24 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ + allm. 9 g KOH-Pulver. A: 15,6 g.¹⁴

Nitril: Diacetonitril-Na (aus 100 g Acetonitril), 300 g Bzl kochen; 90 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ einrühren, 3 Stn. kochen. Mit 5—10proz. H_2SO_4 10° schütteln. A: 40%.¹⁵

21. α,α -Dimethylacetessigsäure $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.

Methylester: Acetessigsäuremethylester, Na-Methylat, üb. CH_3J stehen.¹⁶

Aethylester: Methylacetessigester + viel A + ber. Menge verd. Na-Aethylat, kühlen, + allm. etwas üb. CH_3J , 12 Stn. stehen. Wenn nicht neutral + etwas CH_3J weiterstehen.¹⁷

Amid: Methylacetessigsäureamid, Na-Methylat, CH_3J .¹⁸

Nitril: Acetylpropionitril-Na, CH_3J .¹⁹

22. α -Formylisovaleriansäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CHO})\text{COOH}$.

Nitril: α -Jodisovaleraldehyd, KCN .²⁰

¹ WALLACH: Liebigs Ann. **331**, 324 (1904).

² ZINCKE, LOHR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 2224 (1892).

³ PINGEL: Liebigs Ann. **245**, 84 (1888).

⁴ HANTZSCH, WOHLBRÜCK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 1321 (1887).

⁵ TSCHITSCHIBABIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 565 (1905).

⁶ E. v. MEYER: Journ. prakt. Chem. (2), **38**, 337 (1889).

⁷ HAMONET: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22** R, 766 (1889).

⁸ HÜBNER: Liebigs Ann. **131**, 74 (1864).

⁹ Siehe Note 17 auf S. 312. ¹⁰ D. R. P. 242612 (1912).

¹¹ PETERS: Liebigs Ann. **257**, 342 (1890).

¹² MILLER: Liebigs Ann. **200**, 281 (1880).

¹³ WISLICENUS: Liebigs Ann. **186**, 187 (1877).

¹⁴ MICHAEL: Journ. prakt. Chem. (2), **72**, 553 (1905).

¹⁵ MOHR: Journ. prakt. Chem. (2), **90**, 203 (1914).

¹⁶ BRÜLL: Journ. prakt. Chem. (2), **50**, 129 (1894).

¹⁷ HANS MEYER: Monatsh. Chem. **27**, 1088 (1906).

¹⁸ HANS MEYER: Monatsh. Chem. **28**, 4 (1907).

¹⁹ REYEMENANT: Bull. Acad. Roy. Belg. **1900**, 724.

²⁰ CHAUTARD: Ann. Chim. (6), **16**, 188 (1999).

23. Valerylessigsäure $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{COCH}_2\text{COOH}$.

- Aethylester*: 1. Essigester, Valeriansäureester, Na. A: 28%.¹
2. Valerylchlorid, Na-Acetessigester.²

24. δ -Acetylvaleriansäure $\text{CH}_3\text{CO}[\text{CH}_2]_4\text{COOH}$.

1. 1-Methylcyclohexan-1, 1proz. KMnO_4 0° schütteln.³ Oder 3 Mol 1-Methylcyclohexanon-2, 4 Mol CrO_3 in verd. H_2SO_4 vorsichtig ox.³
2. 15 g 1-Methylcyclohexanon-2, 100 g Wasser, 5 l Sauerstoff 8 Mon. im Licht.⁴

25. Isovalerylessigsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_2\text{COOH}$.

- Aethylester*: Essigester, Valeriansäureester, Na. A: gering.¹

26. γ -Acetylisovaleriansäure $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$.

- 1-Methylcyclohexandion-3.5 40 Stn. mit Barytwasser kochen.⁵

27. α -Propylacetessigsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.

- Aethylester*: 27 g Na, 270 g A + 152,7 g Acetessigester, 206 g Propyljodid bis neutral Wb. A: 117 g.⁶

- γ -Bromaethylester*: 32 g Acetessigester + 6 g Na, 60 g A + 80 g Trimethylenbromid $\frac{1}{2}$ St. kochen. A: 75%.⁷

28. α -Propionylisobuttersäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.

- Methylester*: Propionylpropionsäureester-Na, CH_3J 9 Stn. kochen.⁸

- Nitril*: Propionitril, Bzl, Na; + Ä , + $\frac{1}{2}$ Mol CH_3J oder Propionylpropionsäurenitril, Na-Methylat, CH_3J .⁹

29. Mesitonsäure $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.

- Nitril*: Mesityloxyd, 6 T. A kochend + 2 Mol KCN, 3 T. Wasser 15 Stn. Wb.¹⁰

30. Pinakolin- ω -carbonsäure $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_2\text{COOH}$.

- Nitril*: ω -Brompinakolin, 2 T. A + etwas üb. 2 Mol KCN, $\frac{1}{2}$ T. Wasser u. Kühlung. A: 80%.¹¹

30a. α -Aethyl- α -acetylpropionsäure $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$.

- Aethylester*: 1. Na- α -Aethylacetessigester, Bzl, CH_3J mehrere Stunden Wb. A: gut.¹²

2. Na- α -Methylacetessigester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, A. A: sehr gut.¹³

31. γ -Methyl- δ -acetylvaleriansäure $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

1. Dimethylcyclohexanon-1.3.4 + kaltes 3proz. KMnO_4 . A: 70%.¹⁴

2. 2 g Dimethylcyclohexanon, 15—20 ccm Wasser, Wb. in $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ St. + 7,5 g CrO_3 in wenig verd. H_2SO_4 .¹⁵

32. Capronyllessigsäure $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{COCH}_2\text{COOH}$.

- Aethylester*: Capronylchlorid, Na-Acetessigester.²

¹ WAHL, DOLL: Bull. Soc. chim. France (4), **13**, 272 (1913).

² BLAISE, LUTTRINGER: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 1101 (1905).

³ WALLACH: Liebigs Ann. **329**, 376 (1903).

⁴ CIAMICIAN, SILBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 3079 (1913).

⁵ SCHILLING, VORLÄNDER: Liebigs Ann. **308**, 188 (1899).

⁶ BURTON: Amer. chem. Journ. **3**, 385 (1882).

⁷ LIPP: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 3279 (1885).

⁸ PINGEL: Liebigs Ann. **245**, 90 (1888).

⁹ HANRIOT, BOUVEAULT: Bull. Soc. chim. France (3), **1**, 173, 551 (1889).

¹⁰ LAPWORTH: Journ. chem. Soc. London **85**, 1219 (1904).

¹¹ WIDMAN, WAHLBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2067 (1911).

¹² SAUR: Liebigs Ann. **188**, 259 (1877). ²³ JAMES: Liebigs Ann. **226**, 209 (1884).

¹⁴ GODCHOT: Compt. rend. Acad. Sciences **176**, 1151 (1923).

¹⁵ WALLACH: Liebigs Ann. **395**, 85 (1913).

33. 2-Acetylcapronsäure $\text{CH}_3\text{CO}[\text{CH}_2]_5\text{COOH}$.

1. 1-Methylcyclohepten-1 0° + 1proz. KMnO_4 schütteln.¹
2. 1-Aethyloncylohexanon-2, heiße KOH .²

34. α -Formyloenanthsäure $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{CH}(\text{CHO})\text{COOH}$.

Nitril: Jodoenanthol, AgCN , Amylalkohol kochen.³

35. α -Butyrylbuttersäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$.

- Aethylester*: 1. Butyrylchlorid, FeCl_3 ; in A gießen.⁴
2. 55 g α -Brombuttersäureester, 1 Vol. Ä + 7 g Mg . Mit Wasser zersetzen. A : 9 g.⁵
 3. Acetylbutyrylessigester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, Na-Aethylat.⁶
- Imidnitril*: 20 g Propylycyanid, 20 g Ä, 4 g Na schütteln, Wb. bis fast alles Na verschwunden. A : sehr gut.⁷
- Nitril*: 31,46 g Aethylanilin, 100 ccm Ä, 13 ccm *Li*-Butyl + 13,8 g Butyronitril 1 St. kochen. A : 90%.⁸

36. α -Butyrylisobuttersäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.

Aethylester: Butyronitril, α -Bromisobuttersäureester, Zn .⁹

37. α,α -Dimethyl- γ -acetylbuttersäure $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.

- 1.1.3-Trimethylcyclopentanon-2, CrO_3 , wenig Wasser, H_2SO_4 (1:2) schütteln. A : sehr gut.¹⁰

38. Isopropylpropionyllessigsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Aethylester: Propionitril, α -Bromisovaleriansäureester, Zink .⁹

39. α -Isobutylacetessigsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.

Aethylester: Na-Acetessigester, Isobutyljodid, Bzl 8 Stn. Wb.¹¹

40. β -Methyl- δ -acetylvaleriansäure $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$.

- 2,5 g 1.4-Dimethylcyclohexanon-2, 15 ccm Wasser, 2,1 g CrO_3 in einigen Kubikzentimetern H_2SO_4 (1:3) 4 Stn. kochen, rühren.¹² In Eg schlechter.

41. α -Butylacetessigsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.

Aethylester: 115 g Na, 2,5 l A + 650 g Acetessigester kochen, + in 2 Stn. 750 g Butylbromid. 6—10 Stn. rühren, kochen bis neutral. A : 72%.¹³

43. β,β -Dimethyl- γ -acetylbuttersäure.

- 1.1.3-Trimethylcyclopentanon-4 Wb. + CrO_3 , verd. H_2SO_4 .¹⁴

45. α -Methyl- α -propylacetessigsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.

Methylester: 1. α -Propylacetessigester + $1\frac{1}{2}$ faches d. Theorie Na, 10 T. Methanol + CH_3J . A : gut.¹⁵

¹ WALLACH: Liebigs Ann. **345**, 141 (1906).

² LESER: Compt. rend. Acad. Sciences **141**, 1032 (1905).

³ CHAUTARD: Ann. Chim. (6), **16**, 191 (1889).

⁴ HAMONET: Bull. Soc. chim. France (3), **2**, 338 (1889).

⁵ ZELTNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 591 (1908).

⁶ LOCQUIN: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 593 (1904).

⁷ WACHE: Journ. prakt. Chem. (2), **39**, 245 (1889).

⁸ ZIEGLER, EBERLE, OHLINGER: Liebigs Ann. **504**, 416 (1933).

⁹ BLAISE: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 479 (1901).

¹⁰ WALLACH: Liebigs Ann. **329**, 95 (1903).

¹¹ ROHN: Liebigs Ann. **190**, 306 (1878).

¹² WALLACH: Liebigs Ann. **397**, 193 (1913).

¹³ HESS, BAPPERT: Liebigs Ann. **441**, 153 (1925). — Org.-Synth. I, 243 (1932).

¹⁴ WALLACH: Liebigs Ann. **414**, 332 (1917).

¹⁵ STIASSNY: Monatsh. Chem. **12**, 590 (1891).

2. Methylacetessigsäuremethylester, Propyljodid + Na, Methanol. A: 75%.¹
Aethylester: 1. 160 g α -Methylacetessigester, Propyljodid, Na-Aethylat 6 Stn. kochen. A: 120 g.²

2. Propylacetessigester, Na-Aethylat, CH_3J . A: 50%.³
Amid: α -Methylacetessigsäureamid, Na-Propylat, Propyljodid. A: 70%.⁴

46. α -Methyl- α -propionylbuttersäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COC}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Aethylester: 10 g α -Propionylpropionsäureester, 40 g Bzl, 1,4 g Na + 9,5 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ 1½ Stn. Wb.⁵. Oder in A⁶.

Nitril: Propionitril, 3 T. Ä (Bzl) + Na; + $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Ä mehrere Stunden Wb.⁷

47. α -sek. Butylacetessigsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.

Aethylester: 185 g sek. Butyljodid + 23 g Na, 130 g Acetessigester 10 Stn. Wb.⁸

48. α - α -Diaethylacetessigsäure $\text{CH}_3\text{COC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COOH}$.

Methylester: 70 g Methanol, 11,5 g Na + ½ Mol Acetessigester, ½ Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ 2 Stn. kochen, nochmals alkylieren. A: 70%.⁹

Aethylester: 10 g Aethylacetyllessigester, 10 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ + allm. 3,5 g KOH-Pulver 1 St. kochen, nochmals alkylieren. A: 60%.¹⁰

Amid: Aethylacetessigsäureamid, Na-Aethylat, A, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$.¹¹

49. β -Oxo- α - γ - γ -trimethylvaleriansäure $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Aethylester: Trimethylacetessigester, CH_3J , Na-Aethylat, A kochen.¹²

50. α -Methyl- α -isopropylacetessigsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{CH}_3)(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.

Methylester: 320 g α -Methylacetessigester, 450 g Isopropyljodid, Wb. + in 20 Stn. 54 g Na, A. A: 60%.¹³

Aethylester: α -Isopropylacetessigester, Na-Aethylat, CH_3J .¹⁴

51. α - α - γ - γ -Tetramethylacetessigsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOC}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.

Aethylester: 75 g α -Bromisobuttersäureester, Ä, 10 g Mg etwas Jod. Mit Wasser zersetzen. A: 67,3%.¹⁵ Mit Zn A: gering.¹⁶

53. β -Oxopelargonsäure $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{COCH}_2\text{COOH}$.

Aethylester: Essigester, Oenanthsäureester, Na.¹⁷

54. β -Methyl- δ -propionylvaleriansäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$.

1-Methyl-4-aethylcyclohexanon-3 vorsichtig mit Chromsäure ox.¹⁸

¹ TAFEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 449 (1912).

² LIEBERMANN, KLEEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 918 (1884).

³ JONES: Liebigs Ann. **226**, 287 (1884).

⁴ HANS MEYER: Monatsh. Chem. **28**, 2 (1907).

⁵ ISRAEL: Liebigs Ann. **231**, 233 (1885).

⁶ DIECKMANN, KRON: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 1269 (1908).

⁷ HENRIOT, BOUVEAULT: Bull. Soc. chim. France (3), **1**, 172 (1889).

⁸ CLARKE: Journ. Amer. chem. Soc. **30**, 1149 (1908).

⁹ GRIGNARD: Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 954 (1903).

¹⁰ MICHAEL: Journ. prakt. Chem. (2), **72**, 554 (1905).

¹¹ HANS MEYER: Monatsh. Chem. **28**, 2 (1907).

¹² WAHLBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2073 (1911).

¹³ WILLSTÄTTER, HAT: Liebigs Ann. **418**, 151 (1919).

¹⁴ ROMBURGH: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **5**, 231 (1886).

¹⁵ SALKIND: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **38**, 100 (1906).

¹⁶ SHIDANOWITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **40**, 1362 (1908).

¹⁷ WAHL, DOLL: Bull. Soc. chim. France (4), **13**, 274 (1913).

¹⁸ WALLACH: Liebigs Ann. **397**, 206 (1913).

- 55.** *δ-Propionylcapronsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2]_3\text{COOH}$.
5 g 1-Methyl-1-propionylcyclopentanon-2 1 St. mit 2 g KOH, 20 g Wasser schütteln. A: quant.¹
- 56.** *α-Capronylpropionsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: Capronylacetessigester, CH_3J , Na-Aethylat, Ä. A: 61%.²
- 57.** *β-Methyl-ε-acetylcapronsäure* $\text{CH}_3\text{CO}[\text{CH}_2]_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$.
8,5 g 1-Methyl-4-aethyloncylohexanon-3, 12 g KOH, 150 g Wasser 1 St. kochen. A: 6,5 g.³
- 58.** *Geronsäure* $\text{CH}_3\text{CO}[\text{CH}_2]_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.
1.1.3-Trimethylcyclohexanon-2 mit 3proz. KMnO_4 schütteln.⁴
- 59.** *Isogeronsäure* $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.
5 g 1.1.3-Trimethylcyclohexanon-4 + 6,32 g KMnO_4 (3proz.) 30—40 Stn. schütteln.⁵
- 60.** *α-Butyrylisovaleriansäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{COOH}$.
Aethylester: α-Butyrylacetessigester, Isopropyljodid, Na-Aethylat. A: sehr gering.²
- 61.** *α-Amylacetessigsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: 1,7 g Na, 17 g A + 10,1 g Acetessigester, 15,5 g Amyljodid bis neutral kochen.⁶
- 62.** *α-Isopropyl-γ-acetylbuttersäure* $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{COOH}$.
1. Dihydropulegon mit KMnO_4 (2 Atome O) oxydieren.⁷
2. Dihydrocampherphoron, KMnO_4 .⁸
- 63.** *Isovalerylbuttersäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: α-Isovalerylacetessigester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Na-Aethylat. A: 85%.⁹
- 64.** *δ-Methyl-α-acetylcapronsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: Isoamyljodid, Na-Acetessigester, A.¹⁰
- 65.** *Isocapronylpropionsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: α-Isocapronylacetessigester, CH_3J , Na-Aethylat. A: 75%.⁹
- 66.** *γ-Methyl-α-acetylcapronsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: 2,3 g Na, 35 ccm A + 18 g Acetessigester + allm. 15 g akt. Amylbromid, 1 St. Wb.¹¹
- 67.** *β-Methyl-α-acetylcapronsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: 85 g Acetessigester, 200 g Bzl, 15 g Na Wb. Na-Reste entfernen. + 97,5 g 2-Jodpentan 15 Stn. Wb., 6 Stn. stehen. A: 57%.¹²

¹ BLAISE, KOEHLER: Bull. Soc. chim. France (4), 7, 714 (1910).² LOCQUIN: Bull. Soc. chim. France (3), 31, 594 (1904).³ LESER: Bull. Soc. chim. France (3), 23, 372 (1900).⁴ MASSON: Compt. rend. Acad. Sciences 154, 518 (1912).⁵ WALLACH: Liebigs Ann. 324, 109 (1902).⁶ PONZIO, PRANDI: Gazz. chim. Ital. 28 II, 280 (1898).⁷ WALLACH: Liebigs Ann. 327, 138 (1903).⁸ SEMMLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 239 (1904).⁹ LOCQUIN: Bull. Soc. chim. France (3), 31, 595 (1904).¹⁰ LOCQUIN: Bull. Soc. chim. France (3), 31, 759 (1904).¹¹ RUPE, WILD: Liebigs Ann. 414, 117 (1917).¹² CLARKE: Amer. chem. Journ. 39, 90 (1908).

68. α -Methyl- α -propionylvaleriansäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COC}(\text{CH}_3)(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Methylester: 5 g α -Propionylpropionsäuremethylester, 5,9 g Propyljodid + 0,8 g Na, 8 g A Rohr $2\frac{1}{2}$ Stn. 120 — 130° .¹

69. β -Isopropyl- γ -acetylbuttersäure $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2\text{COOH}$.
1. 10 g Isopropyl-dihydroresorcin, 40 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$, 200 g Wasser 36 Stn. kochen.²
2. 6,2 g Apofenchen in kalter, neutraler Lösung + 16 g KMnO_4 (2proz.) 10 bis 12 Stn. schütteln.³

70. α -Aethyl- α -isopropylacetessigsäure $\text{CH}_3\text{COC}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{COOH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
Aethylester: Na-Aethylacetessigester, Isopropyljodid, A kochen. A: 80 g aus 135 g Ester.⁴

71. β - β -Dimethyl- δ -acetylvaleriansäure $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOH}$.
10 g 1.1.4-Trimethylcyclohexen-3, 25 g Eg 0° 12 Stn. mit Ozon (oder KMnO_4).⁵

72. δ -Methyl- δ -acetylcapronsäure $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2[\text{CH}_2]_3\text{COOH}$.
11 g 1.1.2-Trimethylcyclohexanon-3, 250 g Wasser, 4proz. KMnO_4 (650 ccm) 64 Stn. schütteln. A: 13,8 g.⁶

73. α -Methyl- α -isobutylacetessigsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})\text{COCH}_3$.
Aethylester: α -Isobutylacetessigester, NaNH_2 , CH_3J , Bzl, Wb.⁷

74. Pentamethylacetessigsäure $(\text{CH}_3)_3\text{CCOC}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.
Aethylester: 3-Oxo-4.4-dimethylpentancarbonsäure-2-ester, CH_3J , Na-Aethylat, A 3 T kochen.⁸

75. ζ -Propionyloenanthsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}[\text{CH}_2]_6\text{COOH}$.
Aethylester: Korksäureesterchlorid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnJ}$.⁹

76. δ -Propionyloenanthsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)[\text{CH}_2]_3\text{COOH}$.
5 g 1-Aethyl-1-propionylcyclopentan-2, 2 g KOH, 20 g Wasser 1 St. schütteln. A: quant.¹⁰

77. α -Hexylacetessigsäure $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: 3,5 g Na, 60 g A, 22 g Acetessigester allm. zu 32 g Hexyljodid Wb.¹¹

78. β -Methyl- δ -isobutyrylvaleriansäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$.
1. 30 g Menthol, 30 g Eg allm. in 22,5 g CrO_3 , 22,5 g Wasser, 150 g Eg. $\frac{1}{2}$ St. 90° . Oxydation wiederholen. A: 75%.¹²
2. 35 g Menthon, Wasser, Sauerstoff $3\frac{1}{2}$ Mon. belichten. A: 13,8 g.¹³
3. 4.5-Dibrom-p-menthanon-3, 2proz. KOH schütteln.¹⁴

¹ PINGEL: Liebigs Ann. **245**, 93 (1888).

² CROSSLEY: Journ. chem. Soc. London **81**, 680 (1902).

³ BOUVEAULT, LEVALLOIS: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 809 (1910). — WALLACH: Liebigs Ann. **379**, 187 (1911).

⁴ CLARKE: Amer. chem. Journ. **39**, 577 (1908).

⁵ AUWERS, LANGE: Liebigs Ann. **409**, 171 (1915).

⁶ CROSSLEY, RENOUF: Journ. chem. Soc. London **99**, 1111 (1911).

⁷ FREYLON: Ann. Chim. (8), **19**, 557 (1910).

⁸ WAHLBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2075 (1911).

⁹ BLAISE, KOEHLER: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 225 (1910).

¹⁰ BLAISE, KOEHLER: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 718 (1910).

¹¹ BLAISE, LUTTRINGER: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 827 (1905).

¹² BECKMANN, MEHRLÄNDER: Liebigs Ann. **289**, 368 (1895).

¹³ CIAMICIAN, SILBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 1513 (1909).

¹⁴ WALLACH: Liebigs Ann. **414**, 293 (1917).

79. β,β -Dimethyl- ε -acetylcapronsäure $\text{CH}_3\text{CO}[\text{CH}_2]_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

1. Tetrahydroeucarvon, ber. Menge 4proz. KMnO_4 6 Stn. schütteln.¹
2. 5 g Tetrahydroeucarvon, 15 ccm H_2SO_4 (1:3), Eis + 4,5 g CrO_3 , wenig Wasser bis rein grün (mehrere Stunden) schütteln.²
3. Dimethyl-4-acetylcyclohexanon-3, wäss. KOH kochen.³

80. 8-Methylnonanon-6-säure-1 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CO}[\text{CH}_2]_4\text{COOH}$.

IsobutylZnJ, Toluol E.K. + Adipinesterchlorid, Toluol $\frac{1}{4}$ St. stehen.⁴

81. α -sek. Hexylacetessigsäure $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.

Aethylester: 5,8 g Na, 60 ccm A + 32,5 g Acetessigester, 53 g sek. Hexyljodid Rohr 14 Stn. 100°. A: 30%.⁵

82. ζ -Oxo- β,ε -dimethylheptan- α -carbonsäure $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$.

1.4-Dimethyl-1-aethylonycyclohexanon-2, 10proz. wäss. KOH kochen.⁶

83. δ,δ -Dimethyl- ε -acetylcapronsäure $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2[\text{CH}_2]_3\text{COOH}$.

1.1-Dimethyl-2-aethylonycyclohexanon-3, alk. KOH. Wässrige Lauge spaltet in Essigsäure und Dimethylcyclohexanon.⁷

84. β -Isopropyl- δ -acetylvaleriansäure $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2\text{COOH}$.

1. 5 g Tetrahydrocarvon, 15 ccm H_2SO_4 (1:3), Eis, + 9,5 g CrO_3 in wenig Wasser schütteln bis rein grün. A: gut.⁸

2. 10 g Tetrahydrocarvon 40—45° + allm. 4proz. KMnO_4 in 2 T. A: 4,5 g Semicarbazon. Mit Isoamylnitrit, HCl. A: 2,25 g Semicarbazon.⁹

3. 3-Methoethylheptanon-6-al-1 + verd. KMnO_4 (1,25 Atome O) ox., bis rote Farbe bestehen bleibt.¹⁰

4. Carvotanacetondibromid (aus 20 g Carvotanaceton, 6,9 ccm Brom in Cu-Gefäß), 22 g KOH, 1100 g Wasser 2—3 Stn. schütteln, dann 1—2 Stn. bei 100° schütteln.¹¹

Nitrit: Durch Campherimin 100° 8—10 Stn. 100° schütteln.¹²

85. α,α -Dipropylacetessigsäure $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.

Aethylester: 27 g Na, 270 g A + 202,2 g α -Propylacetessigester + allm. 200 g Propyljodid. A: 119 g.¹³

86. α -Isocapronylisobuttersäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.

Aethylester: Isocapronitrit, α -Bromisobuttersäureester, Zn. Mit Wasser zersetzen.¹⁴

¹ BAEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 2073 (1898).

² WALLACH, KOEHLER: Liebigs Ann. **339**, 109 (1905).

³ LESER: Ann. Chim. (8), **26**, 256 (1912).

⁴ SPÄTH, DARLING: Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 739 (1930).

⁵ LEES, Journ. chem. Soc. London **81**, 1594 (1902).

⁶ LESER: Bull. Soc. chim. France (3), **25**, 199 (1901).

⁷ LESER: Bull. Soc. chim. France (3), **21**, 548 (1899).

⁸ WALLACH: Liebigs Ann. **339**, 113 (1905). — CHALLENGER: Diss. Göttingen **21**, 38 (1912). ⁹ BAEYER, OEHLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 31, 36 (1896).

¹⁰ SEMMLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 2961 (1907).

¹¹ WALLACH: Liebigs Ann. **414**, 284 (1917).

¹² MAHLA, TIEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 1930 (1900).

¹³ BURTON: Amer. chem. Journ. **3**, 386 (1882).

¹⁴ BLAISE: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 479 (1901).

87. α -Isovalerylisovaleriansäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
Aethylester: 1. 2 Mol Isovaleriansäurechlorid, etwas üb. 1 Mol FeCl_3 . Mit A zerlegen. A: gering.¹
 2. 60 g α -Bromisovaleriansäureester, 75 ccm Ä, 25 ccm Bzl, Mg. 1 St. stehen. A: 60,3 g.²
88. α -Isobutyl- α -propionylpropionsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})\text{COCH}_2\cdot\text{CH}_3$.
Methylester: 6 g α -Propionylpropionsäuremethylester + 0,9 g Na, 9 ccm A + 7,2 g Isobutyljodid 2 T 180°.³
89. β -Isopropyl- γ -acetylvaleriansäure $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_2\text{COOH}$.
 20 g Thujamenthon, 20 ccm Eg kühlen + 20 g CrO_3 , 20 g Wasser, 100 ccm Eg $\frac{1}{2}$ St. Wb.⁴
90. α -Aethyl- α -isobutylacetessigsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{COOH})\text{COCH}_3$.
Aethylester: 1. 16 g Aethylacetessigester, 23 g Isobutyljodid, + 2 g Na, 50 ccm A $2\frac{1}{2}$ Stn. kochen. A: 50%.⁵
 2. 116 g Isobutylacetessigester + 14,5 g Na, 145 g A + 105 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ 10 Stn. kochen. A: 82 g.⁶
91. α -Acetylperlorgonsäure $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_6\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: Na-Acetessigester, Heptyljodid, A, 6 Stn. Wb.⁷
92. β -Methyl- α -acetylcaprylsäure $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: Na-Acetessigester, 2-Jodpentan. Brompentan reagiert nur äußerst langsam.⁸
93. α -Octylacetessigsäure $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_7\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: Na-Acetessigester, 10 T. A, 1-Jodoctan 3 Stn. Wb. A: 70%.⁹
94. β -Methyl- α -acetylperlorgonsäure $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: 2-Jodoctan, Na-Acetessigester. A: 50%.¹⁰
95. α -Isocapronylisocapronsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
Imidnitril: 20 g Capronitril, 20 g Ä, 4 g Na mehrere Stunden kochen. Zerlegen mit Wasser.¹¹
96. Dibutylacetessigsäure.
Aethylester: 10 g Butylacetessigester, 8 g Butylbromid + 1 g Na, 25 ccm A in 4 Stn., kochen. A: 5 g.¹²
97. α - α -Diisobutylacetessigsäure.
Aethylester: Na- α -Isobutylacetessigester, Isobutyljodid 10 Stn. kochen.¹³

¹ HAMONET: Bull. Soc. chim. France (3), 2, 343 (1889).² ZELTNER: Journ. prakt. Chem. (2), 78, 118 (1908).³ PINGEL: Liebigs Ann. 245, 94 (1888).⁴ WALLACH: Liebigs Ann. 323, 357 (1902).⁵ DIECKMANN: Liebigs Ann. 317, 83 (1901).⁶ GUYE, JEANPRÉTRE: Bull. Soc. chim. France (3), 13, 183 (1895).⁷ JOURDAN: Liebigs Ann. 200, 105 (1880).⁸ VENABLE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 13, 1651 (1880).⁹ GUTHZEIT: Liebigs Ann. 204, 2 (1880).¹⁰ LOCQUIN: Bull. Soc. chim. France (3), 31, 760 (1904).¹¹ WACHE: Journ. prakt. Chem. (2), 39, 249 (1889).¹² HESS, BAPPERT: Liebigs Ann. 441, 153 (1925).¹³ MIXTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 7, 500 (1874).

98. α -Tetrahydrogeranylacetessigsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CH}[\text{CH}_2]_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}\cdot(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.

Aethylester: 2 g Na, 30 g A + 11 g Acetessigester + 23 g Tetrahydrogeranyl-bromid 1 St. stehen, 9 Stn. Wb. A: 16 g.¹

99. β -Ketoundecylsäure.

Aethylester: Pelargonsäurechlorid, Na-Acetessigester.²

100. β -Ketomyristinsäure.

Aethylester: Laurinsäurechlorid, Na-Acetessigester.²

101. α -Oenanthyloenanthsäure $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{15}\text{COCH}(\text{COOH})[\text{CH}_2]_4\text{CH}_3$.

Aethylester: 2 Mol Oenanthensäurechlorid, etwas über 1 Mol FeCl_3 . Zersetzen mit A.³

102. β -Methyl- α -butyrylpelargonsäure $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COOH})\text{COCH}_2\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Aethylester: α -Butyrylacetessigester, 2-Jodoctan, Na-Aethylat. A: 45%.⁴

103. 12-Ketotridecan-1-carbonsäure.

Aethylester: 130 g Zn, 15 g Cu-Pulver erhitzen; + 145 g CH_3J , *Essigester*, Toluol 0° + 85 g Brassylsäuremonoäthylester, 85 g Toluol 2 T stehen. A: 60 g. Analog 8-Ketomonan-1-carbonsäure (mit Azelainsäure), 9-Ketodecan-1-carbonsäure (mit Sebacinsäure).⁵

104. α -Undecylacetessigsäure $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{10}\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.

Aethylester: 1,46 g Na, 24 ccm A + 8,6 g Acetessigester + 18,8 g Undecyljodid Rohr 10 Stn. 120°. A: 8,7 g.⁶

105. 9-Ketohexadecansäure $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_6\text{CO}[\text{CH}_2]_7\text{COOH}$.

Methylester: Azelainsäuremethylesterchlorid, HeptylMgBr, Ä.⁷

106. 10-Ketopalmitinsäure.

31 g Sebacylchlorid, 250 ccm Ä rühren + 0,11 Mol HexylMgBr, Ä in 1 St., 1/2 St. rühren 25—26°. A: 28%.

Analog 10-Ketostearinsäure, 10-Ketoisopalmitinsäure, 10-Ketoisostearinsäure, 10-Ketoisomyristinsäure.⁸

107. β -Methyl- α -caprylpelargonsäure $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{COCH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot[\text{CH}_2]_5\text{CH}_3$.

Aethylester: α -Caprylacetessigester, 2-Jodoctan, Na-Aethylat. A: 30%.⁹

108. α,α -Diheptylacetessigsäure $(\text{CH}_3[\text{CH}_2]_6)_2\text{C}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.

Aethylester: Na- α -Heptylacetessigester + etwas üb. 1-Jodheptan, A 2 T kochen. Feuchtigkeit ausschließen.¹⁰

109. β -Ketostearinsäure.

Aethylester: Palmitinsäurechlorid, Na-Acetessigester.²

¹ ISHIZAKA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 2455 (1914).

² ASAHINA, NAKAYAMA: Journ. pharmac. Soc. Japan **1925**, Nr. 526, 3.

³ HAMONET: Bull. Soc. chim. France (3), **2**, 339 (1889).

⁴ LOCQUIN: Compt. rend. Acad. Sciences **135**, 110 (1902).

⁵ RUZICKA, STOLL: Helv. chim. Acta **10**, 692 (1927).

⁶ MAJIMA, NAKAMURA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 1602 (1915).

⁷ DAVIES, ADAMS: Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 1752 (1928).

⁸ FORDYCE, JOHNSON: Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3368 (1933).

⁹ LOCQUIN: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 596 (1904).

¹⁰ JOURDAN: Liebigs Ann. **200**, 112 (1880).

110. α,α -Dioctylacetessigsäure $(\text{CH}_3[\text{CH}_2]_7)_2\text{C}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.

Aethylester: α -Octylacetessigester, Na-Aethylat, A, 1-Jodoctan 2—3 Stn. kochen. A: sehr gut.¹

111. $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetraisobutylacetessigsäure $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_2\text{CHCOC}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{COOH}$.

Aethylester: Diisobutylbromessigester, Trioxymethylen, Mg, Ä. A: gering.²

112. β -Acetylacrylsäure $\text{CH}_3\text{COCH}:\text{CHCOOH}$.

3.5.5-Trichlorderivat: 1.4.4-Dichlorcyclopenten-1-dion-3.5, konz. HCl mehrere Stunden 100°.³

β,β -Tribromderivat: 6 g 4.4-Dibromcyclopenten-1-dion-3.5, 72 g HNO_3 (1:2) 3 Stn. kochen.⁴

113. α -Acetylacrylsäure $\text{CH}_3\text{COC}(:\text{CH}_2)\text{COOH}$.

Aethylester: 13 g Na-Acetat, 13 g Wasser, 13 g Acetessigester 20° + 7,5 g 40proz. Formalin stehen. A: quant.⁵

114. δ -Oxo- β -amylen- α -carbonsäure $\text{CH}_3\text{COCH}:\text{CHCH}_2\text{COOH}$.

2.2.4.6.6-Pentachlorderivat: Pentachloreyclohexen-1-dion-3.5, 10proz. Na-Acetat stehen.⁶

115. δ -Oxo- β -amylen- β -carbonsäure $\text{CH}_3\text{COCH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

3.5.5-Trichlorderivat: 1 g 2.4.4-Trichlor-5-imino-1-methylcyclopenten-1-on-3, 30 g konz. HCl 10 Stn. 100°.⁷

116. α -Aethylidenacetessigsäure $\text{CH}_3\text{COC}(:\text{CHCH}_3)\text{COOH}$.

Aethylester: 10 g Acetaldehyd, 30 g Acetessigester E. K. HCl einleiten, 1 T stehen. A: 80%.⁸ Dieselbe A: mit Piperidin oder alk. NH_3 .⁹

117. δ -Oxo- β -methyl- β -amylen- α -carbonsäure $\text{CH}_3\text{COCH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$.

2.2.4.6.6.6-Hexachlorderivat: 3 g Orcin, 10 g Eg + 160—180 g Chlorkalklösung (3,5—3,6 g HClO).¹⁰

118. Allylacetessigsäure $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.

Aethylester: Na-Acetessigester, wenig Bzl oder A + sehr langsam Allyljodid (-bromid), 1 St. Wb. A: sehr gut.¹¹

Nitril: 41 g Diacetonitril, 100 ccm Bzl, 11,5 g Na 12 Stn. stehen, + 84 g Allyljodid Wb. 2 Stn. A: 20%.¹²

119. α -Isopropylidenacetessigsäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.

Aethylester: 60 g Acetessigester, 30 g Aceton —5° mit HCl sätt. 14 T —5°, mit Diaethylanilin zerlegen. A: 15 g.¹³

¹ GUTHZEIT: Liebigs Ann. **204**, 9 (1880).

² FREYLON: Ann. Chim. (8), **20**, 83 (1910).

³ ZINCKE, FUCHS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 1679 (1893).

⁴ WOLFF, RÜDEL: Liebigs Ann. **294**, 198 (1896).

⁵ D. R. P. 80216 (1895).

⁶ ZINCKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 3779 (1890).

⁷ ZINCKE, FUCHS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 1680 (1893).

⁸ CLAISEN, MATTHEWS: Liebigs Ann. **218**, 172 (1883).

⁹ KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 735, 745 (1898).

¹⁰ ZINCKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 322 (1892).

¹¹ WOLFF: Liebigs Ann. **201**, 47 (1880). — BRÜHL: Journ. prakt. Chem. (2), **50**, 133 (1894).

¹² MOHR: Journ. prakt. Chem. (2), **90**, 211 (1914).

¹³ SCHEIBER, MEISL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 253 (1915).

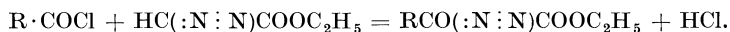
- 120.** *α-Isobutylidenacetessigsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}:\text{C}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: 13 g Acetessigester, 8 g Isobutyraldehyd E.K. + 0,2 g Piperidin 24 Stn. E.K. A: 80%.¹ Auch mit HCl.²
- 121.** *α-Methyl-α-allylacetessigsäure* $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: Methylacetessigester, Na-Aethylat, Allyljodid oder Allylacetessigester, Na-Aethylat, CH_3J . A: sehr gut.³
- 122.** *δ-Isobutylidenlävulinsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}:\text{CHCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.
 34,8 g Lävulinsäure, 24 g NaOH, 470 g Wasser, 21,6 g Isobutyraldehyd, Wb. bis Rückfließen aufhört. A: 40 g.⁴
- 123.** *2-Methyl-5-methylsäurehepten-2-on-6* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: 56 g Acetessigester, 100 g Dimethyltrimethyldibromid + 20 g Na, 250 ccm A 4 Stn. Wb. A: gut.⁵
- 124.** *2-Methyl-5-methylsäurehepten-4-on-6* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}:\text{C}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: Isovaleraldehyd, Acetessigester E.K. + 0,2 g Piperidin 24 Stn. stehen. A: gut.¹ Auch mit HCl.²
- 125.** *2-Methylnonen-2-on-6-säure-9* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.
Aethylester: Monochloressigester, Na-Acetylmethylheptenon, A, Na-Aethylat mehrere Stunden Wb.⁶
- 126.** *Isopulegonsäure* $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$.
Oxim: Pulegon, alk. Na-Aethylat 0° + Amylnitrit mehrere Stunden stehen.⁷
- 127.** *β-Thujaketonsäure* $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{C}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]:\text{CHCOOH}$.
 310 g KMnO_4 , 5 l Wasser 30—40° + 130 g Thujaöl $\frac{1}{2}$ St. schütteln. Wb. A: sehr gut.⁸
- 128.** *2,4-Dimethyl-5-methylsäurehepten-2-on-6* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: Na-Acetessigester, $\omega.\omega.\omega'$ -Trimethyldibromid.⁹
- 129.** *α-Oenanthylidenacetessigsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{CH}:\text{C}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: Oenanthol, Acetessigester E.K. + 0,2 g Piperidin 24 Stn. stehen. A: 85%.¹
- 130.** *6-Aethyl-3-methylsäureocten-5-on-2* $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: 1,3-Dibrom-3-aethylpentan, Na-Acetessigester.¹⁰
- 131.** *α,α-Diallylacetessigsäure* $(\text{CH}_2:\text{CHCH}_2)_2\text{C}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: 1. *α*-Allylacetessigester, alk. Na-Aethylat, Allylbromid.¹¹
 2. Acetessigester, 2 Mol Jodallyl in mehreren Stunden auf Zink, kühlen, 1 St. 50—60° schütteln.¹²

¹ Siehe Note 9 auf S. 323.² Siehe Note 8 auf S. 323.³ JAMES: Liebigs Ann. **226**, 207 (1884).⁴ MEINGAST: Monatsh. Chem. **26**, 268 (1905).⁵ SSOLONINA: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **36**, 947 (1904).⁶ BARBIER, LESER: Bull. Soc. chim. France (3), **17**, 751 (1897).⁷ CLARKE, LAPWORTH, WECHSLER: Journ. chem. Soc. London **93**, 37 (1908).⁸ WALLACH: Liebigs Ann. **272**, 113 (1892).⁹ SSOLONINA: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **36**, 976 (1904).¹⁰ SSOLONINA: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **36**, 1217 (1904).¹¹ Siehe Note 11 auf S. 323.¹² HOFMANN: Liebigs Ann. **201**, 77 (1880).

IV. Diketonsäuren.

1.2-Diketonsäuren.

Diazoessigsäureester von 1.2-Diketonsäuren entstehen aus Diazoessigester und Säurechlorid:

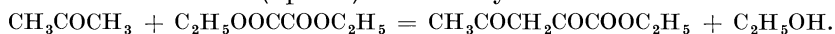


Acetyldiazoessigester: Acetylchlorid, Diazoessigester (1).

Propionyldiazoessigester: Propionylchlorid, Diazoessigester (4).

Ester der 1.3-Diketonsäuren.

Kondensation von Methylketonen mit Oxalester durch
(5proz.) Na-Aethylat.^{1, 2}



Man läßt längere Zeit bei niedriger Temperatur (unter Rühren) stehen.

Acetonoxalester: Oxalester, Aceton, Na-Aethylat (3).

Propionylbrenztraubensäureester: Oxalester, Methylaethylketon, Na-Aethylat (5).

Butyrylbrenztraubensäureester: Oxalester, Methylpropylketon, Na-Aethylat (11).

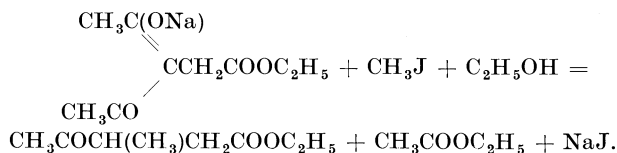
Isobutyrylbrenztraubensäureester: Oxalester, Methylisopropylketon, Na-Aethylat (12).

Trimethylacetylbrenztraubensäureester: Oxalester, Pinakolin, Na-Aethylat (18).

Mesityloxydoxalester: Oxalester, Mesityloxyd, Na-Aethylat (43).

α,γ -Dioxo- η -methyl- ζ -octylen- α -carbonsäureester: Oxalester, Methylheptenon, Na-Aethylat (44).

Die Ester geben Metallverbindungen, doch lassen sich diese gewöhnlich nicht alkylieren, vielmehr entstehen meist bei dahin zielenden Versuchen³ unter Verdrängung eines Acyls durch Alkyl Monoketosäureester:

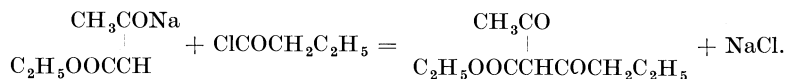


Immerhin gelingt die Alkylierung von Acetonoxalester.

Methylacetylbrenztraubensäureester: Na-Acetonoxalester, CH_3J oder Dimethylsulfat (8).

Triacetessigsäurechlorid entsteht aus Malonylchlorid, Aceton und CaCO_3 (7).

C-Acylierung des Acetessigesters.



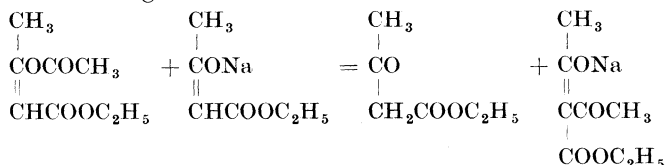
¹ CLAISEN, STYLOS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 2188 (1887). — LAPWORTH, HANN: Journ. chem. Soc. London **81**, 1485 (1902). — DIELS, SIELISCH, MÜLLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1333 (1906). — COUTURIER: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 928 (1910).

² ELION: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **3**, 263 (1884). — CONRAD, GAST: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 1341 (1898). — MARCH: Ann. Chim. (7), **26**, 306 (1902). — BOUVEAULT, BONGERT: Bull. Soc. chim. France (3), **27**, 1101 (1902).

³ Der verwendete Alkohol muß ganz wasserfrei sein. LAPWORTH, HANN: Journ. chem. Soc. London **81**, 1486 (1902).

Na-Acetessigester, in Aether suspendiert, wird mit dem Säurechlorid versetzt. Das entstandene Gemisch von O- und C-Acylacetessigester kann man durch Extraktion mit Alkali trennen, oder man verwandelt das O-Acylderivat in die C-Verbindung, indem man die Lösung in Aether oder Essigester mit einer Spur Acetessigester erwärmt, bei Anwesenheit alkalischer Agentien (K_2CO_3).

Nach den Gleichungen:



wird bei Gegenwart einer kleinen Menge Na-Acetessigesters die entsprechende Menge freien Acetessigesters gebildet, die nun wieder durch das Carbonat in die Metallverbindung übergeführt und als solche C-alkyliert werden kann, worauf wieder freier Acetessigester vorhanden ist, der aufs neue in Reaktion tritt.

Diacetessigester: Na-Acetessigester, Ä, Acetylchlorid. Oder aus O-Acetylacetessigester, Na-Acetessigester, K_2CO_3 (9).

α -*Diacylpropionsäureester*: Na- α -Methylacetessigester, Acetylchlorid (16).

α -*Propionylacetessigester*: Na-Acetessigester, Ä, Propionylchlorid (13).

α -*Butyrylacetessigester*: Na-Acetessigester, Ä, Butyrylchlorid, oder O-Butyrylacetessigester, Essigester, Acetessigester (19).

α -*Isobutyrylacetessigester*: Na-Acetessigester, Isobutyrylchlorid (23).

Aethyldiacetyllessigester: Na- α -Aethylacetessigester, Acetylchlorid, Ä (26).

α -*Isovalerylacetessigester*: Na-Acetessigester, Isovalerylchlorid (29).

α -*Methyl- α -butyrylacetessigester*: Na- α -Methylacetessigester, Butyrylchlorid (30).

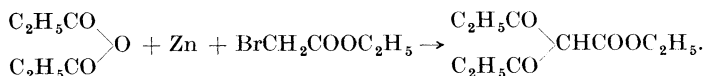
α -*Capronylacetessigester*: Na-Acetessigester, Capronylchlorid (34).

Butyrylisobutyrylessigester: Na-Butyrylessigester, Isobutyrylchlorid (37).

α -*Isocapronylacetessigester*: Na-Acetessigester, Isocapronylchlorid (38).

Einwirkung von Fettsäureanhydriden auf Bromessigester und Zink.¹

In erster Phase bildet sich ein dem Acetessigester analoger β -Ketosäureester, der dann durch das noch vorhandene Anhydrid acyliert wird. Die Summengleichung ist z. B.:



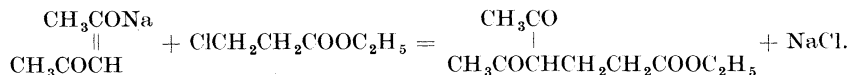
Diacetessigester: Acetanhydrid, Bromessigester, Ä, Zink (9).

Dipropionyllessigester: Propionsäureanhydrid, Bromessigester, Ä, Zink (20).

Dibutyrylessigester: Buttersäureanhydrid, Bromessigester, Ä, Zink (36).

Kondensation von Halogenfettsäureestern mit Na-Acetylaceton.²

Z. B.:



¹ LUNIAK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4808 (1909).

² MARCH: Ann. Chim. (7), **26**, 300 (1902). — GARNER, REDDICK, FINK: Journ. Amer. chem. Soc. **31**, 667 (1909). — GIUA: Atti R. Accad. Scienze Torino **62**, 162 (1927).

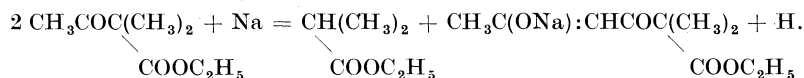
β.β-Diacetylpropionsäureester: Na-Acetylaceton, Chlor(Brom)essigester (15).
γ.γ-Diacetylbuttersäureester: Na-Acetylaceton, *β*-Chlorpropionsäureester (21).
α-Methyl-β.β-diacetylpropionsäureester: Na-Acetylaceton, *α*-Brompropionsäureester (25).

α-Aethyl-β.β-diacetylpropionsäureester: Na-Acetylaceton, *α*-Brombuttersäureester, Ä (31).

α.α-Dimethyl-β.β-diacetylpropionsäureester: Na-Acetylaceton, *α*-Bromisobuttersäureester (32).

Einwirkung von Natrium auf *α.α*-Dialkylacetessigester¹
 bei höherer Temperatur (110—125°).

Während die *α.α*-Dialkylacetessigester bei mittlerer Temperatur wegen mangelnder Enolisierungstendenz nicht angegriffen werden, reagiert Natrium bei höherer Temperatur rasch unter Wasserstoffentwicklung, wobei einerseits Fettsäureester, andererseits Na-*γ*-Acetyl-*α.α*-dialkylacetessigester entsteht:



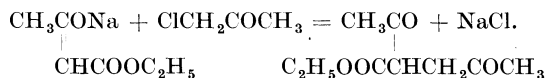
An Stelle von Natrium kann auch trockenes Na-Aethylat Verwendung finden.

α.α-Dimethyltriacetessigester: Dimethylacetessigester, Na (22).

α.α-Diaethyl-γ-acetylacetessigester: Diaethylacetessigester, Na (39).

1.4-Diketonsäuren.

Durch Kondensation von Na-Acetessigester mit *α*-Chlorketonen:²



α-Acetonylacetessigester: Na-Acetessigester, Chloraceton (14).

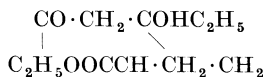
α.β-Diacetylbuttersäureester: Na-Acetessigester, Methyl-*α*-chloräthylketon (24).

γ-Oxo-β.β-dimethyl-α-acetylvaleriansäure-γ-oximinoester: Na-Acetessigester, Amylennitrosat (33).

γ-Oxo-β.β-dimethyl-α-propyl-α-acetylvaleriansäure-γ-oximinoester: Na-Propylacetessigester, Amylennitrosat (41).

1.5-Diketonsäuren.

Für den *α-Acetyl-γ-propionylbuttersäureester*, aus Na-Acetessigester, *β*-Chloräthylketon, kommt auch die Formel eines cyclischen Oxyketocarbonsäureesters:



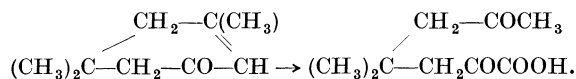
in Betracht.³

¹ CONRAD, GAST: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 1340, 2956 (1898). — DIECKMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 2678 (1900). — DIECKMANN, KRON: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 1268 (1908).

² WELTNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 66 (1884). — OSSIPOW: Bull. Soc. chim. France (3), **3**, 326 (1890). — BORSCHÉ, SPANNAGEL: Liebigs Ann. **331**, 315 (1904). — KORSCHUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2185 (1904); **38**, 1127 (1905). — Gazz. chim. Ital. **41**, 1, 186 (1911). — WILLSTÄTTER, CLARKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 307 (1914).

³ RABE: Liebigs Ann. **360**, 266 (1908).

Durch Ringsprengung mittels KMnO_4 entsteht aus Isoacetophoron eine freie 1.5-Diketocarbonsäure:¹



1.7-Diketonsäuren.

α,ε -Diacetylcapronsäureester: Na-Acetessigester, Methyl- δ -brombutylketon (35).
 α -Methyl- α,ε -diacetylcapronsäureester: Na-Methylacetessigester, Methyl- δ -brombutylketon (40).

V. Aldehydokeronsäuren.

Acetalester. β,γ -Diketobuttersäureesteracetal: Na-Diaethoxyessigester, Essigester (2).

$3,4$ -Dioxobutan- β -carbonsäureesteracetal: Na- γ -Diaethoxyacetessigester, CH_3J (6).

α -Glyoxyisobuttersäureesteracetal: Na- γ,γ -Diaethoxyacetessigester, CH_3J (10).

Durch Ringsprengung.

β,η -Dioxo- ε -methylheptan- α -carbonsäure: 1-Methylcyclohexen-3-essigsäure-4-ester, Ozon (27).

VI. Ungesättigte Diketonsäuren.

α,β -Diacetylbrenzterebinsäureester: Na-Acetessigester, Brommesityloxyd (45).

Beschreibung der Synthesen.

1. Acetylglyoxylsäure $\text{CH}_3\text{COCOCOCH}_3$.

Acetyldiazoessigester: Diazoessigester, Acetylchlorid 2 T stehen.²

2. β,γ -Diketobuttersäure $\text{OHCCOCH}_2\text{COOH}$.

γ,γ -Diaethoxyester: 180 g Diaethoxyessigester, 48 g Na, 277 g Essigester 2 Stn. 80°. A: 202 g.³

3. Acetonoxalsäure $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCOCH}_3$.

Aethylester: 290 g Aceton, 730 g Oxalester 0° in 5proz. Na-Aethylat. 1 St. rühren. A: 66%.⁴

4. Propionylglyoxylsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCOCOCH}_3$.

Propionyldiazoessigester: 30 g Diazoessigester, 12,2 g Propionylchlorid kühlen. 1 T 60°. ⁵

5. Propionylbrenztraubensäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCOCH}_3$.

Aethylester: 12,5 g Na, 125 g A E.K. rühren, + 36 g Methylaethylketon, 73 g Oxalester 17 Stn. stehen. A: 50 g.⁶

6. $3,4$ -Dioxobutan- α -carbonsäure-2 $\text{OHCCOCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

γ,γ -Diaethoxyester: 41,6 g γ -Diaethoxyacetessigester + 4,4 g Na, 50 ccm A + 30 g CH_3J 1/2 St. Wb. A: 42 g.⁷

¹ BREDT: Liebigs Ann. **299**, 175, 188 (1898).

² STAUDINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 1917, 1985 (1916).

³ JOHNSON, MIKESKA: Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 812 (1919).

⁴ Org.-Synth. I, 234 (1932).

⁵ STAUDINGER, BECKER, HIRZEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 1985 (1916).

⁶ DIELS, SIELISCH, MÜLLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1333 (1906).

⁷ DAKIN, DUDLEY: Journ. chem. Soc. London **105**, 2456 (1914).

7. *Triacetsäure* $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_2\text{COOH}$.

Chlorid: 28 g Malonylchlorid, 11,5 g Aceton, 20 g CaCO_3 kühlen. Nach Reaktionsablauf + einige Gramm Aceton 12 Stn. stehen.¹

8. *Methylacetylbuttersäure* $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COCOOH}$.

Aethylester: 30 g Na-Acetonoxalester, 38 g CH_3J (oder 21 g Dimethylsulfat), Bzl 8 Stn. Wb. (2 Stn. 130°). A: gut.²

9. *Diacetessigsäure* $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHCOOH}$.

Aethylester: 1. 40 g Zink, etwas Ä, 51 g Acetanhydrid + allm. 83,5 g Bromessigester, 150 ccm Ä, kühlen, 1 St. kochen, 12 Stn. stehen. A: 21,2 g Cu-Salz.³

2. 10 g O-Acetylacetessigester, 50 g Ä, 1 g *Acetessigester* (z. Einl. d. Reakt.) + 1,4 g Na, Wb. A: 5,4 g Cu-Salz. Mit K_2CO_3 A: 6 g.⁴

3. 65 g Acetessigester, 9 g Na, etwas üb. 1 Vol. Ä + 60 g Acetylchlorid, 100 ccm Ä 0° rühren, 15 Min. kochen. A: sehr gut.⁵

10. α -*Glyoxyisobuttersäure* $\text{OHCCOC}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.

γ,γ -*Diaethoxyaethylester*: 1 Mol γ,γ -Diaethoxyacetessigester, etwas üb. 1 Mol CH_3J + 2,3 g Na, 35 ccm A $1/2$ St. Wb. Alkylierung wiederholen. A: 19 g.⁶

11. *Butyrylbrenztraubensäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCOOH}$.

Aethylester: 20 g Methylpropylketon, 40 g Oxalester allm. auf 5,7 g Na, 70 ccm A. Mehrere Stunden stehen.⁷

12. *Isobutyrylbrenztraubensäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_2\text{COCOOH}$.

Aethylester: 20 g Methylisopropylketon, 40 g Oxalester allm. auf 5,7 g Na, 70 ccm A. 3 Stn. stehen.⁷

13. α -*Propionylacetessigsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.

Aethylester: 20 g Acetessigester, 3,5 g Na, Ä in 1 St. in 14,2 g Propionylchlorid, 50 ccm Ä einrühren, kurz Wb. A: 59%.⁸

14. α -*Acetonylacetessigsäure* $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.

Aethylester: 65 g Acetessigester, 12,5 g Na, 300 g Ä + 70 g Chloraceton. A: 35%.⁹

15. β,β -*Diacetylpropionsäure* $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$.

Aethylester: Acetylaceton-Na, Chlor(Brom)essigester 8 Stn. 150°. ¹⁰

16. α,α -*Diacetylpropionsäure* $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Aethylester: Na- α -Methylacetessigester, Acetylchlorid, Ä.¹¹

17. *1.2-Dioxo-3-methylpentancarbonsäure-3* $\text{OHCCOC}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$.

γ,γ -*Diaethoxyester*: 20 g Diaethoxy- α -methylacetessigester + 2 g Na, 30 ccm A + 1,2 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ 2 Stn. Wb. A: 19,5 g.⁶

Analog: *1.2-Dioxo-4-methylpentancarbonsäure-3*. A: 15 g.⁶

¹ KOMNINOS: Bull. Soc. chim. France (4), **23**, 452 (1918).

² KÖTZ, LEMIEU: Journ. prakt. Chem. (2), **90**, 386 (1914).

³ LUNIAK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4808 (1909).

⁴ CLAISEN, HAASE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3782 (1900).

⁵ MICHAEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2088 (1905).

⁶ DAKIN, DUDLEY: Journ. chem. Soc. London **105**, 2458 (1914).

⁷ LAPWORTH, HANN: Journ. chem. Soc. London **81**, 1486, 1490 (1902).

⁸ BÜLOW, HAILER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 921 (1902). — BOUVEAULT, BONGERT: Bull. Soc. chim. France (3), **27**, 1044 (1902).

⁹ OSSIPOFF, KORSCHUN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **35**, 630 (1903).

¹⁰ MARCH: Compt. rend. Acad. Sciences **130**, 1193 (1900). — GARNER, REDDICK, FINK: Journ. Amer. chem. Soc. **31**, 668 (1909).

¹¹ JAMES: Liebigs Ann. **226**, 219 (1884).

18. *Trimethylacetyl*brenztraubensäure $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_2\text{COCOOH}$.
Aethylester: Pinakolin, Oxalester, Ä, Na-Aethylat — 15° .¹
19. α -*Butyryl*acetessigsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: 1. Na-Acetessigester, Ä, $\frac{1}{2}$ Mol Butyrylchlorid, Wb. bis neutral. A: 56%.²
 2. 10 g O-Butyrylacetessigester, 30 g Essigester, 12 g K_2CO_3 , 1 g Acetessigester 4 Stn. Wb. A: 35%.²
20. *Dipropionyl*essigsäure $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO})_2\text{CHCOOH}$.
Aethylester: 50 g Propionsäureanhydrid, 65 g Bromessigester, 30 g Zink, wenig Ä 1 St. kochen, 12 Stn. stehen. A: 14,5 g Cu-Salz.³
21. γ - γ -*Diacetyl*buttersäure $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.
Aethylester: 25 g β -Chlorpropionsäureester, 25 g Na-Acetylaceton 5 Stn. 110 bis 120° . A: 15 g.⁴
22. α - α -*Dimethyl*triacetssäure $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.
Methylester: 86 g Dimethylacetessigester 110 — 120° + in 2 Stn. 6,3 g Na. A: 30 g.⁵
23. α -*Isobutyryl*acetessigsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: $\frac{1}{2}$ Mol Isobutyrylchlorid auf Na-Acetessigester, Ä tropfen. Bis neutral Wb.²
24. α - β -*Diacetyl*buttersäure $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: 65 g Acetessigester + 11,5 g Na, 120 g A + 55 g Methyl- α -chlor-*aethyl*keton bis neutral kochen. A: 28%.⁶
25. α -*Methyl*- β - β -*diacetyl*propionsäure $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$.
Aethylester: 61,5 g Na-Acetylaceton, 90 g α -Brompropionsäureester 10 Stn. 120 bis 140° . A: 50 g.⁷
26. *Aethyl*diacetyllessigsäure $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$.
Aethylester: Na- α -Aethylacetessigester, kl. Üb. Acetylchlorid, Ä. A: sehr gut.⁸
27. β - η -*Dioxo*- ϵ -*methyl*heptan- α -*carbonsäure* $\text{OHCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$.
Aethylester: durch 1-Methylcyclohexen-3-essigsäure-4-ester, CHCl_3 , mit Wasser bedeckt, mehrere Stunden Ozon leiten. A: sehr gut.⁹
28. α -*Acetyl*- γ -*propionyl*buttersäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: 6 g Na, Ä, 35 g Acetessigester + 30 g β -Chlordiaethylketon 1 St. Wb.¹⁰
29. α -*Isovaleryl*acetessigsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: $\frac{1}{2}$ Mol Isovalerylchlorid auf Na-Acetessigester, bis neutral Wb.²
30. α -*Methyl*- α -*butyryl*acetessigsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COC}(\text{CH}_3)(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
Methylester: Na- α -Methylacetessigester, Butyrylchlorid, bis neutral Wb.¹¹

¹ COUTURIER: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 928 (1910).

² BOUVEAULT, BONGERT: Bull. Soc. chim. France (3), **27**, 1044, 1161 (1902).

³ LUNIAK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4809 (1909).

⁴ MARCH: Ann. Chim. (7), **26**, 331 (1902).

⁵ CONRAD, GAST: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 1340 (1898).

⁶ WILLSTÄTTER, CLARKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 307 (1914).

⁷ MARCH: Compt. rend. Acad. Sciences **134**, 179 (1902).

⁸ ELION: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **3**, 265 (1884).

⁹ HARDING, HAWORTH, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **93**, 1949, 1968 (1908).

¹⁰ BLAISE, MAIRE: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 415 (1908).

¹¹ BOUVEAULT, BONGERT: Bull. Soc. chim. France (3), **27**, 1102 (1902).

31. α -Aethyl- β - β -diacetylpropionsäure $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$.
Aethylester: Na-Acetylaceton, Ä, α -Brombuttersäureester 2 Stn. Rohr 150°. ¹
32. α - α -Dimethyl- β - β -diacetylpropionsäure $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.
Aethylester: α -Bromisobuttersäureester, Na-Acetylaceton 166—170°. ²
33. γ -Oxo- β - β -dimethyl- α -acetylvaleriansäure $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{COCH}_3)\cdot\text{COOH}$.
 γ -Oximinoester: 6 g Amylennitrosat + 5 g Acetessigester, 1 g Na, 20 ccm A. ³
34. α -Capronylacetessigsäure $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{COCH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: Na-Acetessigester, Capronylchlorid. A: 60%. ^{4, 5}
35. α - ϵ -Diacetylcapronsäure $\text{CH}_3\text{CO}[\text{CH}_2]_4\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: 80 g Acetessigester, 14 g Na, 150 g A + 110 g Methyl- δ -brombutylketon kochen. A: 144 g. ⁶
36. Dibutyrylessigsäure $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO})_2\text{CHCOOH}$.
Aethylester: 50 g Buttersäureanhydrid, 53 g Bromessigester, 100 ccm Ä auf 30 g Zink tropfen, 1 St. kochen, 12 Stn. stehen. A: 14 g Cu-Salz. ⁷
37. Butyrylisobutyrylessigsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}[\text{COCH}(\text{CH}_3)_2]\text{COOH}$.
Methylester: Na-Butyrylessigester, Isobutyrylchlorid bis neutral Wb. ⁸
38. α -Isocapronylacetessigsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: Isocapronylchlorid, Na-Acetessigester. A: 47%. ⁹
39. α - α -Diaethyl- γ -acetylacetessigsäure $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COOH}$.
Aethylester: nahezu A-freies Na-Aethylat (aus 0,6 g Na), Ä, 9,3 g Diaethylacetessigester 6 Stn. kochen. A: 2 g. ¹⁰
40. α -Methyl- α - ϵ -diacetylcapronsäure $\text{CH}_3\text{CO}[\text{CH}_2]_4\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
Aethylester: 32 g α -Methylacetessigester allm. in 5,1 g Na, 60 g A. Mit 40 g Methyl- δ -brombutylketon 3 Stn. kochen. ¹¹
41. γ -Oxo- β - β -dimethyl- α -propyl- α -acetylvaleriansäure $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
 γ -Oximinoaethylester: Na-Propylacetessigester, Amylennitrosat. ¹²
42. α -Palmitylacetessigsäure.
Aethylester: Palmitylchlorid, Na-Acetessigester. ¹³
43. Mesityloxydoxalsäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCOCH}:\text{COHCOOH}$.
Methylester: 23 g Na, 700 g Ä, 98 g Mesityloxyd, 118 g Oxalsäuremethylester E. K. mehrere Stunden stehen. A: 70%. ¹⁴

¹ GIUA: Atti R. Accad. Scienze Torino **62**, 162 (1927).

² GARNER, REDDICK, FINK: Journ. Amer. chem. Soc. **31**, 668 (1909).

³ WALLACH: Liebigs Ann. **408**, 205 (1915). ⁴ Siehe Note 2 auf S. 330.

⁵ LOCQUIN: Compt. rend. Acad. Sciences **135**, 110 (1902).

⁶ KIPPING, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **55**, 333 (1889).

⁷ LUNIAK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4810 (1909).

⁸ BOUVEAULT, BONGERT: Bull. Soc. chim. France (3), **27**, 1094 (1902).

⁹ LOCQUIN: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 598 (1904).

¹⁰ DIECKMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 2683 (1900).

¹¹ KIPPING, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **55**, 346 (1889).

¹² WALLACH: Liebigs Ann. **408**, 210 (1915).

¹³ LEVENE, HALLER: Journ. biol. Chemistry **63**, 669 (1925).

¹⁴ CLAISEN: Liebigs Ann. **291**, 119 (1896).

44. α,γ -Dioxo- η -methyl- ζ -octylen- α -carbonsäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\cdot\text{COCO}(\text{OH})\text{H}$.

Aethylester: 2 Mol Na-Aethylat, 1 Mol Methylheptenon, 1 Mol Oxalester.¹

45. α,β -Diacetylbrenzterebinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}(\text{COCH}_3)\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.

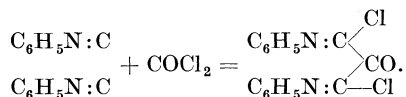
Aethylester: Brommesityloxyd, Na-Acetessigester, A 70 Stn. kochen. A: 20%.²

VII. Ketodicarbonsäuren.

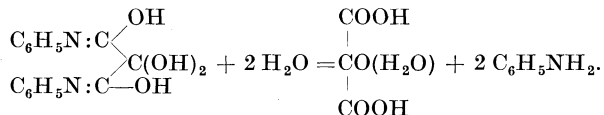
A. Malonsäuregruppe.

Das erste Glied dieser Reihe, die *Mesoxalsäure*, läßt sich aus Chloroform und Kohlenoxychlorid durch folgende Reaktionsfolge aufbauen:³

Das aus Anilin und CHCl_3 erhältliche Phenylcarbylamin addiert COCl_2 :



Durch Wasser entsteht daraus Mesoxalanilidhydrat, das mit Alkalien verseift wird:



Ester.

Durch Kondensation von Na-Malonester mit Säurechloriden.

An Stelle von Natrium kann mit Vorteil *Magnesium* verwendet werden.⁴

Acetylmalonester: Na-, besser Mg-Malonester, Acetylchlorid (4).

Propionylmalonester: Na-Malonester, Propionylchlorid (8).

Methylacetylmalonester: Na-Methylmalonester, Acetylchlorid (14).

Butyrylmalonester: Na-Malonester, Butyrylchlorid (19).

Isobutyrylmalonester: Na-Malonester, Isobutyrylchlorid (25).

Aethylacetylmalonester: Na-Aethylmalonester, Acetylchlorid (28).

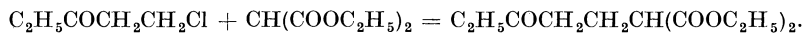
Durch Alkylierung.

Aethylacetonylmalonester: Na-Acetonylmalonester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (32).

Isobutyrlacetonylmalonester: Na-Acetonylmalonester, Isobutylijodid (58).

Aus Na-Acetessigester und Chlorameisensäureester, besser mit Cu-Acetessigester, entsteht *Acetylmalonester*.

Aus Na-Malonester, Aethyl- β -chloraethylketon wird δ -Oxohexan- α,α -di-carbonsäureester erhalten (29):



¹ LESER: Compt. rend. Acad. Sciences 128, 108 (1899).

² PAULY, LIECK: Ber. Dtsch. chem. Ges. 33, 504 (1900).

³ NEF: Liebigs Ann. 270, 286 (1892).

⁴ LUND: Ber. Dtsch. chem. Ges. 67, 937 (1934).

Nitrilester.

Aus Cyanessigester und Säurechloriden,
am besten in *Pyridin*.¹

- Acetylmalonsäurenitrilester*: Cyanessigester, Acetylchlorid, Pyridin (4).
Propionylmalonsäurenitrilester: Na-Cyanessigester, Propionylchlorid (8).
Butyrylmalonsäurenitrilester: Na-Cyanessigester, Butyrylchlorid (19).
Isobutyrylmalonsäurenitrilester: Na-Cyanessigester, Isobutyrylchlorid (25).
Isovalerylmalonsäurenitrilester: Na-Cyanessigester, Isovalerylchlorid (27).

Aus Na-(Alkyl-)Acetessigester und Chlorcyan.

Man leitet das Gas in die alkoholische Lösung bis zur neutralen Reaktion ein.

- Acetylmalonesternitril*: Na-Acetessigester, ClCN (4).
Methylacetylmalonesternitril: Na-Methylacetessigester, ClCN (14).
Aethylacetylmalonesternitril: Na-Aethylacetessigester, ClCN (28).

Aus Na-Alkylacetessigester und Alkylrhodanid
in Aether.

- Aethylacetylmalonesternitril*: Na-Aethylacetessigester, Aethylrhodanid (28).

Aus Na-Cyanessigester und Halogenketon oder ungesättigtem
Keton.

- Acetonmalonesternitril*: Na-Cyanessigester, Chloraceton (9).
4-Oxo-2-methylpentandicarbonsäureesternitril: Na-Cyanessigester, Methylpro-
penylketon (35).
4-Oxo-2,2-dimethylpentandicarbonsäureesternitril: Na-Cyanessigester, Mesityl-
oxyd (52).

Dinitrile.

- Methylacetylmalonitril*: α -Chlor(Brom)- α -acetopropionitril, KCN (14).

Durch Ringsprengung.

Isoketocamphersäure: aus Campholensäure oder α -Dioxydihydrocampholen-
säure oder Pinonsäure mit Chromsäuremischung (60).

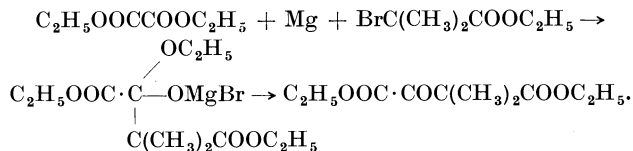
B. Oxalessigsäurereihe.

Ester.

Aus Oxalester und Fettsäureestern
mit *Natrium* oder alkoholfreiem² *Na-Aethylat*:

$C_2H_5OOC \cdot COOC_2H_5 + CH_3CH_2COOC_2H_5 = C_2H_5OOC \cdot COCH(CH_3)COOC_2H_5$
oder mit angeätztem *Magnesium*.

Die mit Magnesium ausgeführten Synthesen sind als GRIGNARDreaktionen
aufzufassen:



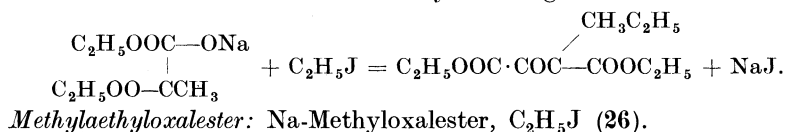
¹ DIECKMANN, BREEST: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3384 (1904). — MICHAEL, ECKSTEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 51 (1905).

² Bei Anwesenheit von Alkohol ist die Ausbeute wesentlich geringer. WISLICENUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 3529 (1910). — D. R. P. 43 847 (1888).

Na-Aethylat in Aether wirkt besser als Natrium. WISLICENUS, ARNOLD: Liebigs Ann. **246**, 329 (1888).

- Oxaleessigester*: Oxalester, Essigester, Ä mit Na oder Na-Aethylat (1).
Methyloxalessigester: Oxalester, Propionsäureester, Ä,¹ Na-Aethylat (2).
Aethyloxalessigester: Oxalester, Buttersäureester, Na oder Na-Aethylat (11).
Dimethyloxalessigester: Oxalester, Bromisobuttersäureester, Mg,² Ä (13).
Diaethyloxalessigester: Oxalester, α -Bromdiaethyllessigester, Ä, Mg³ (41).

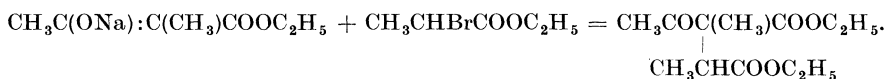
Durch Alkylierung:



C. Ketobernsteinsäurereihe.

Ester.

Aus Na-(Alkyl-)Acetessigester und Halogenfettsäureestern:⁴



- Acetylbernsteinsäureester*: Na-Acetessigester, Bromessigester (12).
 α -*Methyl- α -acetylbernsteinsäureester*: Na-Methylacetessigester, Bromessigester (27).
 α -*Methyl- α' -acetylbernsteinsäureester*: Na-Acetessigester, α -Brompropionsäureester (23).
Propionylbernsteinsäureester: Na-Propionyllessigester (23 a).
Butyrylbernsteinsäureester: Na-Butyrylessigester, Ä, A, Chloressigester (30).
 α -*Methyl- α' -propionylbernsteinsäureester*: Na-Propionyllessigester, α -Brompropionsäureester (34).
 α -*Aethyl- α' -acetylbernsteinsäureester*: Na-Acetessigester, α -Brombuttersäureester (40).
Isobutyl- α' -acetbernsteinsäureester: Na-Acetessigester, α -Bromisobutyllessigester (56).
 α -*Methyl- α' -propyl- α' -acetylbernsteinsäureester*: Na-Propylacetessigester, α -Brompropionsäureester (59).
 α - α' -*Diaethyl- α -acetylbernsteinsäureester*: Na-Aethylacetessigester, α -Brombuttersäureester (61).
 α -*Methyl- α' -isopropyl- α' -acetylbernsteinsäureester*: Na-Isopropylacetessigester, α -Brompropionsäureester (62).
 α -*Methyl- α' -capronylbernsteinsäureester*: Na-Capronyllessigester, α -Brompropionsäureester (64).
 α -*Aethyl- α' -propyl- α' -acetylbernsteinsäureester*: Na-Propylacetessigester, α -Brombuttersäureester (67).
 α -*Aethyl- α' -isopropyl- α' -acetylbernsteinsäureester*: Na-Isopropylacetessigester, α -Brombuttersäureester (69).
 α -*Methyl- α' -isobutyl- α' -acetylbernsteinsäureester*: Na-Isobutylacetessigester, α -Brompropionsäureester (68).
 α - α -*Dimethyl- α -acetylbernsteinsäureester*: Na- α -Methylacetessigester, α -Brompropionsäureester (44).

¹ Feuchtigkeit oder zuviel Aether verhindern oder verzögern die Reaktion.

² Mit Bromisobuttersäureester angeätzt. ³ Mit C₂H₅Br angeätzt.

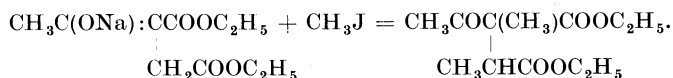
⁴ Für das Zustandekommen der Reaktion ist die Anwesenheit von Alkohol erforderlich. BOUVEAULT, BONGERT: Bull. Soc. chim. France (3), 27, 1093 (1902).

α-Isopropyl-α'-acetylbernsteinsäureester: Na-Acetessigester, *α*-Bromisovaleriansäureester (48).

α-Methyl-α'-aethyl-α'-acetylbernsteinsäureester: Na-Aethylacetessigester, *α*-Brompropionsäureester (50).

α-Methyl-α'-aethyl-α-acetylbernsteinsäureester: Na-Methylacetessigester, *α*-Brombuttersäureester (49).

Durch Alkylierung von Acetbernsteinsäureester
in Benzol oder Alkohol:



α-Methyl-α-acetylbernsteinsäureester: Na-Acetbernsteinsäureester, CH_3J (27).

α-Aethyl-α-acetylbernsteinsäureester: Na-Acetbernsteinsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (42).

α,α-Dimethyl-α-acetylbernsteinsäureester: Na-*α*-Methyl-*α'*-acetylbernsteinsäureester, CH_3J (44).

α-Methyl-α'-aethyl-α-acetylbernsteinsäureester: Na-*α*-Aethyl-*α'*-acetylbernsteinsäureester, CH_3J (49).

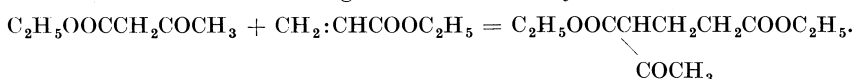
Durch Ringsprengung.

ε-Oxohexan-α,β-dicarbonssäure: Methylcyclohexanol-3-carbonsäure-1 mit Chromsäure-Schwefelsäure (31).

D. Ketoglutarsäurereihe.

Ester.

Aus Na-Acetessigester und Acrylsäureestern.



α-Acetylglutarsäureester: Na-Acetessigester, Acrylsäureester (20).

α-Methyl-α'-acetylglutarsäureester: Na-Acetessigester, Methylacrylsäureester (36).

Aethyl-α'-acetylglutarsäureester: Na-Acetessigester, *α*-Aethylacrylsäureester (45).

α-Methyl-α'-valerylglutarsäureester: Na-Valerylessigester, Methylacrylsäureester (65).

Aus Na-Acetessigester und *β*-Halogenfettsäureestern.

α-Acetylglutarsäureester: Na-Acetessigester, *β*-Brompropionsäureester (20).

α-Methyl-α-acetylglutarsäureester: Na-Methylacetessigester, *β*-Jodpropionsäureester (38).

Durch Alkylierung von Na-Acetondicarbonssäureester mit Halogenalkyl.

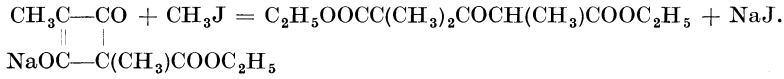
β-Keto-α-methylglutarsäureester: Na-Acetondicarbonssäureester, CH_3J (7).

β-Keto-α-aethylglutarsäureester: Na-Acetondicarbonssäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (21).

α,α'-Dimethylacetan-α,α'-dicarbonssäureester: Na-Acetondicarbonssäureester, CH_3J (24).

α,α'-Diaethylacetan-α,α'-dicarbonssäureester: Na-Acetondicarbonssäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (46).

α,α,α'-Trimethylaceton-α,α'-dicarbonsäureester: ist schwierig aus den Alkylierungsprodukten, die aus Na-Acetondicarbonsäureester und CH_3J entstehen, zu isolieren.¹ Man löst deshalb *α,α'*-Dimethylaceton-*α,α'*-dicarbonsäureester in H_2SO_4 , wodurch *aci*-Dimethylcyclobutanoncarbonsäureester entsteht, dessen Na-Salz mit CH_3J den Trimethylaceton-dicarbon-säureester liefert:

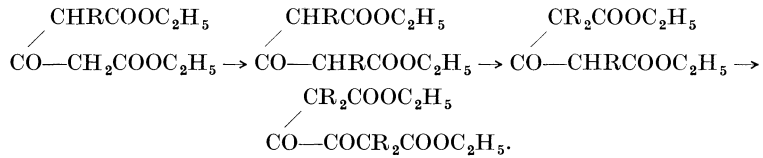


Tetramethylaceton-α,α'-dicarbonsäureester: ist das Endprodukt der wiederholten Methylierung des Acetondicarbon-säureesters. Der Ester entsteht auch in geringer Ausbeute aus Kohlensäureester und *α*-Bromisobuttersäureester (51).

α,α,α'-Triäthylaceton-α,α'-dicarbonsäureester: Na-*α,α'*-Diaethylaceton-*α,α'*-dicarbonsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (66).

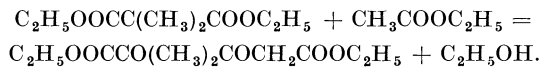
Tetraäthylaceton-dicarbon-säureester: Na-*α,α'*-Diaethylaceton-*α,α'*-dicarbonsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (71).

Der Eintritt der Alkylgruppen² in den Acetondicarbon-säureester erfolgt nach dem Schema:



Man kann daher nach dem vorliegenden Verfahren unsymmetrisch dialkylierte Acetondicarbon-säureester nicht gewinnen, doch sind diese nach folgendem Verfahren zugänglich:

Kondensation von Dialkylmalonester mit Essigester oder Acetessigester durch Natrium.



α,α-Dimethylaceton-*α,α'*-dicarbonsäureester: Dimethylmalonester, Essigester oder Acetessigester, Na (22).

α,α,α'-Trimethylaceton-*α,α'*-dicarbonsäureester: Dimethylmalonester, Essigester, Na, CH_3J (43).

Alkylierung unter Ringsprengung.

α,α,α'-Trimethylaceton-*α,α'*-dicarbonsäureester: 1.3-Dimethylcyclobutandion-2.4-carbonsäure-1-ester, Na-Aethylat, CH_3J (43).

α,α'-Dimethyl-*α*-aethylaceton-*α,α'*-dicarbonsäureester: 1.3-Dimethylcyclobutandion-2.4-carbonsäure-1-ester, Na-Aethylat, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (53).

α-Methyl-*α,α'*-diaethylaceton-*α,α'*-dicarbonsäureester: 1.3-Diaethylcyclobutandion-2.4-carbonsäure-1-ester, Na-Aethylat, CH_3J (55).

α,α,α'-Triäthylaceton-*α,α'*-dicarbonsäureester: Diaethylcyclobutandion-2.4-carbonsäure-1-ester, Na-Aethylat, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (66).

¹ Man erhält den Ester auch aus *α,α*-Dimethylaceton-dicarbon-säureester durch Methylieren (43).

² DÜNSCHMANN, PECHMANN: Liebig's Ann. **261**, 173 (1891). — PECHMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 4100 (1891). — PETRENKO-KRITSCHENKO: Liebig's Ann. **289**, 54, 58 (1896). — Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 996, 2052 (1896). — CONRAD: Ber. Dtsch.

Ringsprengung und Oxydation.

α' -Oxo- α . α . β . β -tetramethylglutarsäure: 4-Brom-2.2.3.3-tetramethylbicyclo-[0.1.2]-pentanol-1-on-5, KOH, KMnO_4 (54).

Nitrilester. α . α -Dimethylaceton- α . α' -dicarbonsäureester: γ -Bromdimethylacetessigester, KCN (22).

β -Oxo- γ -methylpentan- α . γ -dicarbonsäureester: γ -Brom- α -methyl- α -aethylacetessigester, KCN (39).

α . α -Diaethylaceton- α . α' -dicarbonsäureester: γ -Brom- α . α -diaethylacetessigester, KCN (47).

E. Höhere Ketodicarbonsäuren.

α -Acetyladipinsäureester: γ -Chlorbuttersäureester, *K*-Acetessigester¹ (33).

Nitrilester: Na-Acetessigester, γ -Brombutyronitril (33).

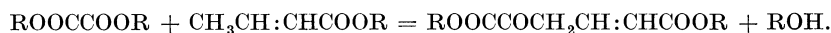
β . β -Dimethyl- α -acetyladipinsäureester: Dioxydihydrocyclogeraniumsäureester, Chromsäure, Eg. Ringsprengung (57).

α -Ketopimelinsäureoximester: Cyclohexanon-2-carbonsäure-1-ester, Na-Aethylat, Aethylnitrit. Ringsprengung (18).

Phorondiessigsäureester: Na-Malonester, Phoron (70).

VIII. Ungesättigte Ketodicarbonsäuren.

α -Oxomuconsäureester: Oxalester, Crotonsäureester, Na (72).



α -Oxo- β -butylen- α . γ -dicarbonsäureester: Brenztraubensäure, A, HCl (73).

α -Acetylglutaconsäureester: Na-Acetessigester, Propiolsäureester (75).

Oxalosorbinsäureester: Oxalester, Sorbinsäureester, *K*² (76).

α -Aethyliden- α' -acetylbernsteinsäureester: Na-Acetessigester, α -Chlorcrotonsäureester (78).

Mesityloxydmalonester: Na-Malonester, Brommesityloxyd (79).

α -Methyl- α -allyl- α' -acetylbernsteinsäureester: Na-Allylacetessigester, α -Brompropionsäureester (80).

α -Acetyllallen- α . γ -dicarbonsäureester: Na-Methylacetessigester, Chlorfumar-säureester (81).

α . α' -Diallylaceton- α . α' -dicarbonsäureester: Na-Aceton- α . α' -dicarbonsäureester, Allylbromid (82).

Oxalodecatetraensäure, Diaethylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCCOCH}_2[\text{CH}:\text{CH}]_4\text{COOC}_2\text{H}_5$:

Decatetraensäureester, Oxalester, *Rb*-Aethylat,² Ä.³

Nach GRUNDMANN⁴ gelingt die Gewinnung der Ester $\text{ROOC}\cdot\text{COCH}_2\cdot[\text{CH}:\text{CH}]_n\text{COOR}$ durch Oxalesterkondensation mit *K*-Aethylat in *Pyridin* bei Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff mit 15—40mal besserer Ausbeute als nach dem üblichen Verfahren.

chem. Ges. **33**, 3438 (1900). — PERKIN, SMITH: Journ. chem. Soc. London **83**, 12 (1903). — SCHROETER, STASSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 1604 (1907). — DIECKMANN, KRON: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 1268 (1908). — STAUDINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 527 (1911). — THORPE: Journ. chem. Soc. London **101**, 256 (1912).

¹ Kalium ist dem Natrium überlegen. FICHTER, GULLY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 2047 (1897). — BORSCHKE, MANTEUFFEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 869 (1932).

² Mit *K*-Aethylat gelingt die Kondensation nicht.

³ KUHN, GRUNDMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 1979 (1936).

⁴ GRUNDMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1148 (1937).

IX. Aldehydodiketonsäuren.

Ester. Aus (Alkyl-)Bernsteinsäureestern und Ameisensäureester mit Natriumäthylat oder Natrium, Aether.

Formylbernsteinsäureester: Bernsteinsäureester, Ameisensäureester, Na-Aethylat, Toluol oder mit Natrium, Aether (5).

α -Formylbrenzweinsäureester: Brenzweinsäureester, Ameisensäureester, Na-Aethylat, Ä (16).

Formyläthylbernsteinsäureester: Äthylbernsteinsäureester, Ameisensäureester, Na-Aethylat, Ä (17).

α -Formylglutaconsäureester: Na-Formylessigester, verd. H_2SO_4 (74).

Esteracetal. *ω -Oxopropylmalonesteracetal*: Na-Malonester, β -Chlorpropionacetal (10).

X. Triketocarbonsäuren.

Diacetylbrenztraubensäureester: Cu-Acetylaceton, Oxalesterchlorid (77).

Imidnitril: Acetylaceton, Na-Aethylat, Cyan (77).

Beschreibung der Synthesen.

1. *Oxalessigsäure* $HOOCH_2COCOOH$.

Dimethylester: Oxalsäuredimethylester, Na-Methylat, Ä, kl. Üb. Essigsäuremethylester 1 St. Wb. A: 80%.¹

Diaethylester: 25 g Oxalester, 100 g Ä, 4 g Na, 15 g Essigester mehrere Stunden stehen. A: 80%. Mit Na(K)-Aethylat A: 50%.²

Chlordiaethylester: Na-Aethylat, Ä, Oxalester kühlen, + Chloressigester. 1 T stehen. A: 28%.³

2. *Methyloxalessigsäure* $HOOCH(CH_3)COCOOH$.

Diaethylester: Na-Aethylat (*besser als Na*), Oxalester, 4 T. Ä schütteln + etwas üb. Propionsäureester gelinde erwärmen. A: 45%.⁴

Aethylesternitril: K in 3 T. A, 10–15 T. Ä E.K. + Oxalester, Propionitril 3 T stehen. A: 83%.⁵

α' -Iminoäthylesternitril: α -Brompropionsäureester, A, üb. KCN andauernd kochen.⁶

4. *Acetylmalonsäure* $CH_3COH:C(COOH)_2$.

Diaethylester: 1. Acetylchlorid, Na-Malonester (aus 50 g Ester), Ä. A: 12 g.⁷ Mit Mg-Malonester A: 86%.⁸

2. Chlorameisensäureester, 2 Vol. Bzl 20 g Cu-Acetessigester (*Na schlechter*) 2 Stn. Wb.^{7,9}

Aethylesternitril: 1. 65 g Acetessigester + 10 g Na, 65 g A. ClCN einleiten bis neutral.¹⁰

¹ WISLICENUS, GROSSMANN: Liebigs Ann. 277, 375 (1893).

² D. R. P. 43 847 (1888).

³ WISLICENUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 3529 (1910).

⁴ WISLICENUS, ARNOLD: Liebigs Ann. 246, 329 (1888).

⁵ WISLICENUS, SILBERSTEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 1827 (1910).

⁶ ZELINSKY, BYTSCHICHIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 21, 163 (1889).

⁷ NEF: Liebigs Ann. 266, 110 (1891).

⁸ LUND: Ber. Dtsch. chem. Ges. 67, 937 (1934). Siehe S. 189. Darstellung analog der des Benzoylmalonesters S. 1306. Der Ester wird als Cu-Verbindung isoliert.

⁹ MICHAEL: Amer. chem. Journ. 14, 488 (1892).

¹⁰ HALLER, HELD: Compt. rend. Acad. Sciences 95, 235 (1882).

2. Cyanessigester, 2 Mol Pyridin $0^\circ + 1\frac{1}{2}$ Mol Acetylchlorid 24 Stn. stehen. A: über 60%.¹

Chloroathylesternitril: 18 g Na, 100 g Cyanessigester $0^\circ +$ allm. 45 g Chloracetylchlorid, 1 Vol. Ä rühren. 3 Stn. stehen. A: 66%.²

5. *Formylbernsteinsäure* HOCH:C(COOH)CH₂COOH.

Diaethylester: 1. 27,6 g Na-Staub, Toluol, 55,2 g A $0^\circ +$ allm. 174 g Bernsteinsäureester, 89 g Ameisensäureester 2 T stehen. A: fast quant.³

2. *Diaethylester*: 100 g Bernsteinsäureester, 60 g Ameisensäureester, 600 g Ä, 15 g Na 12 Stn. stehen. A: 80%.⁴

6. *γ -Oxopropan- α,α -dicarbonsäure* OHCCH₂CH(COOH)₂.

Diaethylacetal: 14,2 g Na, 170 g A + 100 g Malonester, 80 g Bromacetal Rohr 4 Stn. 130—140°. A: sehr gut.⁵

7. *β -Keto- α -methylglutarsäure* HOOCCH(CH₃)COCH₂COOH.

Diaethylester: K(Ag)-Acetondicarbonsäureester, 4 T. Ä, üb. CH₃J 1 St. Wb. (in Ä $\frac{1}{4}$ St.). A: sehr gut.⁶

8. *Propionylmalonsäure* CH₃CH₂COCH(COOH)₂.

Diaethylester: Na-Malonester, A + 10% üb. Propionylchlorid $\frac{1}{2}$ St. Wb.⁷

Aethylesternitril: Na-Cyanessigester, 30 g A + allm. Propionylchlorid, 5 Vol. Ä.⁸

9. *Acetonylmalonsäure* CH₃COCH₂CH(COOH)₂.

Methylesternitril: 20 g Chloraceton, 20 ccm Methanol, 19,8 g Cyanessigester + 4,3 g Na, 100—120 g Methanol.⁹

10. *α -Oxopropylmalonsäure* OHCCH₂CH₂CH(COOH)₂.

Diaethylesteracetal: 10,5 g β -Chlorpropionacetal, 10,5 g Malonester + 2,13 g Na, 25 ccm A 4 Stn. 130—140°. A: 7 g.¹⁰

11. *Aethyloxalessigsäure* HOCCOCH(C₂H₅)COOH.

Diaethylester: Oxalester, Aethylbutyrat + Na oder Na-Aethylat.¹¹

12. *Acetylbernsteinsäure* CH₃COCH(COOH)CH₂COOH.

Diaethylester: Bromessigester, Benzol, Na-Acetessigester Wb. A: 68%.¹² Mit Chloressigester A: 62%.¹³

13. *Dimethyloxalessigsäure* HOCCOC(CH₃)₂COOH.

Diaethylester: 50 g Bromisobuttersäureester, 37,5 g Oxalester, 40 g Ä, 6,5 g Mg (mit *Bromisobuttersäureester* angeätzt) 8—10 Stn. Wb. A: 20 g.¹⁴

¹ DIECKMANN, BREEST: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3384 (1904). — MICHAEL, ECKSTEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 51 (1905).

² BENARY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2401 (1908).

³ CARRIÈRE: Ann. Chim. (9), **17**, 38 (1922).

⁴ WISLICENUS, BÖKLEN, REUTE: Liebigs Ann. **363**, 347 (1909). — JOHNSON, SPEH: Amer. chem. Journ. **38**, 607 (1907).

⁵ PERKIN, SPFRANKLING: Journ. chem. Soc. London **75**, 13 (1899).

⁶ PECHMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 4101 (1891).

⁷ AUWERS, AUFFENBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 945 (1917).

⁸ HALLER: Compt. rend. Acad. Sciences **106**, 1084 (1888).

⁹ KLOBB: Ann. Chim. (7), **10**, 205 (1897).

¹⁰ ELLINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2886 (1905).

¹¹ ARNOLD: Liebigs Ann. **246**, 337 (1888).

¹² FICHTER, PFISTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1997 (1904).

¹³ Org.-Synth. **14**, 38 (1934).

¹⁴ RASSOW, BAUER: Journ. prakt. Chem. (2), **80**, 95 (1909).

14. Methylacetylmalonsäure $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$.*Diaethylester*: Na-Methylmalonester 0° + Acetylchlorid.¹*Aethylesternitril*: Na-Methylacetessigester, A mit ClCN sättigen.²*Dinitril*: α -Chlor(Brom)- α -acetopropionitril, konz. KCN .³**15. Methyl- β -oxoethylmalonsäure** $\text{OHCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})_2$.*Diaethylesteracetal*: Bromacetal, Na-Methylmalonester.⁴**16. α -Formylbrenzweinsäure** $\text{HOOCCH}(\text{CHO})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.*Diaethylester*: Na-Aethylat, Ä, Brenzweinsäureester, 2 Mol Ameisensäureester, Ä E.K. A: 60%.⁵**17. Formyläethylbernsteinsäure** $\text{OHCCH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$.*Diaethylester*: 15 g Na, 250 g Ä, 30 g A 0° + 98 g Ameisensäureester, 101 g Äethylbernsteinsäureester. A: 68%.⁶**18. α -Ketopimelinsäure** $\text{HOCCO}[\text{CH}_2]_4\text{COOH}$.*Oximsäureester*: Cyclohexanon-2-carbonsäure-1-ester, Äethylnitrit, Na-Aethylat, A $1/2$ St. Wb.⁷**19. Butyrylmalonsäure** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}(\text{COOH})_2$.*Diaethylester*: Na-Malonester, Butyrylchlorid, Ä 1 St. Wb.⁸*Aethylesternitril*: Cyanessigester, Na-Aethylat, A + Butyrylchlorid, Ä.⁹**20. α -Acetylglutarsäure** $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.*Diaethylester*: 1. 11,5 g Na, 110 g A + 70 g Acetessigester + 50 g Acrylsäureester 24 Stn. stehen, $1/4$ St. Wb.¹⁰2. Na-Acetessigester, α,β -Brompropionsäureester 2 Stn. Wb. A: 52%.¹¹**21. β -Keto- α -äethylglutarsäure** $\text{HOOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COCH}_2\text{COOH}$.*Diaethylester*: 100 g Acetondicarbonsäureester + 11,5 g Na, 115 g A + 78 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ bis neutral kochen. A: 40%.¹²**22. α,α -Dimethylaceton- α,α' -dicarbonsäure** $\text{HOCC}(\text{CH}_3)_2\text{COCH}_2\text{COOH}$.*Diaethylester*: 1. 63 g Dimethylmalonester, 60 g Acetessigester allm. zu 23 g Na-Staub, kühlen. 6 Stn. Wb. dann Salzbad.¹³2. 75 g Dimethylmalonester, 70 g Essigester, Bzl, 32,4 g Na 8 Stn. kochen.¹⁴*Methylesternitril*: 50 g γ -Bromdimethylacetessigsäuremethylester, 50 g Ä, 25 g KCN 4 Stn. Wb. rühren, + 25 g KCN 4 Stn. Wb. A: 90%.¹⁵¹ MICHAEL: Amer. chem. Journ. **14**, 510 (1892).² HELD: Bull. Soc. chim. France (3), **1**, 310 (1889).³ HENRY: Bull. Acad. Roy. Belg. **1900**, 57. — VAN REYEMENANT: Bull. Acad. Roy. Belg. **1900**, 724.⁴ PERKIN, SPRANKLING: Journ. chem. Soc. London **75**, 19 (1899).⁵ FICHTER, RUDIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1611 (1904).⁶ CARRIÈRE: Ann. Chim. (9), **17**, 38 (1922).⁷ DIECKMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 593 (1900).⁸ LANG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 1326 (1887).⁹ HALLER: Compt. rend. Acad. Sciences **106**, 1085 (1888).¹⁰ VORLÄNDER, KNÖTZSCH: Liebigs Ann. **294**, 317 (1895).¹¹ KÜSTER, WELLER: Ztschr. physiol. Chem. **99**, 235 (1917). — Org.-Synth. **14**, 38 (1934). ¹² DÜNSCHMANN, PECHMANN: Liebigs Ann. **261**, 177 (1891).¹³ PERKIN, SMITH: Journ. chem. Soc. London **83**, 12 (1903).¹⁴ PERKIN, SMITH: Journ. chem. Soc. London **83**, 775 (1903).¹⁵ LAWRENCE: Journ. chem. Soc. London **75**, 418 (1899). — CONRAD, GAST: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 137 (1899).

23. α -Methyl- α' -acetylbernsteinsäure $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Diaethylester: 12 g Na, 140 g A + 72 g Acetessigester + allm. 100 g α -Brompropionsäureester. Bis neutral Wb.¹

23 a. *Propionylbernsteinsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}(\text{COCH})\text{CH}_2\text{COOH}$.

Diaethylester: 3,5 g Na, 100 ccm Ä, 22 g Propionylessigester 12 Stn. stehen; 26 g Bromessigester, 26 ccm Ä siedend eintropfen, 12 Stn. stehen. A: 23 g.²

24. α,α' -Dimethylaceton- α,α' -dicarbonsäure $\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Dimethylester: 50 g Acetondicarbonsäuremethylester, 83 g CH_3J , 50 g Methanol Wb. In 1 St. + 13,2 g Na, 130 ccm Methanol. A: 50 g.³

25. *Isobutyrylmalonsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}(\text{COOH})_2$.

Diaethylester: Na-Malonester, Isobutyrylchlorid.⁴

Methylesternitril: Na-Cyanessigsäuremethylester, Isobutyrylchlorid.⁵

26. *Methylaethyloxalessigsäure*.

Diaethylester: 500 g Methyloxaester zu 153 g Na-Aethylat 0°. $\frac{1}{2}$ St. schütteln. + 700 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ schütteln, 24 Stn. Wb. Feuchtigkeit ausschließen! A: 80%.⁶

27. α -Methyl- α -acetylbernsteinsäure: $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.

Diaethylester: 1. Acetbernsteinsäureester, Bzl, Na, CH_3J 2 Stn. kochen. A: 30%.⁷
2. 26,5 g Na, 700 g A + 150 g Methylacetessigester, 175 g Bromessigester 4 Stn. Wb. A: 44%.⁸

28. *Aethylacetylmalonsäure* $\text{CH}_3\text{COC}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Diaethylester: 5,7 g Na, 100 g Ä schütteln + allm. 46 g Aethylmalonester. Mehrere Stunden schütteln 0°, + allm. 19,5 g Acetylchlorid. 10 Stn. 0°. A: 23 g.⁹

Aethylesternitril: 1. 45 g Aethylrhodanid zu 75 g Na-Aethylacetessigester, 750 ccm Ä. 14 T stehen. A: 60%.¹⁰

2. α -Aethylacetessigester, alk. Na-Aethylat + ClCN .¹¹

29. δ -Oxohexan- α,α -dicarbonsäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Diaethylester: Na-Malonester, Aethyl- β -chloraethylketon, Ä kühlen.¹²

30. *Butyrylbernsteinsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.

Dimethylester: Na-Butyrylessigsäuremethylester, Ä, Chloressigsäuremethylester + A. A: 65%.

Ohne A keine Reaktion.¹³

31. ε -Oxohexan- α,β -dicarbonsäure $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.

6 g trans-Methylcyclohexanol-3-carbonsäure-1, wenig Wasser Wb. + allm. 9 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 8 ccm H_2SO_4 , 50 ccm Wasser.¹⁴

¹ BISCHOFF: Liebigs Ann. **206**, 320 (1880).

² FRIEDMANN: Journ. prakt. Chem. **2**, 146, 159 (1936).

³ SCHROETER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 2711 (1916).

⁴ KNOEVENAGEL, FABER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 2770 (1898).

⁵ GUINCHANT: Bull. Soc. chim. France (3), **13**, 1034 (1895).

⁶ NEUBERG, PETERSON: Biochem. Ztschr. **67**, 39 (1914).

⁷ KRESSNER: Liebigs Ann. **192**, 137 (1878).

⁸ BLAISE: Bull. Soc. chim. France (3), **23**, 920 (1900).

⁹ AUWERS, AUFFENBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 942 (1917).

¹⁰ KOHLER: Amer. chem. Journ. **22**, 78 (1899).

¹¹ HELD: Bull. Soc. chim. France (3), **1**, 308 (1889).

¹² BLAISE, MAIRE: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 424 (1908).

¹³ BOUVEAULT, BONGERT: Bull. Soc. chim. France (3), **27**, 1093 (1902).

¹⁴ MELDRUM, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **93**, 1427 (1908).

32. Aethylacetonylmalonsäure.

Diaethylester: Na-Acetonylmalonester, Aethyljodid Wb. A: 86%.¹

33. α -Acetyladipinsäure $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Diaethylester: γ -Chlorbuttersäureester auf K- (besser als Na-) Acetessigester. A: gering.²

Aethylesternitril: 72 g Acetessigester, 8,5 g Na, 80 g A + 55 g γ -Brombutyronitril 7 Stn. Wb. A: 82%.³

34. α -Methyl- α' -propionylbernsteinsäure $\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COOH})\text{COCH}_2\cdot\text{CH}_3$.

Diaethylester: 1 Mol Propionylessigester, gekühltes alk. Na-Aethylat, 1,1 Mol α -Brompropionsäureester (Wb.) 3 Stn. kochen. A: 75%.⁴

35. 4-Oxo-2-methylpentandicarbonsäure $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Aethylesternitril: Na-Cyanessigester, A, E.K. + Methylpropenylketon. 36 Stn. stehen.⁵

36. α -Methyl- α' -acetylglutarsäure $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Diaethylester: 18,6 g Na, 300 ccm A, 105 g Acetessigester + 91 g Methylacrylester 40 Stn. stehen. A: 46 g.⁶

37. Isovalerylmalonsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}(\text{COOH})_2$.

Methylesternitril: 41,1 g Cyanessigsäuremethylester + 9,54 g Na, A + 50 g Isovalerylchlorid, 200 ccm Ä.⁷

38. α -Methyl- α -acetylglutarsäure $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Diaethylester: Na-Methylacetessigester, Bzl, β -Jodpropionsäureester Wb. A: gut.⁸

39. β -Oxo- γ -methylpentan- α - γ -dicarbonsäure $\text{HOCC}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COCH}_2\cdot\text{COOH}$.

Aethylesternitril: γ -Brom- α -methyl- α -aethylacetessigester, A, KCN, Wb. 4 Stn. schütteln.⁹

40. α -Aethyl- α' -acetylbernsteinsäure $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Diaethylester: 12 g Na, 120 g A, 68 g Acetessigester + allm. 102 g α -Brombuttersäureester, schütteln. Bis neutral Wb.¹⁰

41. Diaethyloxalessigsäure $\text{HOCCOC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COOH}$.

Diaethylester: 25 g α -Bromdiaethylessigester, 16,5 g Oxalester, 10 ccm Ä + 2,75 g Mg (mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ angeätzt) 8 Stn. Wb.¹¹

42. α -Aethyl- α -acetylbernsteinsäure $\text{HOCCCH}_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.

Diaethylester: Na-Acetylbernsteinsäure, Bzl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ 2 Stn. Wb. A: 41%.¹²

¹ GAULT, SALOMON: Compt. rend. Acad. Sciences **174**, 754 (1922).

² FICHTER, GULLY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 2047 (1897).

³ DERICK, HESS: Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 348 (1918).

⁴ BLAISE, LUTTRINGER: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 824 (1905).

⁵ WOHL, MAAG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 3283 (1910).

⁶ RUZICKA: Helv. chim. Acta **2**, 153 (1919).

⁷ KLOBB: Ann. Chim. (7), **10**, 157 (1897).

⁸ WISLICENUS, LIMPACH: Liebigs Ann. **192**, 133 (1878).

⁹ LAWRENCE: Journ. chem. Soc. London **75**, 422 (1899).

¹⁰ BISCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 979 (1896).

¹¹ RASSOW, BAUER: Journ. prakt. Chem. (2), **80**, 101 (1909).

¹² HUGGENBERG: Liebigs Ann. **192**, 147 (1878).

43. α,α,α' -Trimethylaceton- α,α' -dicarbonsäure $\text{HOCC}(\text{CH}_3)_2\text{COCH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$.

Diaethylester: 1. 75 g Dimethylmalonester, 70 g Essigester, Bzl, 32,4 g Na 8 Stn. Wb. + 200 g CH_3J E.K. 2 Stn. Wb. A: mäßig.¹

2. 4 g 1.3-Dimethylcyclobutandion-2.4-carbonsäure-1-ester, Na-Aethylat, üb. CH_3J 3 Stn. kochen. A: 4 g.²

44. α,α -Dimethyl- α -acetylbernsteinsäure $\text{HOCC}(\text{CH}_3)(\text{COCH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$.

Dimethylester: α -Brompropionsäuremethylester, α -Methylacetessigsäuremethylester, Na-Aethylat 3 Stn. Wb. A: 33%.³

Diaethylester: Na- α -Methyl- α' -acetylbernsteinsäureester, 1 Vol. Bzl, CH_3J 2 Stn. kochen.⁴

45. *Aethyl- α' -acetylglutarsäure* $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$.

Diaethylester: Na-Acetessigester, A, α -Aethylacrylsäureester 8 T stehen. A: 20%.⁵

46. α,α' -Diaethylaceton- α,α' -dicarbonsäure $\text{HOOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$.

Diaethylester: 100 g Acetondicarbonsäureester + 11,5 g Na, 230 g A + 80 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ bis neutral kochen, Alkyl. wiederholen. A: 50%.⁶

47. α,α -Diaethylaceton- α,α' -dicarbonsäure $\text{HOOCCH}_2\text{COC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COOH}$.

Aethylesternitril: γ -Brom- α,α -diaethylacetessigester, 1 Vol. Ä, KCN schütteln, 4 Stn. Wb.⁷

48. α -Isopropyl- α' -acetylbernsteinsäure $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Diaethylester: 132 g α -Bromisovaleriansäureester + 14,4 g Na, A + 82 g Acetessigester 7 T kochen.⁸

49. α -Methyl- α' -aethyl- α -acetylbernsteinsäure $\text{HOCC}(\text{COCH}_3)(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$.

Diaethylester: 1. α -Aethyl- α' -acetylbernsteinsäureester, alk. Na-Aethylat, CH_3J .⁹
2. Na-Methylacetessigester, α -Brombuttersäureester.¹⁰

50. α -Methyl- α' -aethyl- α' -acetylbernsteinsäure $\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.

Diaethylester: Na-Aethylacetessigester, α -Brompropionsäureester.¹⁰

51. Tetramethylaceton- α,α' -dicarbonsäure $\text{HOCC}(\text{CH}_3)_2\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.

Diaethylester: 2 Mol α -Bromisobuttersäureester, 1 Mol Kohlensäureester, Zn. A: gering.¹¹

52. 4-Oxo-2.2-dimethylpentandicarbonsäure-1.1 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Methylesternitril: Mesityloxyd, 2 Mol Na-Cyanessigsäuremethylester, Ä (oder A) 2—3 T unter Druck (600—700 mm) kochen. A: leidlich.¹²

¹ PERKIN, SMITH: Journ. chem. Soc. London **83**, 775 (1903).

² SCHROETER, STASSER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 1609 (1907).

³ WILLSTÄTTER, BROSSA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2192 (1911).

⁴ HARDTMUTH: Liebigs Ann. **192**, 142 (1878).

⁵ BLAISE, LUTTRINGER: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 767 (1905).

⁶ DÜNSCHMANN, PECHMANN: Liebigs Ann. **261**, 178 (1891).

⁷ LAWRENCE: Journ. chem. Soc. London **75**, 423 (1899).

⁸ SPRANKLING: Journ. chem. Soc. London **71**, 1163 (1897).

⁹ FITTIG, YOUNG: Liebigs Ann. **216**, 43 (1882).

¹⁰ BISCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 979 (1896).

¹¹ SHDANOWITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **40**, 1347 (1908).

¹² SCHEIBER, MEISEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 264 (1915).

53. α,α' -Dimethyl- α -ethylaceton- α,α' -dicarbonsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})\cdot\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Diaethylester: 3 g 1.3-Dimethylcyclobutandion-2.4-carbonsäure-1-ester + 0,37 g Na, 10 ccm A + 3,5 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ mehrere Stunden kochen. A: 3 g.¹

54. α' -Oxo- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetramethylglutarsäure $\text{HOCCOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.

10 g 4-Brom-2.2.3.3.-tetramethylbicyclo[0.1.2]pentanol-1-on-5, üb. KOH + 15 g KMnO_4 , Wasser in der Kälte. A: 8 g.²

55. α -Methyl- α,α' -diaethylaceton- α,α' -dicarbonsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{COC}(\text{CH}_3)(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Diaethylester: 1.3-Diaethylcyclobutandion-2.4-carbonsäure-1-ester, alk. Na-Aethylat, CH_3J mehrere Stunden kochen.¹

56. Isobutyl- α' -acetylbernsteinsäure.

Diaethylester: 11,5 g Na, 130 g A + 65 g Acetessigester, 112 g α -Bromisobutyl-essigester 15 Stn. Wb. A: 70%.³

57. β,β -Dimethyl- α -acetyl adipinsäure $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{COCH}_3)\cdot\text{COOH}$.

Monoaethylester: 4,6 g Dioxidihydrocyclogeraniumsäureester, 25 g Eg, 25 g Wasser + 3 g CrO_3 , 300 g Wasser in 24 Stn., mehrere Stn. kochen. A: 2 g Semicarbazon.⁴

58. Isobutylacetonylmalonsäure.

Diaethylester: Na-Acetonylmalonester, Isobutyljodid, Wb.⁵

59. α -Methyl- α' -propyl- α' -acetylbernsteinsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})(\text{COCH}_3)\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Diaethylester: Na-Propylacetessigester, α -Brompropionsäureester.⁶

60. Isoketocamphersäure $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2(\text{COOH})_2$.

1. Campholensäure, ber. Menge Chromsäuremischung Wb.⁷

2. 50 g Pinonsäure, 150 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 750 g Wasser, 125 g H_2SO_4 10—16 Stn. kochen. A: 10%.⁸

3. α -Dioxidihydrocampholensäure, 5 T. Wasser kühlen + 1 T. CrO_3 + H_2SO_4 , 10 T. Wasser. Wb. A: fast quant.⁸

61. α,α' -Diaethyl- α -acetylbernsteinsäure $\text{CH}_3\text{COC}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{COOH})\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$.

Diaethylester: Na-Aethylacetessigester, α -Brombuttersäureester.⁶

62. α -Methyl- α' -isopropyl- α' -acetylbernsteinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{COCH}_3)(\text{COOH})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Diaethylester: Na-Isopropylacetessigester, α -Brompropionsäureester.⁶

¹ SCHROETER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 2720 (1916).

² FRANCIS, WILLSON: Journ. chem. Soc. London **103**, 2243 (1913).

³ BENTLEY, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **73**, 49 (1898). — AUWERS: Liebigs Ann. **292**, 239 (1898).

⁴ TIEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3717 (1900).

⁵ GAULT, SALOMON: Compt. rend. Acad. Sciences **174**, 754 (1922).

⁶ BISCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 979 (1896).

⁷ THIEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 924 (1893).

⁸ TIEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 3024 (1896).

64. α -Methyl- α' -capronylbernsteinsäure $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{COCH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$.

Diaethylester: Capronylessigester, alk. Na-Aethylat, α -Brompropionsäureester.¹

65. α -Methyl- α' -valerylglutarsäure $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{COCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$.

Diaethylester: Valerylessigester, Methylacrylsäureester, alk. Na-Aethylat.¹

66. α,α,α' -Triäthylaceton- α,α' -dicarbonsäure $\text{HOCC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$.

Diaethylester: 1. α,α' -Diaethylaceton- α,α' -dicarbonsäureester, alk. Na-Aethylat, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$.²

2. 3 g Diaethylcyclobutandion-2.4-carbonsäure-1-ester, Na-Aethylat, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. A: 3 g.³

67. α -Aethyl- α' -propyl- α' -acetylbernsteinsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COCH}_3)(\text{COOH})\cdot\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Diaethylester: Na-Propylacetessigester, α -Brombuttersäureester.⁴

68. α -Methyl- α' -isobutyl- α' -acetylbernsteinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{COOH})\cdot(\text{COCH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Diaethylester: Na-Isobutylacetessigester, α -Brompropionsäureester.⁴

69. α -Aethyl- α' -isopropyl- α' -acetylbernsteinsäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{COOH})\text{C}(\text{COOH})\cdot(\text{COCH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Diaethylester: Na-Isopropylacetessigester, α -Brombuttersäureester.⁴

70. Phorondiessigsäure $\text{OC}[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOH}]_2$.

Diaethylester: 2 Mol Na-Malonester, 1 Mol Phoron, Ä Wb.⁵

71. Tetraäthylaceton dicarbonsäure $\text{HOCC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COOH}$.

Diaethylester: α,α' -Diaethylaceton- α,α' -dicarbonsäureester, Na-Aethylat, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$.⁶

72. α -Oxomuconsäure $\text{HOCCOCH}_2\text{CH}:\text{CHCOOH}$.

Diaethylester: 29,2 g Oxalester, 5 g Na, 100 ccm Petroläther + 22,8 g Crotonsäureester kühlen, 8 T stehen. A: 40%.⁷

73. α -Oxo- β -butylen- α,γ -dicarbonsäure $\text{HOCC}(\text{CH}_3):\text{CHCOCOCH}_2$.

Diaethylester: 10 g Brenztraubensäure, 20 g A E.K. mit HCl sätt., 14 T stehen.⁸

74. α -Formylglutaconsäure $\text{HOOCCH}(\text{CHO})\text{CH}:\text{CHCOOH}$.

Dimethylester: Formylessigsäuremethylester-Na, wenig Wasser + unzureich. Mengen verd. H_2SO_4 , Ä. A: 10%.⁹

75. α -Acetylglutaconsäure $\text{HOOCCH}:\text{CHCH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.

Diaethylester: 7,8 g Acetessigester + 1,3 g Na, A E.K. + 5,9 g Propiolsäureester 12 Stn. stehen. A: 5 g.¹⁰

¹ BLAISE, LUTTRINGER: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 1101 (1905).

² DÜNSCHMANN, PECHMANN: Liebigs Ann. **261**, 179 (1891).

³ Siehe Note 1 auf S. 344.

⁴ Siehe Note 6 auf S. 344.

⁵ VORLÄNDER, GÄRTNER: Liebigs Ann. **304**, 9 (1899).

⁶ DÜNSCHMANN, PECHMANN: Liebigs Ann. **261**, 179 (1891).

⁷ PRAGER: Liebigs Ann. **338**, 375 (1905). — LAPWORTH: Journ. chem. Soc. London **79**, 1276 (1901).

⁸ GENVRESSE: Bull. Soc. chim. France (3), **9**, 378 (1893).

⁹ WISLICENUS, BINDEMANN: Liebigs Ann. **316**, 40 (1901).

¹⁰ SIMONSEN: Journ. chem. Soc. London **97**, 1914 (1910).

76. Oxalosorbinsäure.

Diaethylester: 13 g K, 85 ccm Ä, 58 ccm A 0° + 24,3 g Oxalester, 10 ccm Ä 15 Min. stehen + 23,3 g Sorbinsäureester, 10 ccm Ä 24 Stn. stehen. A: 28 g Salz.¹

77. Diacetylbrenztraubensäure $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHCOCOOH}$.

Methylester: 26 g Cu-Acetylaceton, 750 g CHCl_3 , 25 g Oxalsäuremethylesterchlorid schütteln.²

Monoimidnitril: Cyan in 25proz. alk. Lösung von 50 g Acetylaceton, 0,3 g Na-Aethylat einleiten. A: 40 g.³

78. α -Aethyliden- α' -acetylbernsteinsäure $\text{HOOCCH}(\text{COCH}_3)\text{C}(\text{:CHCH}_3)\text{COOH}$.

Diaethylester: 26 g Acetessigester, 4,6 g Na, 100 g A + 29,6 g α -Chlorcrotonsäureester 4 Stn. kochen.⁴

79. Mesityloxydmalonsäure $\text{CH}_3\text{COC}[\text{:C}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Diaethylester: Brommesityloxyd, Na-Malonester 70 Stn. kochen.⁵

80. α -Methyl- α -allyl- α' -acetylbernsteinsäure $\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2)\cdot(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.

Diaethylester: Na-Allylacetessigester, α -Brompropionsäureester.⁶

81. α -Acetyllallen- α - γ -dicarbonsäure $\text{CH}_3\text{COC}(\text{COOH})\text{:C:CHCOOH}$.

Diaethylester: 30 g Methylacetessigester + 4,8 g Na, 100 g A + 43 g Chlorfumarsäureester 12 Stn. stehen, 1 St. 100°.⁴

82. α - α' -Diallylaceton- α - α' -dicarbonsäure $\text{CO}[\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2)\text{COOH}]_2$.

Diaethylester: Aceton- α - α' -dicarbonsäureester, Na-Aethylat, Allylbromid.⁷

83. Diketobernsteinsäure $\text{HOCCOCOCOCH}_2\text{COOH}$.

Diazoethylester: 10 g Diazoessigester, 50 ccm Ä 0° auf 12 g Oxalaethylesterchlorid, 50 ccm Ä tropfen. 12 Stn. stehen.⁸

84. Diketoadipinsäure $\text{HOCCOCH}_2\text{CH}_2\text{COCOCH}_2\text{COOH}$.

Dinitril: 15 g Succinylchlorid, 40 ccm Ä, 20 ccm HCN E.K. + 17 g Pyridin, 20 ccm Ä in 40 Min., $\frac{1}{2}$ St. schütteln, $\frac{1}{2}$ St. 20°. A: 20%.⁹

85. α -Oxalacetessigsäure $\text{HOCCOCH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.

Diaethylester: 41,3 g Na-Oxalessigester, 160 g Ä + allm. 17,2 g Acetylchlorid 14 Stn. stehen.¹⁰

β -Iminodiaethylester: 25 g Oxalesterchlorid, Ä 0° unter rühren allm. auf 24 g Aminocrotonsäureester, 18 g Pyridin. Kurz stehen. A: 35 g.¹¹

86. Dioxoglutarinsäure $\text{HOCCOCOCH}_2\text{COOH}$.

Diaethylestermonoxim: Acetondicarbonsäureester, 10—15 Tr. alk. HCl E.K. + Amylnitrit 1 St. stehen $\frac{1}{2}$ St. Wb.¹²

¹ BORSCHKE, MANTEUFFEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 869 (1932).

² TRIMBACH: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 694 (1905).

³ TRAUBE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 2944 (1898).

⁴ RUHEMANN, WOLF: Journ. chem. Soc. London **69**, 1386, 1392 (1896).

⁵ PAULY, LIECK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 504 (1900).

⁶ BISCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 981 (1896).

⁷ VOLHARD: Liebigs Ann. **267**, 86 (1892).

⁸ STAUDINGER, BECKER, HIRZEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 1992 (1916).

⁹ SUTTER: Liebigs Ann. **499**, 52 (1932).

¹⁰ NEF: Liebigs Ann. **276**, 218 (1893).

¹¹ BENARY, REITER, SOENDEROP: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 78 (1917).

¹² PECHMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 860 (1891).

XI. Diketodicarbonsäuren.

A. Malonsäurereihe.

Diacetylmalonester: Na-Malonester, Acetylchlorid (3).

B. Bernsteinsäurereihe.

Diacetbernsteinsäureester: Vereinigung von 2 Acetessigester molekülen durch Einwirkung von Jod; Bromacetessigester, N-Bromsuccinimid auf Na-Acetessigester oder Elektrolyse des letzteren (7).

α,α' -Dipropionylbernsteinsäureester: Na-Propionylessigester, Jod (14).

as-Diacetbernsteinsäureester: Na-Acetylbernsteinsäureester, Acetylchlorid (8).

α -Methyl- α,α' -diacetylbernsteinsäureester: Na-Diacetbernsteinsäureester, CH_3J (9).

Diketobernsteinsäurediazoester: Diazoessigester, Oxalesterchlorid (83).

α -Oxalacetessigester: Na-Oxalessigester, Acetylchlorid (85).

β -Iminoester: Oxalesterchlorid, Aminocrotonsäureester, Pyridin (85).

C. Adipinsäurereihe.

Ketipinsäureester: Oxalester, Chloressigester, Zink. Oder mit Chloressigester, Na-Aethylat (1).

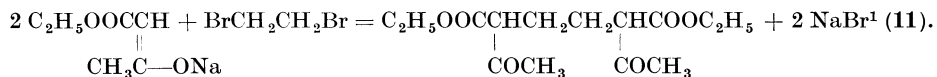
β' -Oxo- α -acetyladipinsäureester: Na-Acetessigester, Bromacetessigester (4).

β,α' -Dioxo- α,α -dimethyladipinsäureester: Oxalester, α,α -Dimethylacetessigester, Na (5).

α,α -Diaethyl- γ -oxalacetessigester: Oxalester, α,α -Diaethylacetessigester, Na (12).

β -Methyl- α,α' -diacetyladipinsäureester: Na-Acetessigester, Propylendibromid (15).

Analog entsteht *α,α' -Diacetyladipinsäureester* als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Na-Acetessigester:

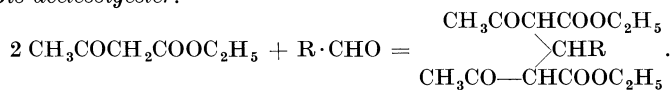


Diketoadipinsäuredinitril: Succinylchlorid, Pyridin HCN (84).

D. Glutarsäurereihe.

Methode von KNOEVENAGEL.²

Durch Kondensation von 1 Mol Aldehyd mit 2 Mol Acetessigester³ entstehen *Alkyliden-bis-acetessigester*.



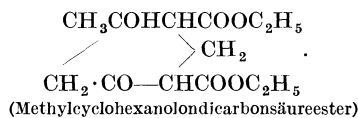
¹ PERKIN, OBREMOKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 2045 (1886). — PERKIN: Journ. chem. Soc. London **57**, 204 (1890).

² KNOEVENAGEL: Liebigs Ann. **281**, 28 (1894); **288**, 323 (1895). — Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 731 (1898); **36**, 2118 (1903). — SCHIFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 1388 (1898). — RABE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 87 (1899). — Liebigs Ann. **332**, 1 (1904). — RABE, BILLMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3807 (1900). — RABE, ELZE: Liebigs Ann. **323**, 84 (1902). — HANN, LAPWORTH: Journ. chem. Soc. London **85**, 46 (1904). — D. R. P. 174529 (1906). — DIECKMANN, FISCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 967 (1911).

³ Zum guten Gelingen der Reaktion müssen möglichst *reine* Materialien verwendet werden. KNOEVENAGEL: Liebigs Ann. **288**, 331, 940 (1895).

Die Reaktion findet bei Gegenwart von zirka $1/100$ Mol primärer oder sekundärer Amine schon bei 0° statt.

Die Alkylidenacetessigester gehen sehr leicht durch intramolekulare Aldolisierung in Cyclohexanolondicarbonsäureester über.



Methylen-bis-acetessigester: Acetessigester, Formalin (+ Diaethylamin, Piperidin (10).

Aethyliden-bis-acetessigester: Acetessigester, Acetaldehyd, Piperidin (13).

Propyliden-bis-acetessigester: Acetessigester, Propionaldehyd, Diaethylamin (16).

Isoamyliden-bis-acetessigester: Acetessigester, Valeraldehyd, Piperidin (19).

Oenanthyliden-bis-acetessigester: Acetessigester, Oenanthol, Piperidin (20).

Methylen-bis-acetessigester: kann auch aus *Cu*-Acetessigester und Chlordimethyläther gewonnen werden (10).

Dioxoglutar säure diester oxim: Acetondicarbonsäureester, Amylnitrit, HCl (86).

3.5-Dioxohexandicarbonsäure-1.4-monoäthylester: Na-Acetessigester, Succinylchlorid (6).

E. Höhere Diketodicarbonsäuren.

α,γ -Diketopimelinsäureester: Oxalester, Lävulinsäureester, Na-Aethylat (2).

α,α' -Dimethyl- α,α' -diacetyl-pimelinsäureester: Na-Methylacetessigester, Trimethylenbromid (18).

α,α' -Diaethyl- α,α' -diacetyl-pimelinsäureester: Na-Aethylacetessigester, Trimethylenbromid (21).

α,α' -Diacetylazela-insäureester: Na-Acetessigester, 1.5-Dibrompentan (17).

XII. Ungesättigte Diketodicarbonsäuren.

Diacetylfumarsäureester: Acetessigester, Silberoxyd oder Jodacetessigester, Ag- oder Na-Diacetbernsteinsäureester, Jod (22).

Methenyl-bis-acetessigester: Acetessigester, Orthoameisensäureester, Acetanhydrid. Oder Na-Acetessigester, Aethoxymethylenacetessigester (23).

Beschreibung der Synthesen.

1. Ketipinsäure $\text{HOOCCH}_2\text{COCOCH}_2\text{COOH}$.

Diaethylester: 1. Diaethyloxalat, 2 Mol Chloressigester + schwach angeätztes Zink 3 T $80-90^\circ$, zuletzt 100° .¹

2. Diaethyloxalat, über 2 Mol Essigester, 2 Mol Na-Aethylat, Ä Wb. A: ziemlich gering.²

2. α,γ -Diketopimelinsäure $\text{HOCCOCH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Diaethylester: Na-Aethylat, Ä schütteln + etwas über 1 Mol Oxalester 12 Stn. stehen; + ber. Menge Lävulinsäureester. Mehrere Tage stehen. A: 80%.³

¹ FITTIG, DAIMLER, KELLER: Liebigs Ann. 249, 184 (1888).

² WISLICENUS: Liebigs Ann. 246, 328 (1888).

³ WISLICENUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 21, 2583 (1888). — WISLICENUS, GOLDSTEIN, MÜNZENHEIMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 31, 622 (1898).

3. *Diacetylmalonsäure* $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{C}(\text{COOH})_2$.

Diaethylester: Acetylchlorid langsam auf Na-Malonester, Ä.¹

4. β' -*Oxo- α -acetyladipinsäure* $\text{HOOCCH}(\text{COCH}_3)\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COOH}$.

Diaethylester: 10 g Na-Acetessigester, Ä + Bromacetessigester 2 Stn. stehen. A: 10 g.²

5. β . α' -*Dioxo- α . α -dimethyladipinsäure* $\text{HOCCOCH}_2\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.

Dimethylester: 11,5 g Na, 59 g Dimethyloxalat + allm. 72 g α . α -Dimethylacetessigsäuremethylester, Ä. Anwärmen. 2 Stn. stehen. A: 120 g Cu-Salz.³

6. *3.5-Dioxohexandicarbonsäure-1.4* $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.

Monoaethylester: Succinylchlorid, 2 Mol Na-Acetessigester, viel Ä.⁴

7. *Diacetbernsteinsäure* $\text{HOOCCH}(\text{COCH}_3)\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.

Diaethylester: 1. 5 g Na, 150 g Ä + 25 g Acetessigester schütteln; + allm. 20 g Jod, Ä. A: 40%.⁵

2. 20 g Na-Acetessigester, 27,3 g Bromacetessigester. A: 5,8 g.⁵

3. N-Bromsuccinimid, 2 Mol Na-Acetessigester, Bzl 1 St. schütteln. A: gut. Mit N-Bromphthalimid A: schlecht.⁶

4. Elektrolyse von Na-Acetessigester.⁷

8. *as-Diacetbernsteinsäure* $\text{HOCC}(\text{COCH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Diaethylester: 86 g Na-Acetylbernsteinsäureester, 9,2 g Na, 31 g Acetylchlorid, 200 g Ä. Zuletzt Wb. A: 35 g.⁸

9. α -*Methyl- α . α' -diacetylbernsteinsäure* $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})\text{CO}\cdot\text{CH}_3$.

Diaethylester: Diacetbernsteinsäureester, alk. Na-Aethylat, CH_3J . A: gering.⁹

10. *Methylen-bis-acetessigsäure* $\text{CH}_2[\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}]_2$.

Diaethylester: 1. 260 g Acetessigester, 75 g 40proz. Formalin 25° 3 Stn. schütteln, 48 Stn. stehen. A: 230 g.¹⁰ Rascher + kl. Mengen Diaethylamin oder Piperidin.^{11, 12}

2. 32 g Cu-Acetessigester, 200 ccm Ä, 16 g Chlordimethylaether 12 Stn. stehen. A: sehr gut.¹³

11. *Aethylen-bis-acetessigsäure* $[\text{HOOCCH}(\text{COCH}_3)\text{CH}_2\text{—}]_2$.

Diaethylester: 46 g Na, 500 g A E.K. + allm. 260 g Acetessigester, + 190 g Aethylendibromid unter 35°. 5 Stn. kochen. A: 60 g.¹⁴

12. α . α -*Diaethyl- γ -oxalacetessigsäure* $\text{HOCCOCH}_2\text{COC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COOH}$.

Diaethylester: Oxalester, α . α -Diaethylacetessigester Ä + allm. ber. Menge Na. Anwärmen, später kühlen.¹⁵

¹ MICHAEL: Journ. prakt. Chem. (2), **37**, 475 (1888). — AUWERS, AUFFENBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 929 (1917). ² NEF: Liebigs Ann. **266**, 83 (1891).

³ CONRAD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3432 (1900).

⁴ SCHEIBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2423 (1911).

⁵ E. FISCHER: Anleitung 48 (1920).

⁶ SCHEIBER, HANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 3337 (1914).

⁷ HARROW: Liebigs Ann. **201**, 141 (1880).

⁸ FRIESSNER: Journ. prakt. Chem. (2), **65**, 532 (1902).

⁹ WILLSTÄTTER, CLARKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 298, 303 (1914).

¹⁰ RABE: Liebigs Ann. **332**, 10 (1904).

¹¹ KNOEVENAGEL: Liebigs Ann. **281**, 94 (1894).

¹² RABE, ELZE: Liebigs Ann. **323**, 97 (1902).

¹³ PERKIN: Journ. chem. Soc. London **57**, 215 (1890).

¹⁴ CONRAD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3438 (1900).

¹⁵ SIMONSEN, STOREY: Journ. chem. Soc. London **95**, 2112 (1909).

13. *Aethyliden-bis-acetessigsäure* $\text{CH}_3\text{CH}[\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}]_2$.
Diaethylester: 26 g Acetessigester, 2,2 g Acetaldehyd, 10 Tr. Piperidin -15° , dann 34 Stn. $+5^\circ$.¹
14. α,α' -*Dipropionylbernsteinsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})\text{COCH}_2\cdot\text{CH}_3$.
Diaethylester: 4,6 Na-Staub, 400 ccm Ä, 28,8 g Propionylessigester schütteln, Wb. 25,4 g Jod, 300 ccm Ä einrühren. A: 67%.²
15. β -*Methyl- α,α' -diacetyladipinsäure* $\text{HOOCCH}(\text{COCH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
Diaethylester: 2 Mol Na-Acetessigester, 1 Mol Propylendibromid.³
16. *Propyliden-bis-acetessigsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}]_2$.
Diaethylester: 100 g Acetessigester, 22,3 g Propionaldehyd $0^\circ +$ allm. 1 g Diaethylamin. 12 Stn. 0° , $+1$ g Base, 12 Stn. stehen usw. bis 4 g Diaethylamin zugesetzt sind. 1—3 T 20° .⁴
17. α,α' -*Diacetylazelaensäure* $\text{HOOCCH}(\text{COCH}_3)[\text{CH}_2]_5\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
Diaethylester: 1.5-Dibrompentan, Na-Acetessigester, A Wb.⁵
18. α,α' -*Dimethyl- α,α' -diacetylpimelinsäure* $\text{CH}_2[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COCH}_3)\text{COOH}]_2$.
Diaethylester: 105 g Trimethylenbromid $+144$ g Methylacetessigester allm. unter Kühlen auf 23 g Na, 270 g A, schütteln, 2 Stn. Wb. A: 50%.⁶
19. *Isoamyliden-bis-acetessigsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}]_2$.
Diaethylester: 100 g rein. Acetessigester, 33 g rein. Valeraldehyd $-10^\circ +$ stündlich 10 Tr. Piperidin durch 6 Stn. 24 Stn. -10° , 12 Stn. 20° . A: 80 g.⁷
20. *Oenanthyliden-bis-acetessigsäure*: $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{CH}[\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}]_2$.
Diaethylester: 43,8 g Oenanthol, 100 g Acetessigester wie oben. A: 90 g.⁷
21. α,α' -*Diaethyl- α,α' -diacetylpimelinsäure* $\text{HOOC}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{COCH}_3)[\text{CH}_2]_3\text{C}(\text{COCH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$.
Diaethylester: 2 Mol Aethylacetessigester allm. auf 1 Mol Na, 12 T. A bei 25° . $+1$ Mol Trimethylenbromid $70-80^\circ$. Nach Abklingen der Reaktion $2\frac{1}{2}$ Stn. kochen. A: gleich dem Gew. d. Aethylacetessigesters.⁸
22. *Diacetylfumarsäure* $\text{HOCC}(\text{COCH}_3):\text{C}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
Diaethylester: 1. Diacetbernsteinsäureester, A $+1$ allm. 2 Mol alk. Na-Aethylat. E.K. Na-Verbindung in Ä $+1$ Jod, Ä. A: mäßig.⁹
 2. Jodacetessigester, mol. Ag 12 Stn. kochen.¹⁰
 3. Acetessigester, Ag_2O . A: gering.¹¹
23. *Methenyl-bis-acetessigsäure* $\text{HOCC}(\text{COCH}_3):\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
Diaethylester: 1. 2 Mol Acetessigester, 1 Mol Orthoameisensäureester, 3 Mol Acetanhydrid 12 Stn. kochen. A: mäßig.¹²

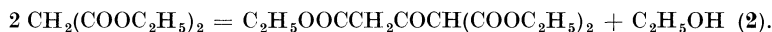
¹ Siehe Note 12 auf S. 349.² Siehe Note 9 auf S. 349.³ PERKIN, STENHOUSE: Journ. chem. Soc. London **61**, 74 (1892).⁴ WALLACH: Liebigs Ann. **323**, 145 (1902).⁵ BRAUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3944 (1907).⁶ KIPPING, MACKENZIE: Journ. chem. Soc. London **59**, 571 (1891).⁷ KNOEVENAGEL: Liebigs Ann. **288**, 331, 340 (1895).⁸ KIPPING, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **57**, 30 (1890).⁹ JUST: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 2636 (1885).¹⁰ SCHÖNBRODT: Liebigs Ann. **253**, 196 (1889).¹¹ LAUDER: Journ. chem. Soc. London **77**, 741 (1900).¹² CLAISEN: Liebigs Ann. **297**, 35 (1897).

2. 3,2 g Na, 60 g A, 18 g Acetessigester 0° + allm. 20 g Aethoxymethylenacetessigester, 20 g A. 4 Stn. stehen. A: 120% vom Gew. d. Aethoxymethylenacetessigesters.¹

XIII. Ketotricarbonsäuren.

A. Säuren mit einer Malonsäurestellung.

Ester. *Aceton- α,α,α' -tricarbonsäureester*: Durch Selbstkondensation des Malonsäureesters mittels Natrium:



Acetylmethantricarbonsäureester: Na-Methantricarbonsäureester, Acetylchlorid (4).

α -*Acetonyl- α' -carboxybernsteinsäureester*: Na-Malonester mit β -Brom(Chlor)-lävulinsäureester oder mit Acetacrylsäureester (9).

α -*Acetyl- α' -carboxyglutarsäureester*: Na-Acetessigester, Methylenmalonester oder Acetessigester, β -(Methoxymethyl)malonester, Acetanhydrid, ZnCl_2 (10).

2-Oxo-4-methylpentantricarbonsäure-1.1.4-ester: Na-Malonester, α,α -Dimethylbernsteinsäurechlorid (15).

γ -*Oxo- δ -methylpentan- α,α,δ -tricarbonsäureester*: Na-Malonester, γ -Brom- α,α -dimethylacetessigester (17).

β -*Isopropyl- α -acetyl- α' -carboxyglutarsäureester*: *K*-Malonester, Isobutyridenacetessigester (24).

Nitrildiester. *Oxalmalonsäurediaethylesternitril*: Na-Cyanessigester und Oxalesterchlorid oder Oxalester (1).

Aceton- α,α,α' -tricarbonsäurediesternitril: N-Aceton- α,α' -dicarbonsäureester, Dicyan (2).

α -*Acetyl- α' -carboxybernsteinsäurediesternitril*: Na-Cyanessigester, α -Chloracetessigester (7).

Nitrilesteramid. β -*Methyl- α -acetyl- α' -carboxyglutarsäureesternitrilamid*: Cyanessigester, Aethylidenacetessigester, NH_3 (18).

β -*Aethyl- α -acetyl- α' -carboxyglutarsäureesternitrilamid*: Cyanessigester, Propylidenacetessigester, NH_3 (22).

β -*Propyl- α -acetyl- α' -carboxyglutarsäureesternitrilamid*: Cyanessigester, Butylidenacetessigester, NH_3 (22).

Dinitrilester. *Oxalmalonsäuredinitrilester*: Na-Malonester, Dicyan (1).

Aceton- α,α,α' -tricarbonsäuredinitrilester: Chloracetylcyanessigester, KCN (2).

B. Ketotricarballylsäuren.

Ester. Für die Synthesen dieser Ester hat sich in mehreren Fällen die Anwendung der Methode von WISLICENUS,² Kondensation mittels *Kaliumaethylat* und *Aether* bewährt.

Oxalbernsteinsäureester: Oxalester, Bernsteinsäureester, *K*-Aethylat, Ä (3).

α -*Oxobutan- α,β,γ -tricarbonsäureester*: Oxalester, Brenzweinsäureester, Na-Aethylat (6).

¹ Siehe Note 12 auf S. 350.

² WISLICENUS, WALDMÜLLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1565 (1911). — HAWORTH, KING: Journ. chem. Soc. London **105**, 1347 (1914). — WISLICENUS, ELVERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 229 (1910). — WISLICENUS, SCHÖLLKOPF: Journ. prakt. Chem. (2), **95**, 297 (1917).

α-Acetyltricarballylsäureester: Na-Acetessigester, Chlor(Brom)bernsteinsäureester oder Fumarsäureester (11).

α.α-Dimethyl-α'-oxalbernsteinsäureester: *α.α*-Dimethylbernsteinsäureester, Oxalester, K-Aethylat, Ä (12).

β-Acetyltricarballylsäureester: Acetbernsteinsäureester, Chlor(Brom)bernsteinsäureester, Na, Bzl oder Na-Aethylat (13).

α-Aethyl-α-acetyltricarballylsäureester: Na-Aethylacetessigester, Fumarsäureester (23).

Dinitrilester. *Oxalbernsteinsäuredinitrilester*: Oxalester, Aethylencyanid, K-Aethylat, Aether (3).

C. Höhere Ketotricarbonsäuren.

Ester. *β-Acetylbutan-α.β.δ-tricarbonsäureester*: Acetbernsteinsäureester, Na-Aethylat, *β*-Jodpropionsäureester (16).

α-Oxalglutarsäureester: Oxalester, Glutarsäureester, Na-Aethylat, Ä¹ (5).

α-Oxaladipinsäureester: Oxalester, Adipinsäureester, Na-Aethylat (8).

β-Oxo-α.β'-dimethyl-β'-carboxyadipinsäureester: Dimethylacetondicarbonsäureester, Bromessigester, Na-Aethylat (19).

γ-Acetyl-γ-carboxypimelinsäureester: *α*-Acetylglutarsäureester, *β*-Jodpropionsäureester, Na-Aethylat (21).

Esterdinitril. *α-Oxalglutarsäureesterdinitril*: Trimethylenicyanid, Oxalester, Na (5).

4-Acetylheptantricarbonsäure-1.4.7-esterdinitril: *γ*-Brombutyronitril, Na-Acetessigester (25).

α-Ketoisocamphoronsäure: aus Pinoylameisensäure und NaOCl (20).

XIV. Ungesättigte Ketotricarbonsäuren.

3.4-Dibrom-2-Oxobuten-3-tricarbonsäure-1.1-diester: K-Malonester, Ä, Dibrommaleinsäureanhydrid (27).

Acetaconitsäureester: Na-Acetessigester und Chlorfumar(malein)säureester oder Acetylendicarbonsäureester (28).

β-Oxo-δ-hexylen-α.γ.δ-tricarbonsäureester: Aceton-*α.α'*-dicarbonsäureester, *α*-Chlorcrotonsäureester, Na-Aethylat (29).

2-Oxo-4-methylpenten-3-tricarbonsäure-1.1.3-esterdinitril: Na-Cyanessigester, Mesityloxyd (30).

XV. Triketodicarbonsäuren.

Xanthochelidonsäureester: Na-Acetonoxalester, Oxalester oder Oxalester und *β*-Aethoxypropen oder Acetondiacetal, K-Aethylat (26).

XVI. Tetraoxodicarbonsäuren.

Ester. *α.γ.α'.γ'-Tetraoxokorksäureester*: Oxalester, Diacetyl, Na-Aethylat (31).

Glutaryl-bis-acetessigester: Na-Acetessigester, Glutarylchlorid (33).

Adipinyl-bis-acetessigester: Na-Acetessigester, Adipinsäurechlorid (34).

α.γ.α'.γ'-Tetraoxosebacinsäureester: Oxalester, Acetonylacetone, Na, Ä (35).

¹ Geht nicht bei Verwendung von Alkohol.

Oxalyl-bis-diazoessigester: Oxalylchlorid, Diazoessigester (32).

Dicyan-bis-acetessigester: Na-Acetessigester, Dicyan, (36).

β.γ-Dioxo-δ.δ-diacetyl-α-carboxyvaleriansäure-β.γ-diiminoester: Na-Malonester, Dicyanacetylaceton (37).

XVII. Ketotetracarbonsäuren.

α-Acetyl-β.β'-dicarboxyadipinsäureester: Na-Acetessigester, β-Chlortricarballylsäureester oder Aconitsäureester (38).

δ-Oxo-γ.γ'-dicarboxyazelaensäureester: Acetondicarbonsäureester, β-Jodpropionsäureester, Na-Aethylat (39).

Oxalmethantricarbonsäureester: Na-Methantricarbonsäureester, Oxalesterchlorid (40).

Sym. Acetontetracarbonsäureester: Na-Malonester, COCl₂ (41).

α-Oxaltricarballylsäureester: Oxalester, Tricarballylsäureester, Na-Aethylat (42).

XVIII. Triketotricarbonsäuren.

β.γ.ε-Trioxohexan-α.α.δ-tricarbonsäure-β.β-diiminoester: Na-Malonester, Dicyanacetessigester (43).

XIX. Diketotetracarbonsäuren.

A. Säuren mit zwei Malonsäurestellungen.

Die *Ester* dieser Säuren entstehen bei der Kondensation von Dicarbonsäurechloriden mit 2 Mol Na-Malonester.

Succinyldimalonester: Na-Malonester, Succinylchlorid (46).

Glutaryldimalonester: Na-Malonester, Glutarylchlorid (48).

Adipinyldimalonester: Na-Malonester, Adipinsäurechlorid (50).

B. Alkyliden-bis-oxalessigsäuren.

Man erhält die *Ester* dieser Säuren in guten Ausbeuten aus Aldehyden mit 2 Mol Oxalessigester. Als Kondensationsmittel dienen kleine Mengen sekundärer Amine. Die Ester werden meist in Form von Hydraten erhalten.

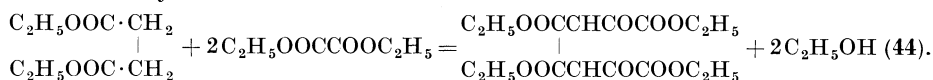
Methylen-bis-oxalessigester: Oxalessigester, Formalin, Piperidin (45).

Aethyliden-bis-oxalessigesterhydrat: Oxalessigester, Acetaldehyd, Piperidin (Diethylamin) (47).

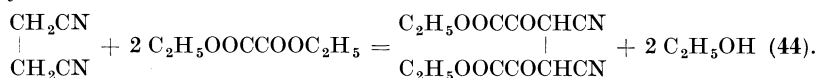
Propyliden-bis-oxalessigesterhydrat: Oxalessigester, Propylaldehyd, Piperidin (49).

Oenanthylden-bis-oxalessigesterhydrat: Oxalessigester, Oenanthol, Piperidin (51).

α.α-Dioxalbernsteinsäureester: aus 2 Mol Oxalester, 1 Mol Bernsteinsäureester mit Na-Aethylat:



Analog *Aethylencyaniddioxalester*: aus Aethylencyanid, Oxalester und *K*-Aethylat:



XX. Ketopentacarbonsäuren.

δ-Oxobutan-α.β.β.γ.δ-pentacarbonsäureester: Oxalester, Propan-α.β.β.γ-tetracarbonsäureester, Na-Aethylat (52).

Beschreibung der Synthesen.

1. Oxalmalonsäure HOCCOCH(COOH)₂.

Diaethylesternitril: Na-Cyanessigester, Oxalsäureesterchlorid, Ä.¹ Oder Oxalester, Cyanessigester allm. auf ber. Menge alk. Na-Aethylat.²

Dinitrilester: 0,2 g Na, 50 ccm A + 50 g Malonester E. K. + allm. 1 Mol Dicyan einl. A: 55%.³

2. Aceton-α.α.α'-tricarbonsäure HOOCCH₂COCH(COOH)₂.

Trimethylester: 50 g Malonester 60° + 3,6 g Na langsam auf 100° bis Na gelöst. A: üb. 40%.⁴

Diaethylesternitril: 1/2 Mol Chlore cyan auf Na-Aceton-α.α'-dicarbonsäure diaethylester.⁵

α.γ-Dinitrilester: 10 g Chloracetylcyanessigester auf 10 g KCN, 50 ccm Wasser 50—60°. A: 6 g.⁶

3. Oxalbernsteinsäure HOCCOCH(COOH)CH₂COOH.

Triäthylester: 13,4 g K, 150—200 g Ä, 40 g A + 50 g Oxalester 10 Min. in der Kälte, + 59,5 g Bernsteinsäureester schütteln. A: 95%.⁷

Dinitrilester: 7,4 g K, 21 g A, 100 g Ä in der Kälte + 27,5 g Oxalester. In 1 St. auf 15 g Aethylendicyanid, 150 g Bzl. A: 97%.⁸

4. Acetylmethantricarbonsäure CH₃CO(COOH)₃.

Triäthylester: 15 g Na-Methantricarbonsäureester, 40 g Acetylchlorid 1 St. Wb. A: 7 g.⁹

5. α-Oxalglutarsäure HOCCOCH(COOH)CH₂CH₂COOH.

Triäthylester: Oxalester, Glutarsäureester + Na-Aethylat, Ä. A: sehr gut.¹⁰

Aethylesterdinitril: 5 g Trimethylendicyanid, 7,8 g Oxalester, 1,25 g Na 40°, 1 St. 20°, 1 St. Wb. A: 4 g.¹¹

6. α-Oxobutan-α.β.γ-tricarbonsäure HOCCOCH(COOH)CH(CH₃)COOH.

Triäthylester: Oxalsäureester, Brenzweinsäureester, Na-Aethylat. A: sehr gut.¹²

7. α-Acetyl-α'-carboxybernsteinsäure HOOCCH(COCH₃)CH(COOH)₂.

Diaethylesternitril: 4,6 g Na, 200 ccm A in der Kälte allm. auf 22,6 g Cyanessigester. Einige Zeit stehen. Allm. auf 32,9 g α-Chloracetessigester, 100 ccm A, 4 Stn. stehen.¹³

¹ TRIMBACH: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 375 (1905).

² BERTINI: Gazz. chim. Ital. **31**, 586 (1901).

³ TRAUBE: Liebigs Ann. **332**, 118 (1904).

⁴ WILLSTÄTTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1273 (1899).

⁵ DERÖME: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 701 (1901).

⁶ BENARY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2403 (1908).

⁷ WISLICENUS, WALDMÜLLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1565 (1911).

⁸ WISLICENUS, ELVERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 229 (1910).

⁹ SCHOLL, EGERER: Liebigs Ann. **397**, 559 (1913).

¹⁰ GAULT: Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 1113 (1909).

¹¹ MICHAEL: Amer. chem. Journ. **30**, 162 (1903).

¹² BLAISE, GAULT: Compt. rend. Acad. Sciences **147**, 199 (1908).

¹³ CHASSAGNE: Bull. Soc. chim. France (4), **1**, 914 (1907).

8. α -Oxaladipinsäure $\text{HOCCOCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Triäthylester: Oxalester, Na-Aethylat, Ä, Adipinsäureester.¹

9. α -Acetonyl- α' -carboxybernsteinsäure $\text{HOCCH}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Triäthylester: 1. 10,5 g Na, 150 g A, 75 g Malonester + 100 g β -Bromlävulin-säureester, kurz Wb.²

2. 64 g Na-Malonester, Ä + 50 g Acetacrylsäureester, Wb. bis Lösung.²

3. β -Chlorlävulinsäureester, Na-Malonester.³

10. α -Acetyl- α' -carboxyglutarsäure $\text{HOCCH}(\text{COCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Triäthylester: 1. 39 g Acetessigester + 6,7 g Na, 150 ccm A 0° + 50 g Methylen-malonester 2 Stn. stehen. A: 31 g.⁴

2. 40 g β -(Methoxymethyl)malonester, 30 g Acetessigester, 40 g Acetanhydrid, 2 g ZnCl_2 1 St. kochen. A: 70%.⁵

11. α -Acetyltricarallylsäure $\text{HOCCH}(\text{COCH}_3)\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.

Triäthylester: 1. 3,55 g Na, 50 g A + 20 g Acetessigester; + 32 g Chlorbernstein-säureester.⁶

2. Fumarsäureester, Na-Acetessigester, Ä 12 Stn. stehen. A: 75%.⁷

3. Na-Acetessigester, Brombernsteinsäureester.⁸

12. α,α -Dimethyl- α' -oxalbernsteinsäure $\text{HOCCOCH}(\text{COOH})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.

Triäthylester: α,α -Dimethylbernsteinsäureester, Oxalester, K-Aethylat, Ä.⁹

13. β -Acetyltricarallylsäure $\text{CH}_3\text{COC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$.

Triäthylester: 1. Acetbernsteinsäureester, 1 Vol. Bzl, 1 Atom Na, Chloressigester 2 Stn. kochen.¹⁰

2. 3,55 g Na, 50 g A + 20 g Acetessigester + 32 g Chlorbernsteinsäureester.⁶ Auch mit Brombernsteinsäureester.⁸

15. 2-Oxo-4-methylpentantricarbonsäure-1.1.4 $\text{HOCC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Triäthylester: Na-Malonester + α,α -Dimethylbernsteinsäurechlorid, Ä 6 Stn. stehen. A: gut.

16. β -Acetylbutan- α,β,δ -tricarbonsäure $\text{HOCCH}_2\text{C}(\text{COCH}_3)(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$.

Triäthylester: 5,7 g Na, 100 ccm A + 54 g Acetbernsteinsäureester. In der Kälte + allm. 60 g β -Jodpropionsäureester. 12 Stn. stehen, $\frac{1}{2}$ St. Wb. A: 70 g.¹¹

17. γ -Oxo- δ -methylpentan- α,α,δ -tricarbonsäure $\text{HOCC}(\text{CH}_3)_2\text{COCH}_2\cdot\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Trimethylester: γ -Brom- α,α -dimethylacetessigsäuremethylester, Na-Malonsäure-dimethylester, Ä, 12 Stn. stehen. A: gut.¹²

¹ WISLICENUS, SCHWANHÄUSER: Liebigs Ann. **297**, 110 (1897).

² EMERY: Journ. prakt. Chem. (2), **53**, 310 (1896).

³ CONRAD, GUTZEIT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 43 (1886).

⁴ RUZICKA: Helv. chim. Acta **2**, 151 (1919).

⁵ SIMONSEN: Journ. chem. Soc. London **93**, 1779 (1908).

⁶ EMERY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 3755 (1890).

⁷ RUEHMANN, BROWNING: Journ. chem. Soc. London **73**, 727 (1898).

⁸ FECHTER, PROBST: Liebigs Ann. **372**, 73 (1910).

⁹ HAWORTH, KING: Journ. chem. Soc. London **105**, 1347 (1914).

¹⁰ MICHLE: Liebigs Ann. **190**, 323 (1878).

¹¹ SIMONSEN: Journ. chem. Soc. London **91**, 188 (1907).

¹² CONRAD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 864 (1897).

18. β -Methyl- α -acetyl- α' -carboxyglutarsäure $\text{HOOCCH}(\text{COCH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{COOH})_2$.

α' -Nitrilaethylester- α -amid: Cyanessigester, Aethylidenacetessigester, 22,5proz. NH_3 . A: gering.¹

19. β -Oxo- α . β' -dimethyl- β' -carboxyadipinsäure $\text{HOOCCH}(\text{CH}_3)\text{COC}(\text{CH}_3)\cdot(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.

Triäthylester: 11,5 g Dimethylacetondicarbonsäureester, 2 Vol. A + 1,15 g Na, A + 8,4 g Bromessigester $\frac{1}{2}$ St. stehen, bis neutral Wb. A: 3 g.²

20. α -Ketoisocamphoronsäure $\text{HOCC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOH})\text{COCO}(\text{OH})$.

5 g Pinoylameisensäure, 100 g NaOH 1,23 + NaOCl (entspr. 5 Atomen O) 25°, mehrere Stunden 35°. A: 55%.³

21. γ -Acetyl- γ -carboxypimelinsäure $\text{CH}_3\text{COC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$.

Triäthylester: 115 g α -Acetylglutarsäureester, 114 g β -Jodpropionsäureester 11,5 g Na, 150 g A.⁴

22. β -Aethyl- α -acetyl- α' -carboxyglutarsäure $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{COOH})_2$.

α' -Nitrilaethylester- α -amid: Propionaldehyd, Acetessigester, Cyanessigester, 22,5proz. NH_3 . Ebenso Propylderivat.⁵

23. α -Aethyl- α -acetyltricarballysäure $\text{CH}_3\text{CO}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$.

Triäthylester: Fumarsäureester, Na-Aethylacetessigester.⁶

24. β -Isopropyl- α -acetyl- α' -carboxyglutarsäure $\text{HOOCCH}(\text{COCH}_3)\cdot\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Triäthylester: Isobutylidenacetessigester, Malonester + alk. K-Aethylat, kühlen, 24 Stn. stehen.⁷

25. 4-Acetylheptantricarbonsäure-1.4.7 $\text{HOOC}[\text{CH}_2]_3\text{C}(\text{COOH})(\text{COCH}_3)[\text{CH}_2]_3\cdot\text{COOH}$.

Aethylesterdinitril: 55 g γ -Brombutyronitril auf 8,5 g Na, 80 g A + 48 g Acetessigester 7 Stn. kochen. A: 9 g.⁸

26. Xanthochelidonsäure $\text{HOCCOCH}_2\text{COCH}_2\text{COCO}(\text{OH})$.

Diaethylester: 1. 5 g Na-Acetonoxalester, 8 g Oxalester + 2 g Na-Aethylat, 10 ccm A kurz Wb. A: 32%.⁹

2. 23 g Na, 253 g A in 2 Hälften teilen. Erste Hälfte 0° + 29 g Aceton, 73 g Oxalester rühren bis Erstarren. + 87 g Oxalester schütteln, bis nahezu Lösung erhitzen; zweite Hälfte Aethylat zugeben, $\frac{1}{2}$ St. 110° rühren. A: 78%.¹⁰

3. 2 Mol alk.-aether. K-Aethylat, 2 Mol Oxalester + 1 Mol β -Aethoxypropen oder Acetondiäcetal.¹¹

¹ GUARESCHI: Atti R. Accad. Scienze Torino **41**, 13-5 (1906).

² PECHMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3338 (1900).

³ BAEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 2790 (1896).

⁴ PERKIN, SIMONSEN: Journ. chem. Soc. London **91**, 1740 (1907).

⁵ GUARESCHI: Atti R. Accad. Scienze Torino **41**, 13/5 (1906).

⁶ RUHEMANN, BROWNING: Journ. chem. Soc. London **73**, 728 (1898).

⁷ BARBIER, GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **126**, 251 (1898).

⁸ DERRICK, HESS: Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 550 (1918).

⁹ CLAISEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 116 (1891).

¹⁰ WILLSTÄTTER, PUMMERER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3734 (1904).

¹¹ WISLICENUS, SCHÖLLKOPF: Journ. prakt. Chem. (2), **95**, 297 (1917).

27. 2-Oxobuten-3-tricarbonsäure-1.1.4 $\text{HOOCCH}:\text{CHCOCH}(\text{COOH})_2$.

3.4-Dibrom-1.1-diaethylester: 10 g K in möglichst wenig A + 600 ccm Ä + 42 g Malonester, 600 ccm Ä $\frac{1}{2}$ St. schütteln. + 32,8 g Dibrommaleinsäureanhydrid, 600 ccm Ä 15 Stn. schütteln. A: 32 g.¹

28. Acetaconitsäure $\text{HOCC}(\text{COCH}_3):\text{C}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.

Triäthylester: 1. 47,6 g Chlorfumar(malein)säureester allm. auf 30 g Acetessigester, 5,4 g Na, 150 ccm A $\frac{1}{2}$ St. Wb. A: 50 g.²

2. Acetessigester, Acetylendicarbonsäureester, Na-Aethylat, Ä 3 T stehen.³

29. β -Oxo- δ -hexylen- α . γ . δ -tricarbonsäure $\text{HOCC}(:\text{CHCH}_3)\text{CH}(\text{COOH})\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$.

Triäthylester: 20 g Aceton- α . α' -dicarbonsäureester und dann 15 g α -Chlorcrotonsäureester auf 2,3 g Na, 50 ccm A, kochen bis neutral.⁴

30. 2-Oxo-4-methylpenten-3-tricarbonsäure-1.1.3 $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}(\text{COOH})\cdot\text{COCH}(\text{COOH})_2$.

Äthylesterdinitril: 2 Mol Na-Cyanessigester, 1 Mol Mesityloxyd, A (oder Ä) unter 600—700 mm Druck 3 T erhitzen.⁵

31. α . γ . α' . γ' -Tetraoxokorksäure $\text{HOCCOCH}_2\text{COCOCH}_2\text{COCO}\cdot\text{COOH}$.

Diaethylester: Na-Aethylat (aus 21,6 g Na) + 500 ccm Ä E.K., 68 g Oxalester zutropfen, $\frac{1}{2}$ St. stehen. Schütteln, E.K. in $\frac{1}{2}$ St. + 40 g Diacetyl. 15 Stn. stehen. A: gering.⁶

32. Tetraoxoadipinsäure $\text{HOCC}[\text{CO}]_4\text{COOH}$.

Oxalyl-bis-diazoessigsäuremethylester: 6,6 g Oxalylchlorid, 50 ccm Ä + 21 g Diazoessigsäuremethylester, 50 ccm Ä E.K. mehrere Tage stehen. A: 25%.⁷

33. Glutaryl-bis-acetessigsäure $\text{HOOCCH}(\text{COCH}_3)\text{CO}[\text{CH}_2]_3\text{COCH}(\text{COCH}_3)\cdot\text{COOH}$.

Diaethylester: Glutarylchlorid, 2 Mol Na-Acetessigester, viel Ä.⁸

34. Adipinyl-bis-acetessigsäure $\text{HOOCCH}(\text{COCH}_3)\text{CO}[\text{CH}_2]_4\text{COCH}(\text{COCH}_3)\cdot\text{COOH}$.

Diaethylester: Adipinsäurechlorid, 2 Mol Na-Acetessigester, viel Ä.⁸

35. α . γ . α' . γ' -Tetraoxosebacinsäure $\text{HOCCOCH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCO}\cdot\text{COOH}$.

Diaethylester: 11,5 g Na, 500 ccm Ä E.K. + 73 g Oxalester, 28,5 g Acetonyl-aceton 12 Stn. stehen, 1 St. Wb. rühren.⁹

36. β . β' -Dioxo- α . α' -diacetyladipinsäure $\text{HOOCCH}(\text{COCH}_3)\text{COCOCH}(\text{COCH}_3)\cdot\text{COOH}$.

Dicyan-bis-acetessigester: 50 g Acetessigester, 0,3 g Na in 25proz. alk. Lösung + 1 Mol Dicyan einl. A: sehr gut.¹⁰

¹ DIELS, REINBECK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1276 (1910).

² RUHEMANN, TYLER: Journ. chem. Soc. London **69**, 532 (1896).

³ RUHEMANN, CUNNINGTON: Journ. chem. Soc. London **75**, 783 (1899).

⁴ RUHEMANN: Journ. chem. Soc. London **71**, 327 (1897).

⁵ SCHEIBER, MEISEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 262 (1915).

⁶ DIELS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 958 (1893).

⁷ STAUDINGER, BECKER, HIRZEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 1993 (1916).

⁸ SCHEIBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2427 (1911).

⁹ GRAY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 1220 (1900).

¹⁰ TRAUBE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 3942 (1898).

37. β . γ -Dioxo- δ . δ -diacetyl- α -carboxyvaleriansäure $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHCOCO}\cdot\text{CH}(\text{COOH})_2$.

β . γ -Diminodiaethylester: Na-Malonester, Dicyanacetylaceton, A mehrere Stunden stehen.¹

38. α -Acetyl- β . β' -dicarboxydipinsäure. $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})\cdot\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.

Trimethylesteraethylester: 2 Mol Na-Acetessigester, 1 Mol β -Chlortricarbalylsäure-trimethylester, Ä, schütteln.²

Tetraaethylester: Na-Acetessigester, Ä, Aconitsäureester 3 T stehen.³

39. δ -Oxo- γ . γ' -dicarboxyazelaensäure $\text{CO}[\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]_2$.

Tetraaethylester: 48 g Acetondicarbonsäureester, 54,8 g β -Jodpropionsäureester Wb. + sehr langsam 5,5 g Na, A. Wenn neutral + 54,8 g β -Jodpropionsäureester + 5,5 g Na, A 2 Stn. kochen. A: 30 g.⁴

40. Oxalmethantricarbonsäure $\text{HOCCOC}(\text{COOH})_3$.

Tetraaethylester: 15 g Na-Methantricarbonsäureester, 80 g Bzl, 9 g Aethylalylchlorid 1 St. Wb.⁵

41. Sym. Acetontricarbonsäure $(\text{HOOC})_2\text{CHCOCH}(\text{COOH})_2$.

Tetramethylester: 99 g Malonsäuremethylester, 500 ccm Bzl, 17,25 g Na auf 175 g COCl_2 , 200 ccm Bzl, -10° rühren. Mehrere Stunden stehen. A: 36 g.⁶

42. α -Oxaltricarbalylsäure $\text{HOCCOCH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.

Tetraaethylester: Tricarbalylsäureester, Oxalester, Na-Aethylat.⁷

43. β . γ . ε -Trioxohexan- α . α . δ -tricarbonsäure $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{COOH})\text{COCO}\cdot\text{CH}(\text{COOH})_2$.

β . β -Diminotriaethylester: 3 g Dicyanacetessigester + 0,2 g Na-Aethylat, 10 ccm A + 2,5 g Malonester.⁸

44. α . α' -Diozalbernsteinsäure $\text{HOCCCH}(\text{COCOOH})\text{CH}(\text{COCOOH})\text{COOH}$.

Tetraaethylester: Na-Aethylat aus 11,5 g Na bei 200° trocknen, + 400 ccm Ä + allm. 80 g Oxalester, schütteln. + 43 g Bernsteinsäureester 7 T stehen. A: 75%.⁹

Aethylencyaniddioxalsäureester: 14,7 g K, 42 g A, 250 g Ä in der Kälte. + 55 g Oxalester + allm. 15 g Aethylencyanid, 150 ccm Bzl 20° eintropfen, rühren. A: fast quant.¹⁰

45. Methylen-bis-oxalessigsäure $\text{HOCCCH}(\text{COCOOH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{COCOOH})\cdot\text{COOH}$.

Tetraaethylester: 200 g Oxalessigester, 28 g 40proz. Formalin, 5—6mal 5 Tr. Piperidin 20° , mehrere Stunden stehen. A: 80%.¹¹

46. Succinylldimalonsäure $(\text{HOOC})_2\text{CHCOCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}(\text{COOH})_2$.

Tetraaethylester: Succinylchlorid allm. auf 2 Mol Na-Malonester, Bzl (oder Ä), schütteln, kühlen.¹²

¹ TRAUBE: Liebigs Ann. **332**, 148 (1904).

² BERTRAM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 3296 (1903).

³ RUHEMANN, BROWNING: Journ. chem. Soc. London **73**, 729 (1898).

⁴ PECHMANN, SIDGWICK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3816 (1904).

⁵ SCHOLL, EGERER: Liebigs Ann. **397**, 365 (1913).

⁶ SCHROETER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 981 (1926).

⁷ GAULT: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 1341 (1910).

⁸ TRAUBE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 2943 (1898).

⁹ WISLICENUS, BOECKLER: Liebigs Ann. **285**, 17 (1895).

¹⁰ WISLICENUS, ELVERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 230 (1910).

¹¹ BLAISE, GAULT: Bull. Soc. chim. France (4), **1**, 24 (1907).

¹² SCHREIBER, LUNGWITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 1320 (1909).

47. *Aethyliden-bis-oxalessigsäure* $\text{HOOCCH}(\text{COCOOH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{COCOOH})\cdot\text{COOH}$.

Tetraaethylesterhydrat: 100 g Oxalessigester, 12 g Acetaldehyd, 10 g Wasser + 2—3mal 10 Tr. Piperidin (Diaethylamin), 5 g Wasser. Unter 20° mehrere Stunden stehen. A: 85%.¹

48. *Glutaryldimalonsäure* $(\text{HOOC})_2\text{CHCO}[\text{CH}_2]_3\text{COCH}(\text{COOH})_2$.

Tetraaethylester: Glutarsäurechlorid auf 2 Mol Na-Malonester, Bzl (oder Ä), schütteln, kühlen.²

49. *Propyliden-bis-oxalessigsäure* $\text{HOOCCH}(\text{COCOOH})\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{COCOOH})\text{COOH}$.

Tetraaethylesterhydrat: 100 g Oxalessigester, 16 g Propylaldehyd, 10 g Wasser + 2—3mal 10 Tr. Piperidin 20° mehrere Stunden stehen. A: 85%.¹

50. *Adipinyldimalonsäure* $(\text{HOOC})_2\text{CHCO}[\text{CH}_2]_4\text{COCH}(\text{COOH})_2$.

Tetraaethylester: Adipinsäurechlorid auf 2 Mol Na-Malonester in der Kälte. A: sehr gut.²

51. *Oenanthyliden-bis-oxalessigsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{CH}[\text{CH}(\text{COOH})\text{COCOOH}]_2$.

Tetraaethylesterhydrat: 100 g Oxalessigester, 30 g Oenanthol, 10 g Wasser + 3—4mal 8 Tr. Piperidin u. mäß. Kühlen. A: 90%.¹

52. *δ-Oxobutan-α.β.β.γ.δ-pentacarbonsäure* $\text{HOCCOCH}(\text{COOH})\text{C}(\text{COOH})_2\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$.

Pentaethylester: 2 Mol Na-Aethylat, Ä auf 1 Mol Oxalester, 1 Mol Propan-α.β.β.γ-tetracarbonsäureester.³

3. Abschnitt.

Oxyoxosäuren.

I. Oxyketonsäuren.

A. Oxyacetessigsäuren.

Aetherester. *γ-Oxyacetessigsäureaetherester*: Essigester, Aethoxyessigester, Na oder Bromessigester, Aethoxyessigester, Zink (2).

γ-Oxy-γ-methylacetessigsäureaetherester: Essigester, α-Aethoxypropionsäureester, Na oder Bromessigester, α-Aethoxypropionsäureester, Zink (5).

γ-Oxy-α-methylacetessigsäureaetherester: α-Brompropionsäureester und Aethoxyacetonitril oder Aethoxyessigester, Zink.¹ Oder Aethoxyacetessigester, Na-Aethylat, CH_3J (6).

γ-Oxy-α.γ-dimethylacetessigsäureaetherester: Propionsäureester, α-Methoxypropionsäureester, Na (8).

γ-Oxy-α-aethylacetessigsäureaetherester: α-Brombuttersäureester, Aethoxyacetonitril, Zink oder Aethoxyacetessigester, Na-Aethylat, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (9).

γ-Oxy-α.α-dimethylacetessigsäureaetherester: α-Bromisobuttersäureester, Aethoxyacetonitril, Zink (10).

α-(β-Oxyethyl)acetessigsäureester: Na-Acetessigester, β-Chloraethylalkohol. *γ-Acetylerster*: Na-Acetessigester, β-Bromaethyllessigester (7).

¹ GAULT: Bull. Soc. chim. France (4), 1, 41 (1907).

² Siehe Note 12 auf S. 358.

³ WISLICENUS, SCHWANHÄUSER: Liebigs Ann. 297, 104 (1897).

⁴ Weniger gut mit Mg, HgCl_2 .

α-Oxymethylenacetessigsäureaetherester: Acetessigester, Orthoameisensäureester, Acetanhydrid (12).

γ-Oxymethylen-α,α-diaethylacetessigester: Diaethylacetessigester, Ameisensäureester, Na (13).

γ-Oxypropylidenacetessigsäureaetherester: Aethoxypropionacetal, Acetessigester mit Eg-H₂SO₄ (14).

Nitrile. *α-Oxy-α-methylacetessigsäuretetrachlornitril*: sym. Tetrachlordiacetyl, HCN (4).

B. Weitere Oxyketonsäuren.

β-Oxydiaethylbrenztraubensäureester: Mesoxalsäureester, C₂H₅MgBr, Ä (11).

γ-Oxy-α-oxovaleriansäure: Brenztraubensäure, Acetaldehyd, Acetanhydrid (3).

Dioxyketonsäuren. *α,γ-Dioxyacetessigsäurediaetherester*: Aethylaetherglykolsäureester, Na. Oder Oxaethylchloracetessigester, Na (15).

II. Oxyaldehydsäuren.

Tartronaldehydsäureaetherester: Ameisensäureester, Aethylaetherglykolsäureester, Na (1).

III. Oxydiketocarbonsäuren, Oxyketodicarbonsäuren.

Aetherester. *Oxyacetylbrenztraubensäureaetherester*: Aethoxyaceton, Oxal-ester, Na-Aethylat (16).

α-Oxyacetylacetessigsäureaetherester: Na-Acetessigester, Aethoxyacetylchlorid (17).

Oxyoxallessigsäureaetherester: Aethylglykolsäureester, Oxal-ester, Na-Aethylat (18).

Oxyacetylmalonsäureaetherester: Na-Malonester, Aethoxyacetylchlorid (19).

β-Oxypropionylmalonsäureaetherester: Na-Malonester, *β*-Amyloxypropionylchlorid (20).

α-(β-Oxyethyl)aceton-α'-dicarbonsäure-β-acetoester: Na-Acetondicarbonsäureester, *β*-Bromaethylacetal (21).

2-Methylsäure-3-aethylonpentanol-3-on-4-säure-1-ester: Malonester, Triketopentan, Piperidin (23).

Aetheresternitril. *Oxyacetylmalonsäureaetheresternitril*: Na-Cyanessigester, Aethoxyacetylchlorid (19).

Dinitril. *β-Oxy-δ-oxo-β-methylpentan-α,γ-dicarbonsäuredinitril*: Chloraceton, KCN (22).

IV. Dioxydiketodicarbonsäuren, Oxytriketodicarbonsäuren.

1,7-Dioxy-2,6-dioxo-4-methylheptandicarbonsäure-3,5-aetherester: *γ*-Aethoxyacetessigester, Acetaldehyd, Diaethylamin (24).

2-Oxy-1,3,5-trioxopentandicarbonsäure-1,5-aetherester: Oxal-ester, Na-Aethoxyacetylbrenztraubensäureester (25).

Aethylon-4-methylsäureheptanol-4-dion-2,6-säuremonoester: Aceton, Oxal-ester, Na-Aethylat (26).

Beschreibung der Synthesen.

1. *Tartronaldehydsäure* OHCCHOHCOOH .

α -*Aethylaetheraethylester*: Ä, ber. Menge Na + allm. Ameisensäureester, Aethyl-aetherglykolsäureester.¹

2. γ -*Oxyacetessigsäure* $\text{HOCH}_2\text{COCH}_2\text{COOH}$.

γ -*Aethylaetheraethylester*: 1. Essigester, Aethoxyessigester, Na.²

2. Aethoxyessigester, Bromessigester + $1\frac{1}{2}$ Mol amalg. Zink. Anwärmen, kühlen, schließlich 10 Stn. 100° . A: 15%.³

3. γ -*Oxy- α -oxovaleriansäure*: $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{COCOOH}$.

Brenztraubensäure, Acetaldehyd, Acetanhydrid 5 Stn. 100° .⁴

4. α -*Oxy- α -methylacetessigsäure* $\text{CH}_3\text{COCOH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

4.4.2'.2'-*Tetrachlornitril*: sym. Tetrachlordiacetyl + üb. sehr konz. HCN 5 Stn. $30-40^\circ$.⁵

5. γ -*Oxy- γ -methylacetessigsäure* $\text{CH}_3\text{CHOHCOCH}_2\text{COOH}$.

γ -*Aethylaetherester*: 1. α -Aethoxypropionsäureester, Bromessigester, amalg. Zink. A: 6,3%.⁶

2. 100 g α -Aethoxypropionsäureester, 75 g Essigester, 17 g Na bis zur Lösung Wb. A: 58%.⁷

6. γ -*Oxy- α -methylacetessigsäure* $\text{HOCH}_2\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

γ -*Aethylaether*: 1. 13 g Aethoxyacetonitril, 30 g α -Brompropionsäureester, 30 g Bzl allm. auf 11 g Zink. 1 St. Wb. A: 8 g.⁸

2. 84,4 g α -Brompropionsäureester, 56 g Aethoxyessigester, 40,8 g frisch amalg. Zink 12 Stn. Wb. A: 7,5 g.⁹

3. 4,6 g Na, 60 ccm A + 35 g γ -Aethoxyacetessigester 0° + 28 g CH_3J . 1 St. stehen, Wb. bis neutral.¹⁰

7. α -(β -*Oxyaethyl*)acetessigsäure $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.

Aethylester: 14,2 g Na, 150 g A + 80,7 g Acetessigester + 50 g β -Chloräthylalkohol 20—22 Stn. Wb.¹¹

γ -*Acetylaethylester*: (β -Bromaethyl)essigester, Na-Acetessigester $140-150^\circ$ bis neutral.¹²

8. γ -*Oxy- α - γ -dimethylacetessigsäure* $\text{CH}_3\text{CHOHCOCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

γ -*Methylaetheraethylester*: Propionsäureester, α -Methoxypropionsäureester + Na 85° bis zur Lösung. A: 36%.⁷

9. γ -*Oxy- α -aethylacetessigsäure* $\text{HOCH}_2\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$.

γ -*Aethylaetheraethylester*: 1. Aethoxyacetonitril, α -Brombuttersäureester, Bzl, Zink,⁸ Wb.

2. γ -Aethoxyacetessigester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, alk. Na-Aethylat, Wb. bis neutral.¹⁰

¹ JOHNSON, MCCOLLUM: Journ. biol. Chemistry 1, 437 (1906).

² WEIZMANN, STEPHEN, AGASHE: Journ. chem. Soc. London 103, 1857 (1913).

³ JOHNSON, CHERNOFF: Amer. chem. Journ. 36, 1744 (1914).

⁴ WOHL, MAAG: Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 3292 (1910).

⁵ LEVY, WITTE: Liebigs Ann. 254, 93, 100 (1889).

⁶ JOHNSON: Journ. Amer. chem. Soc. 35, 585 (1913). — CHERNOFF: Diss. Yale (1914).

⁷ JOHNSON, HADLEY: Journ. Amer. chem. Soc. 38, 1850 (1916).

⁸ SOMMELET: Bull. Soc. chim. France (4), 9, 34 (1911).

⁹ JOHNSON, CHERNOFF: Journ. Amer. chem. Soc. 35, 593 (1913).

¹⁰ BRADSHAW, STEPHEN, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London 107, 810 (1915).

¹¹ FITTIG, Liebigs Ann. 226, 326 (1884).

¹² HALLER, MARCH: Bull. Soc. chim. France (3), 33, 619 (1905).

10. γ -Oxy- α - α -dimethylacetessigsäure $\text{HOCH}_2\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.
 γ -Aethylaetheraethylester: 48 g α -Bromisobuttersäureester, 22 g Aethoxyacetonitril, Bzl, 17 g Zink Wb., bis die Hauptmenge des Zinks gelöst ist. A: 15 g.¹
11. β -Oxydiäthylbrenztraubensäure $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COHCOCOOH}$.
 Aethylester: $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä + 12 g Mesoxalsäureester, 10 Vol. Ä eintropfen, $\frac{1}{2}$ St. Wb., Ä teilweise abdest., + 24 g Mesoxalsäureester, 10 Vol. Ä. A: 50%.²
12. α -(Oxymethylen)acetessigsäure $\text{HOCH}:\text{C}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
 α -Aethylaetheraethylester: 130 g Acetessigester, 204 g Acetanhydrid, 148 g Orthoameisensäureester 40 Min. kochen. A: 110 g.³
13. γ -Oxymethylen- α - α -diäthylacetessigsäure $\text{HOCC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COCH}:\text{CHOH}$.
 Aethylester: 2,7 g Na, Ä, 10 g Ameisensäureester, 20 g Diäthylacetessigester.⁴
14. α -(γ -Oxypropyliden)acetessigsäure $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}:\text{C}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
 γ -Aethylaetheraethylester: 5 ccm Aethoxypropionacetal, 4 ccm Acetessigester E. K. + 1 ccm H_2SO_4 , 5 ccm Eg (auch mit ZnCl_2), 2—3 T 0°. A: sehr gut.⁵
15. α - γ -Dioxyacetessigsäure $\text{HOCH}_2\text{COCHOHCOOH}$.
 α - γ -Diäthylaetheraethylester: 1. 100 g Aethylaetherglykolsäureester, 1 Vol. Bzl, 16 g Na Wb. A: gut.⁶
 2. 5,3 g Na, 60 g A + allm. 20 g Oxaethylchloracetessigester 3 Stn. Wb. A: gut.⁷
16. Oxyacetyl brenztraubensäure $\text{HOCH}_2\text{COCH}_2\text{COCOOH}$.
 Aethylaetheraethylester: Aethoxyaceton, Oxalester, alk. Na-Aethylat 0°. ⁸
17. α -Oxyacetylacetessigsäure $\text{HOCH}_2\text{COCH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.
 α -Aethylaetheraethylester: 1 Mol Aethoxyacetylchlorid, 2 Mol Na-Acetessigester, Bzl 0° 12 Stn. stehen, 3 Stn. Wb.⁹
18. Oxyoxallessigsäure HOCCOCHOHCOOH .
 Aethylaetherdiäthylester: 9 g Na, A bei 200° trocknen + 70 g Oxalester schütteln. + 51 g Aethylglykolsäureester mehrere Tage stehen. A: 50 g.¹⁰
19. Oxyacetylmalonsäure $\text{HOCH}_2\text{COCH}(\text{COOH})_2$.
 Aethylaetherdiäthylester: Aethoxyacetylchlorid, 1 Vol. Bzl auf 2 Mol Na-Malonester, Bzl 0° 12 Stn. stehen, 3 St. Wb.⁹
 Aethylaetheraethylesternitril: 35 g Aethoxyacetylchlorid, 2 Vol. Ä auf 67 g Cyanessigester, 12,8 g Na E. K. 5 Stn. i. d. K., dann schwach erwärmen.⁹
20. β -Oxypropionylmalonsäure $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}(\text{COOH})_2$.
 β -Amylaetherdiäthylester: β -Amyloxypropionylchlorid, 2 Mol Na-Malonester, Ä 48 Stn. stehen, 4 Stn. Wb.⁹

¹ Siehe Note 8 auf S. 361.

² LEMAIRE: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **29**, 37 (1910).

³ CLAISEN: Liebigs Ann. **297**, 16 (1897).

⁴ BENARY, MEYER, CHARISIUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 109 (1926).

⁵ WOHL, MAAG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 3290 (1910).

⁶ CONRAD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 59 (1878).

⁷ ERLNBACH: Liebigs Ann. **269**, 28 (1892).

⁸ PERATONER: Gazz. chim. Ital. **41 II**, 69 (1911).

⁹ WEIZMANN, STEPHEN, AGASHE: Journ. chem. Soc. London **103**, 1856 (1913).

¹⁰ WISLICENUS, SCHEIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 433 (1891).

21. α -(β -Oxyethyl)aceton- α' -dicarbonsäure $\text{HOOCCH}_2\text{COCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{OH}$.

β -Acetodimethylester: β -Bromaethylacetal, Na-Acetondicarbonsäuredimethylester 1 St. 120° .¹

22. β -Oxy- δ -oxo- β -methylpentan- α - γ -dicarbonsäure $\text{HOOCCH}(\text{COCH}_3)\text{COH}\cdot(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$.

Dinitril: 7 g KCN, 50 g Wasser auf 10 g Chloraceton. $\frac{1}{2}$ St. schütteln. Mehrere Stunden stehen. A: 42% .²

23. 2-Methylsäure-3-äthylonpentanol-3-on-4-säure-1 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{COHCH}\cdot(\text{COOH})_2$.

Diaethylester: 2 g Triketopentan, 2,8 g Malonester E.K. + 4 Tropfen Piperidin kurz stehen. A: 90% .³

24. 1.7-Dioxy-2.6-dioxo-4-methylheptandicarbonsäure-3.5 $\text{CH}_3\text{CH}[\text{CH}(\text{COOH})\cdot\text{COCH}_2\text{OH}]_2$.

1.7-Diaethylätherdiaethylester: 35 g γ -Aethoxyacetessigester, 4,5 g Acetaldehyd E.K., 2 g Diaethylamin allm. bei 0° zugeben, 2 Stn. i. d. K., 5 T 20° .⁴

25. 2-Oxy-1.3.5-trioxopentandicarbonsäure-1.5 $\text{HOCCCOCHOHCOCH}_2\text{CO}\cdot\text{COOH}$.

2-Aethylätherdiaethylester: Oxalester, Na-Aethoxyacetylbreustraubensäureester $140\text{—}150^\circ$.⁵

26. 3-Äthylon-4-methylsäureheptanol-4-dion-2.6-säure $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COH}(\text{COOH})\cdot\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{COCOCH}_3$.

Monoethylester: 23 g Na, 350 ccm A, 58 g Aceton, 146 g Oxalester + 300 ccm Eg 2 Stn. schütteln.⁶

¹ HALLER, MARCH: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 621 (1905).

² OBRÉGIA: Liebigs Ann. **266**, 338 (1891).

³ SACHS, WOLFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 3228 (1903).

⁴ BRADSHAW, STEPHEN, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London **107**, 809 (1915).

⁵ PERATONER: Gazz. chim. Ital. **41 II**, 692 (1911).

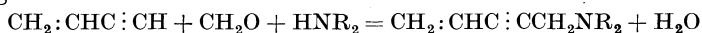
⁶ MELDRUM, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **95**, 1896 (1909).

Viertes Kapitel.

Aliphatische Aminoderivate.

I. Aminoderivate von Kohlenwasserstoffen.

Diaethylamino-4-heptadiin-2.3.5.6: Diaethylformamid, AllylenMgBr, Ä (1).
 α -*Dimethyl(Diaethyl)aminomethyl- β -vinylacetylene* entstehen nach der Gleichung:



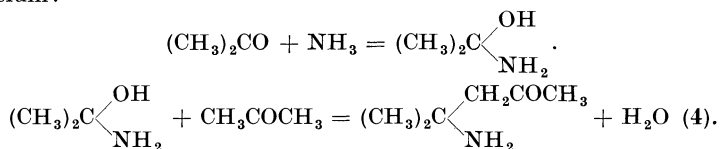
beim Erhitzen von Aminlösung, Vinylacetylen, Trioxymethylen im Rohr auf 100—105°.¹

II. Aminoalkohole.

Diaethyloxaethyldiaethylamin: Diaethylaminoessigester, C₂H₅MgJ, Ä (2).
2.4-Dimethyl-2-aminopentanol-4: Diacetonamin, CH₃MgJ, Ä (3).

III. Aminoketone.

Diacetonamin: aus Aceton und Ammoniak. Am besten bei Gegenwart von Chlorcalcium:



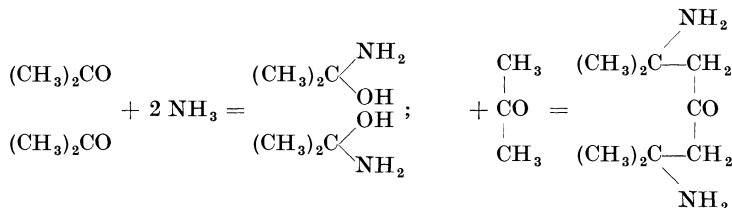
Analog entstehen die N-alkylierten Diacetonamine mittels der entsprechenden Alkylamine. Man läßt wochenlang stehen, oder erhitzt mehrere Stunden im Rohr im Wb.

N-Methyldiacetonamin: aus Aceton mit Methylamin (5).

N-Dimethyldiacetonamin: aus Aceton mit Dimethylamin (6).

N-Aethyldiacetonamin: aus Aceton mit Aethylamin (7).

Triacetondiamin: entsteht in geringer Menge aus Aceton und NH₃ (15).



¹ COFFMANN: Journ. Amer. chem. Soc. 57, 1978 (1935).

Nach GRIGNARD.

4-Amino-2.4.5-trimethyl-2.5-hexandiol: 5-Oxo-4-amino-2.2.4-trimethyltetrahydrofuran, CH_3MgJ , Ä (8).

Aus Ketonen und Methylolalkylaminen.

1-Dimethylamino-2-methylbutanon-3: Methyläthylketon, Dimethylaminomethanol (oder Tetramethyldiaminomethan) (9).

N-Tetramethyl-β-acetyltrimethyldiamin: Aceton, Dimethylaminomethanol (oder Tetramethyldiaminomethan) (10).

1-Methylamino-2-methylpentanon-3: Diaethylketon, Formalin, Methylamin-HCl (11).

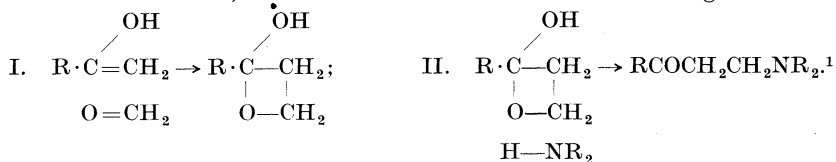
1-Dimethylamino-2-methylpentanon-3: Diaethylketon, Formalin, Dimethylamin-HCl (12).

Methyl-bis-(γ-oxo-β-methylamyl)amin: Diaethylketon, Formalin, Methylamin-HCl (13).

N-Tetramethyl-β-methyl-β-acetyltrimethyldiamin: Methyläthylketon, Dimethylaminomethanol (oder Tetramethyldiaminomethan) (14).

Aus Aminen, Formaldehyd und Ketonen

entstehen Aminoketone, indem die Ketone in der Enolform reagieren:



Sehr weitgehend enolisierte Verbindungen liefern keine Basen, sondern Methylen-bis-verbindungen.

Beschreibung der Synthesen.

1. *Diaethylamino-4-heptadiin-2.3.5.6* $(\text{CH}_3\text{C}:\text{C})_2\text{CHN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Diaethylformamid, AllylenMgBr, Ä. Einige Stunden i. d. K.²

2. *Diaethylxoethyl-diaethylamin* $\text{HOC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

3,2 g Mg, 20,6 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, 30 g Ä kühlen + 10,4 g Diaethylaminoessigester, Ä. Am Rückfluß kühler kochen.³

3. *2.4-Dimethyl-2-aminopentanol-4* $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)_2$.

Diacetonamin auf CH_3MgJ , Ä.⁴

4. *Diacetonamin* $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$.

1160 g Aceton, 200 g CaCl_2 + 200 g NH_3 einleiten, nach 8—9 T trockene Luft durch die obere Schicht. Zu der zur Bildung von saurem Oxalat nötigen Menge Oxalsäure, A geben (1 kg Oxalsäure in 3 l A). Bis 75° dest., heiß filtr. A: 800 g Salz.⁵

5. *N-Methyldiacetonamin* $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NHCH}_3$.

Aceton mit Methylamin sättigen, 2 Mon. stehen.⁶

¹ BODENDORF, KOWALESKI: Arch. Pharmaz. **271**, 107 (1933).

² VIGUIER: Compt. rend. Acad. Sciences **153**, 956 (1911).

³ PAAL, WEIDENKAFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 811 (1906).

⁴ KOHN: Monatsh. Chem. **28**, 1049 (1907).

⁵ EVEREST: Journ. chem. Soc. London **115**, 588 (1919).

⁶ GÖLSCHMANN: Liebigs Ann. **197**, 28 (1879).

6. *N-Dimethyldiacetonamin* $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Aceton mit Dimethylamin sättigen, mehrere Wochen stehen oder 48 Stn. Rohr 100°.¹

7. *N-Aethyldiacetonamin* $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NHC}_2\text{H}_5$.

Aceton mit Aethylamin sättigen, 6 Wochen stehen oder Rohr 6 St. 80°.²

8. *4-Amino-2.4.5-trimethyl-2.5-hexandiol* $(\text{CH}_3)_2\text{COHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.

5-Oxo-4-amino-2.2.4-trimethyltetrahydrofuran, CH_3MgJ , Ä.³

9. *1-Dimethylamino-2-methylbutanon-3* $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$.

Methylaethylketon, Dimethylaminomethanol (oder Tetramethyldiaminomethan) in alkal. oder neutraler alk.-wäss. Lösung + Bzl, NaCl⁴ oder + N-Dimethyl-N'-Diaethyldiaminomethan in Wasser.⁵

10. *N-Tetramethyl-β-acetyltrimethylendiamin* $\text{CH}_3\text{COCH}[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]$.

Aceton, Dimethylaminomethanol oder Tetramethyldiaminomethan.⁴

11. *1-Methylamino-2-methylpentanon-3*.

Methylamin-HCl, Diaethylketon, 35proz. Formalin kochen.⁶

12. *1-Dimethylamino-2-methylpentanon-3*.

8,15 g Dimethylamin-HCl, 8,6 g Diaethylketon, 8,5 g 35proz. Formalin, 8 cem Wasser 1 St. kochen. A: 4,5 g.⁶

13. *Methyl-bis-(γ-oxo-β-methylamyl)amin* $\text{CH}_3\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_2\text{CH}_3]_2$.

Methylamin-HCl, 2 Mol Diaethylketon, 35proz. Formalin.⁶

14. *N-Tetramethyl-β-methyl-β-acetyltrimethylendiamin* $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]$.

Methylaethylketon, Dimethylaminomethanol (oder Tetramethyldiaminomethan).⁴

15. *Triacetondiamin* $\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$.

10 g Aceton, 20 g konz. NH_3 , 10 g CS_2 , 4 Wochen stehen. A: gering.⁷

IV. Aminosäuren.

A. α-Aminosäuren.

Aminonitrile entstehen:

Bei der

Einwirkung von (alkoholischem) Ammoniak auf die Cyanhydrine der Aldehyde und Ketone⁸ und ebenso bei der Einwirkung von Blausäure auf Aldehydammoniake.⁹

¹ Siehe Note 6 auf S. 365.

² EPPINGER: Liebigs Ann. **204**, 51 (1880).

³ KOHN: Monatsh. Chem. **34**, 1737 (1913).

⁴ D. R. P. 266656 (1913).

⁵ D. R. P. 254714 (1912), 267347 (1913).

⁶ MANNICH: Arch. Pharmaz. **255**, 268 (1917).

⁷ HEINTZ: Liebigs Ann. **201**, 106 (1880); **203**, 349 (1880).

⁸ TIEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 1957 (1881).

⁹ STRECKER: Liebigs Ann. **75**, 29 (1850). — LIPP: Liebigs Ann. **205**, 8 (1880); **211**, 359 (1892). — DELÉPINE: Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 1178 (1903). — GULEWITSCH, WASMUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1183 (1906). Als Nebenprodukte entstehen Iminodinitrile. STADNIKOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 1014, 4350, 4353 (1907). — Chem. Ztrbl. **1908 II**, 502.

Man gelangt daher in einer Operation von den Aldehyden oder Ketonen zu α -Aminonitrilen, wenn man sie mit Ammoniumcyanid umsetzt.¹

Bequemer noch ist die Anwendung eines Gemisches von Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid.²

Aminoessigsäurenitril: Formalin, NH_4Cl , KCN (1).

Alaninnitril: Acetaldehyd, NH_4Cl , KCN (2).

α -*Aminobuttersäurenitril*: Propionaldehyd, NH_4Cl , KCN (3).

α -*Aminoisobuttersäurenitril*: Aceton, NH_4Cl , KCN (4).

α -*Aminovaleriansäurenitril*: Butyraldehydammoniak, HCN (5).

α -*Aminomethylaethylacetonitril*: Methylaethylketon, HCN, NH_3 und etwas konz. K_2CO_3 (8).

α -*Aminoisovaleriansäurenitril*: Isobutyraldehydammoniak, HCN (9).

α -*Aminomethylpropylacetonitril*: Methylpropylketon, NH_4CN (11).

α -*Aminomethylisopropylacetonitril*: Methylisopropylketon, NH_4CN (11).

α -*Aminoisovaleriansäurenitril*: Isovaleraldehyd NH_3 , K_2CO_3 , HCN^3 oder NH_4Cl , KCN (12).

α -*Aminodiaethylacetonitril*: Diaethylketon, NH_4Cl , KCN oder mit NH_4CN (14).

(*Allo*)*Isoleucinnitril*: Valeraldehyd, KCN (15).

α -*Amino- α -methylcapronsäurenitril*: Methylbutylketon, NH_4CN (16).

α -*Amino- α - γ -dimethylvaleriansäurenitril*: Methylisobutylketon, NH_4CN (17).

α -*Amino- α - β - β -trimethylbuttersäurenitril*: Pinakolin, NH_4CN (18).

α -*Aminocaprylsäurenitril*: Oenantholammoniak, HCN (19).

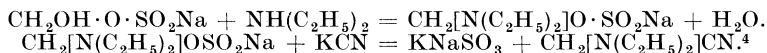
α -*Amino- α -methylcaprylsäurenitril*: Methylhexylketon, NH_4CN (20).

Durch Einwirkung des Lichtes

entsteht α -*Aminobuttersäure* aus Aceton und verd. HCN (4).

N-Alkylderivate der Aminosäurenitrile kann man nach den oben angeführten Methoden mittels der primären oder sekundären Amine darstellen.

Besser erhält man sie aus den *Aminsulfiten*, die durch Umsetzung von Alkylaminen mit Aldehydbisulfitverbindungen resultieren:



Sarkosinnitril: Formalin, KCN, $\text{CH}_3\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ (1).

Dimethylaminoacetonitril: Formalin, Dimethylamin, HCN (1).

Aethylaminoacetonitril: Formalin, Na-Bisulfit, CH_3NH_2 , KCN (1).

Diaethylaminoacetonitril: diaethylaminomethanschwefligsaures Na, KCN (1).

N-Methylalaninnitril: Acetaldehyd, $\text{CH}_3\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$, KCN (2).

N-Dimethylalaninnitril: Acetaldehyd, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, HCN (2).

N-Aethylalaninnitril: Aethylidenaethylamin, HCN (2).

N-Diaethylalaninnitril: Na-Bisulfit, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, KCN auf Acetaldehyd (2).

N-Methyl- α -Aminobutyronitril: Aceton, $\text{CH}_3\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$, KCN (4).

¹ LJUBAVIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 2686 (1881). — GULEWITSCH, WASMUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1183 (1906).

² BUCHERER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2033 (1906). — ZELINSKY, STADNIKOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1724 (1906); **41**, 2061 (1908). — ROSENMUND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4473 (1909). — Org.-Synth. I, 20 (1932).

³ Der Zusatz von K_2CO_3 beschleunigt die Blausäureaddition beträchtlich und erhöht die Ausbeute. E. FISCHER, GRÄVENITZ: Liebigs Ann. **406**, 4 (1914). Siehe S. 269.

⁴ KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 4073 (1904). — KNOEVENAGEL, MERCKLIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 4087 (1904).

N-Aethyl- α -aminobutyronitril: Aceton, $C_2H_5NH_2 \cdot HCl$, KCN (4).

N-Methyl- α -aminovaleriansäurenitril: Butyraldehyd, CH_3NH_2 , HCN (5).

N-Methyl- α -aminomethylaethylacetonitril: Methylaethylketon $CH_3NH_2 \cdot HCl$, KCN (8).

N-Dimethyl- α -aminomethylaethylacetonitril: Methylaethylketon, $(CH_3)_2NH \cdot HCl$, KCN (8).

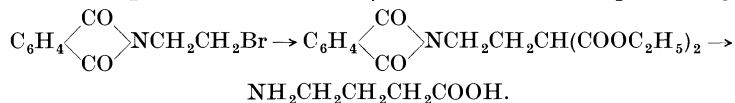
N-Methyl- α -aminodiaethylacetonitril: Diaethylketon, $CH_3NH_2 \cdot HCl$, KCN (14).

N-Aethyl- α -Aminocaprylsäurenitril: Oenanthol, Na-Bisulfit, $C_2H_5NH_2$, KCN (19).

N-Diaethyl- α -aminocaprylsäurenitril: Oenanthol, Na-Bisulfit, $(C_2H_5)_2NH$, KCN (19).

B. Aminosäuren mit größerem Abstand der NH_2 - von der Carboxylgruppe.

ω -Bromäthyl(propyl) phthalimid wird mit Na-(Alkyl)malonester umgesetzt und das Reaktionsprodukt mit HCl in $\gamma(\delta)$ -Aminosäure, CO_2 und A gespalten:



Auf diese Art wurden γ -Aminobuttersäure¹ und δ -Aminovaleriansäure (6) erhalten.

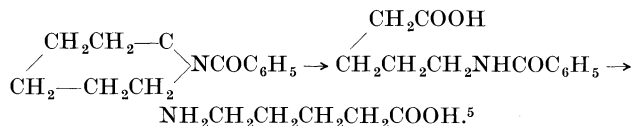
ζ -Aminoheptylsäure: entsteht analog aus ε -Bromamylphthalimid über den ε -Phthaliminoamylmalonester.^{2, 3}

Die Nitrile derartiger Aminosäuren entstehen aus N-Benzoylaminoalkyljodid mit Cyankalium oder aus ω -Bromalkylphthalimid mit KCN.

Nach letzterer Methode kann γ -Aminobuttersäurenitril,⁴ nach ersterer ε -Aminocapronsäurenitril erhalten werden. (10).

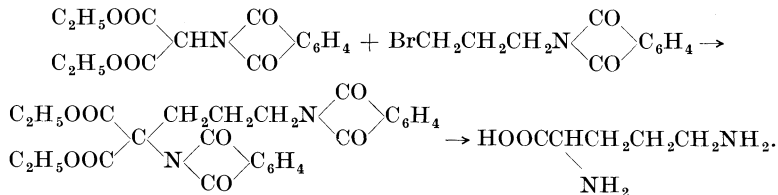
Durch Ringsprengung.

Aus N-Benzoylpiperidin entsteht bei der Oxydation mit $KMnO_4$ δ -Benzoylaminovaleriansäure und daraus durch Erhitzen mit HCl δ -Aminovaleriansäure.



V. Diaminosäuren.

Ornithin: Na-Phthalimidomalonester, Brompropylphthalimid. Mit NaOH verseifen (7):



¹ GABRIEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 2450 (1891).

² MANASSE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 1367 (1902).

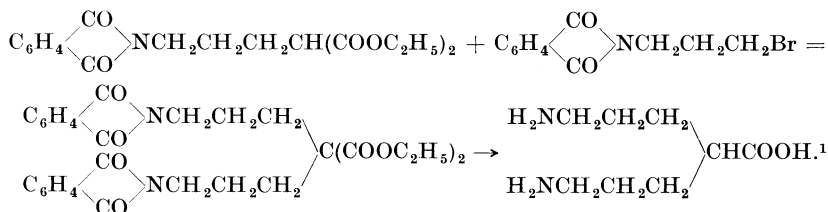
³ Aus Benzoylaminoamylmalonester: BRAUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 1839 (1907).

⁴ GABRIEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 1772 (1890).

⁵ SCHOTTEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 2235 (1888).

β,β' -Tetramethyldiaminoisobuttersäure: Malonsäure, Formalin, Dimethylamin (13).

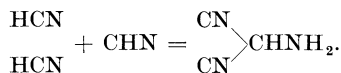
Bis- γ -aminopropyllessigsäure: aus γ -Phthaliminopropylmalonester mit γ -Brompropylphthalimid, verseifen mit HCl:



VI. Aminodicarbonsäuren.

Aminomalonitril:

1. Polymerisation der Blausäure bei Gegenwart von säurebindenden Stoffen (Epichlorhydrin, Cyaniden, Carbonaten, Alkalihydroxyden):



2. Beim Stehen von Dimethylanilinoxid, HCN im Dunkeln (21).

α -Isoasparaginsäurediamid: Brenztraubensäure, HCN, NH_3 (22).

Homoasparaginsäureester: Acetessigester, NH_4Cl , KCN (23).

N-Dimethylaminodimethylmalonsäure: isobornsteinsaures Dimethylamin, Isobornsteinsäure, Formalin (23a).

N-Dimethylaminomethyläthylmalonsäure: saures aethylmalonsaures Dimethylamin, Formalin (23b).

VII. Aminotricarbonsäuren.

β -Aminotricarballylsäurenitrilester: Acetondicarbonsäureester, NH_3 , HCN (24).

N-Dimethyl- β,β -Dicarboxy- γ -aminobuttersäure: saures aethantricarbonsaures Dimethylamin, Formalin (27).

VIII. Ungesättigte Aminodicarbonsäuren.

Aminomethylallylmalonsäure: saures allylmalonsaures Dimethylamin, Formalin (25).

IX. Oxyaminosäuren.

Serinnitril: Glykolaldehyd, NH_3 , HCN (29).

Nitrilaether: Aethoxyacetaldehyd, NH_3 , HCN (29).

Isoerinnitril: Aminoacetaldehyd, NH_3 , HCN (28).

α -Methylserin: Acetylcarbinol, NH_4Cl , KCN (30).

α -Amino- γ -oxyvaleriansäurenitril: Aldol, NH_3 , HCN (31).

α -(β' -Oxypropyl)alaninnitril: Hydroacetylaceton, NH_4Cl , KCN (32).

α -Amino- α -methyl- δ -oxyvaleriansäurenitril: Acetopropylalkohol, NH_4Cl , KCN (33).

α -Amino- α -methyl- ε -oxycaprinsäurenitril: δ -Acetobutylalkohol, NH_4Cl , KCN (34).

4-Amino-2,4-dimethylpentanol-2-säure-1-nitril: HCl-Diacetonamin, KCN (35).

¹ REISSERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 2137 (1893); **27**, 979 (1894).

Meyer, Synthese I.

X. Oxyaminodicarbonsäuren.

Aminomethyltartronsäure: saures tartronsaures Ammonium, Formalin (26).

XI. Polyoxyaminosäuren.

Glucosaminsäure: Arabinosimin, HCN, HCl (36).

Ribohekosaminsäure: Ribosimin, HCN (37).

Dextroxylosaminsäure: Xylosimin, HCN, NH₃. Verseifen mit HCl (38).

Chondrosaminsäure: Lyxosimin, HCN, NH₃. Verseifen mit HCl (39).

β-Aminoglukoheptonsäuren-Nitrile: Chitosamin-HCl, NH₃, HCN oder Chitosaminsulfat, *Cyanbarium* (40).

Galaheptosaminsäure: Galaktosiminammoniak, HCN. Verseifen (41).

Chondrosaminheptosäure: Chondrosamin-HCl, NH₃, HCN. Mit Ba(OH)₂ verseifen (43).

Monoalkylierte Aminosäuren vom Chitosaminsäuretypus.

Glukosylalkylamine (die nicht isoliert werden müssen) werden durch Addition von HCN und Hydrolyse in Verbindungen HOCH₂[CHOH]_nCH(NHR)COOH übergeführt.

N-Methylglucosaminsäure: Arabinose, Wasser, Methylamin, HCN. Verseifen (46).

N-Methylglukoheptosaminsäure: Glukose, Methylaminlösung, HCN. Verseifen (47).

XII. Aminoketonsäuren.

N-Dimethyl-ε-amino-γ-oxocapronsäure: Lävulinsäure, salzsaures Dimethylamin, Trioxymethylen (44).

Amino-2-methylhexanon-5-säure-1-nitril: Acetylaceton, NH₄Cl, KCN (45).

Beschreibung der Synthesen.

1. Glykokoll CH₂NH₂COOH.

1200 ccm 38proz. Formalin, 960 g KCN, 4 l Wasser rühren 0°—30°. 3 T stehen. A: 21 g.¹

Sarkosinnitril: Formalin, KCN, CH₃NH₂ · HCl, Wasser.²

Dimethylaminoacetonitril: Dimethylamin, HCN, Formalin.³

Aethylaminoacetonitril: Formalin, Na-Bisulfit, Aethylamin, KCN.⁴

Diaethylaminoacetonitril: diaethylaminomethanschwefligsaures Na, konz. wäss. KCN. A: fast quant.^{4, 5}

2. Alanin H₂NCH(CH₃)COOH.

18 g NH₄Cl, wenig Wasser, 13,2 g Acetaldehyd, Ä, kühlen, +20 g KCN, Wasser zutropfen. 4 Stn. schütteln. Wäss. Schicht 1/2 St. mit 1 Vol rauch. HCl kochen, eindampfen. A: 60%.⁶

Nitril: 36 g NH₄Cl, 300 ccm Ä, 26,4 g Acetaldehyd E.K. turbinieren + 40 g KCN, 100 g Wasser 4 Stn. schütteln. A: 22 g Chlorhydrat.⁷

¹ FRANZEN: Journ. prakt. Chem. (2), **86**, 149 (1912).

² HEIMROD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 347 (1914).

³ HENRY: Bull. Acad. Roy. Belg. **1904**, 741. — BRAUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3937 (1907).

⁴ KNOEVENAGEL, MERCKLIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 4089 (1904).

⁵ KLAGES, MARGOLINSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 4189 (1903).

⁶ COCKER, LAPWORTH: Journ. chem. Soc. London **1931**, 1399. — Org.-Synth. I, **20** (1932).

⁷ DUBSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 1048 (1916).

N-Methylderivat: 35,5 g Methylamin-HCl, Wasser, 22 g Acetaldehyd, \ddot{A} + 32,5 g KCN, Wasser u. kühlen. 12 Stn. schütteln, + 1 Vol. rauch. HCl, 1 T stehen, \ddot{A} abdest., + Wasser 2 Stn. Wb. A: 66%.¹

N-Dimethylnitril: Dimethylamin, Acetaldehyd, HCN.²

N-Aethylnitril: Aethylidenaethylamin, HCN.³

N-Diaethylnitril: 30 g 38proz. Na-Bisulfit, 5 g Acetaldehyd, 8 g Diaethylamin, 10 g KCN, wenig Wasser. A: 80%.⁴

3. α -Aminobuttersäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$.

29 g Propionaldehyd, \ddot{A} auf konz. Lösung von 30 g NH_4Cl , \ddot{A} + allm. 35 g KCN, kühlen, 4 Stn. schütteln. A: 25% Nitril + 29,4% Säure.⁵

4. α -Aminoisobuttersäure $(\text{CH}_3)_2\text{CCHNH}_2\text{COOH}$.

1. 13 g KCN + 10,6 g NH_4Cl , wenig Wasser + 11,6 g Aceton 5 Stn. 50—60°. + 1 Vol. rauch. HCl, kühlen, mit HCl sätt., 12 Stn. stehen, + 1 Vol. Wasser 2 Stn. kochen, eindampfen.⁶

2. Aceton, 3,3proz. HCN lange belichten.⁷

Nitril: 110 g NH_4Cl , 140 g KCN, 220 g Wasser, 116 g Aceton, \ddot{A} kühlen, 7 Stn. turbinieren.⁸

N-Methylnitril: KCN, Aceton, Methylamin-HCl, Wasser Rohr 50—55°. ⁹

N-Aethylnitril: Aceton, KCN, Aethylamin-HCl, Wasser.¹⁰

5. α -Aminovaleriansäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$.

30 g Butyraldehydammoniak, 45 g 30proz. HCN, E.K. + HCl.¹¹

N-Methylderivat: Butyraldehyd, konz. HCN langsam auf 100°, + CH_3NH_2 , Wasser, wieder langsam auf 100°. ¹²

6. δ -Aminovaleriansäure $\text{H}_2\text{NCH}_2[\text{CH}_2]_3\text{COOH}$.

3 g Na, 30 ccm A + 21 g Malonester, + 30 g γ -Brompropylphthalimid 4 Stn. Rückfluß, kochen, mit HCl bei 170° zerlegen. A: 80%.¹³

7. α,δ -Diaminovaleriansäure (*Ornithin*) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$.

Na-Phthalimidomalonester, γ -Brompropylphthalimid. Mit NaOH verseifen. A: sehr gut.¹⁴

8. α -Aminomethylaethyllessigsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{NH}_2\text{COOH}$.

72 g Methylaethylketon, 40 ccm HCN Rohr 24 Stn. 80°, HCN im Vakuum abdest., + 200 ccm 5n alk. NH_3 E.K. 3 T stehen, 5 Stn. 45°. Dann langsam in HCl 1,19 E.K. 24 Stn. stehen, mit HCl sätt., 24 Stn. stehen, mit 2 Vol. Wasser eindampfen. A: 60%.¹⁵ Bei Zusatz von 3 Tr. sehr konz. K_2CO_3 Blausäureaddition sehr beschleunigt. A: 72%.¹⁶ Mit Ammoniumcyanidlösung A: 57%.¹⁷

¹ ZELINSKY, ANNENKOW, KULIKOW: Ztschr. physiol. Chem. **73**, 468 (1911).

² Siehe Note 3 auf S. 370.

³ DELÉPINE: Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 1178 (1903).

⁴ KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 4073, 4087 (1904).

⁵ ZELINSKY, STADNIKOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2062 (1908).

⁶ ZELINSKY, STADNIKOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1726 (1906).

⁷ CIAMICIAN, SILBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 1673 (1905).

⁸ DUBSKY, WENSINK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 1136 (1916).

⁹ GABRIEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 2923 (1914).

¹⁰ IMMENDÖRFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 608, 611 (1915).

¹¹ SLIMMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 404 (1902).

¹² MENOZZI, BELLONI: Gazz. chim. Ital. **17**, 116 (1887).

¹³ GABRIEL, ASCHAN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 1365 (1891).

¹⁴ SÖRENSEN: Ztschr. physiol. Chem. **44**, 450 (1905).

¹⁵ SLIMMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 406 (1902).

¹⁶ E. FISCHER, GRÄVENITZ: Liebigs Ann. **406**, 4 (1914).

¹⁷ GULEWITSCH, WASMUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1189 (1906).

N-Methylnitril: 12 ccm Methylaethylketon, 6 g KCN, 15 ccm Wasser + 5 g $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, 15 g Wasser 40°. A: 7 g.¹

N-Dimethylnitril: Methylaethylketon, konz. KCN, $(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ rühren.²

9. *Valin* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHNH}_2\text{COOH}$.

Nitril: Isobutyraldehydammoniak, 30proz. HCN.³

10. ϵ -*Aminocaprönsäure* $\text{H}_2\text{NCH}_2[\text{CH}_2]_4\text{COOH}$.

N-Benzoyl-2-jodamylamin, KCN, Wasser, A 4 T Wb., mit konz. HCl 160—170° vers. A: fast quant.⁴

11. α -*Aminomethylpropylelessigsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{NH}_2\text{COOH}$.

50 g Methylpropylketon, 31 g NH_4CN , 200 ccm Wasser, 200 ccm A Rohr 5 Stn. 50—60°. Mit 1 Vol. konz. HCl versetzen, mit HCl sätt. 12 Stn. stehen, + 1 Vol. Wasser 2 Stn. kochen. A: 30 g. Analog α -*Aminomethylisopropylelessigsäure*. A: geringer.⁵

12. *Leucin* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$.

Nitril: 50 g Isovaleraldehyd, 100 ccm Ä mit NH_3 sätt. Mit K_2CO_3 trocknen, unter 20° eindampfen, Rückstand in Wasser susp., + allm. 36 ccm 50proz. HCN 12 Stn. stehen.⁶ Oder 100 g Isovaleraldehyd, 63 g NH_4Cl , 75 g KCN. A: 75 g HCl-Nitril.⁷

13. β - β' -*Tetramethyldiaminoisobuttersäure*.

10,1 g Malonsäure, 27 g 33proz. Dimethylamin 0° + allm. 20 g 35proz. Formalin 24 Stn. stehen. A: 10 g Hydrochlorid.⁸

14. α -*Aminodiaethylelessigsäure* $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CNH}_2\text{COOH}$.

Nitril: 7,6 g KCN, 6,4 g NH_4Cl , 40 ccm Wasser + 10 g Diaethylketon, 3,5 g Methanol 6 Stn. 50—60°. A: (n. Vers. m. HCl) 6,5 g Säure.⁹ Mit NH_4CN A: 40% + 6% Säure.¹⁰

N-Methylnitril: 25 g KCN, 25 g $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ in je 50 g Wasser mit 60 ccm Diaethylketon 3 Stn. schütteln. A: 34 g.¹¹

15. *d-Alloisoleucin* und *d-Isoleucin* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHNH}_2\text{COOH}$.

Nitrile: 15 g Valeraldehyd, 200 ccm Ä, 12 g KCN schütteln, kühlen, 15 ccm HCl 1,19 eintropfen. A: 12 g Säuren.¹²

16. α -*Amino- α -methylcaprönsäure* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{NH}_2\text{COOH}$.

Nitril: Methylbutylketon, NH_4CN . A: 51% Nitril + 37% Säure.¹⁰

17. α -*Amino- α - γ -dimethylvaleriansäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{NH}_2\text{COOH}$.

Nitril: Methylisobutylketon, NH_4CN . A: 53% Nitril + 10% Säure.¹⁰

18. α -*Amino- α - β - β -trimethylbuttersäure* $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{CH}_3)\text{NH}_2\text{COOH}$.

Nitril: Pinakolin, NH_4CN . A: 34% Nitril + 8% Säure.¹⁰

¹ Siehe Note 10 auf S. 371.

² BRUYLANTS: Bull. Soc. chim. Belg. (5), 11, 261 (1925).

³ LIPP: Liebigs Ann. 205, 9 (1880).

⁴ BRAUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 1839 (1907).

⁵ KURONO: Biochem. Ztschr. 134, 434 (1923).

⁶ E. FISCHER: Anleitung, 9. Aufl., 91 (1920).

⁷ SNESSAREW: Journ. prakt. Chem. (2), 89, 365 (1914).

⁸ MANNICH, KATHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 1371 (1920).

⁹ ROSENMUND: Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 4473 (1909).

¹⁰ GULEWITSCH, WASMUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 1190 (1906).

¹¹ IMMENDÖRFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 48, 606 (1915).

¹² EHRLICH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 2558 (1907).

19. α -Aminocaprylsäure $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_6\text{COOH}$.

Nitril: 90 g Oenantholammoniak, 160 g 20proz. HCN 8 Min. schütteln.¹

N-Aethylnitril: 35,3 g Oenanthol, 60 g 40proz. Na-Bisulfit schütteln. + 10 g Aethylamin, 15 g KCN, wenig Wasser. A: 94%.²

N-Diaethylnitril: 42 g 40proz. Na-Bisulfit, 17,5 g Oenanthol + 11,2 g Diaethylamin schütteln, + 15 g KCN, wenig Wasser. Wb. A: 86%.²

20. α -Amino- α -methylcaprylsäure $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{C}(\text{CH}_3)\text{NH}_2\text{COOH}$.

Nitril: Methylhexylketon, alk. NH_4CN . A: 26% Nitril, 29% Säure.³

21. Aminomalonsäure $\text{H}_2\text{NCH}(\text{COOH})_2$.

Dinitril: 1. Beim längeren Stehen von HCN (auch wasserhaltig) mit säurebindenden Stoffen (Epichlorhydrin, Cyaniden, Carbonaten, Alkalihydroxyden).⁴

2. 2,6 g Dimethylanilinoxid, 0,6 g HCN 24 Stn. im Dunkeln stehen. A: über 50%.⁵

22. α -Isoasparaginsäure $\text{CH}_3\text{CNH}_2(\text{COOH})_2$.

Diamid: Brenztraubensäure, 60—70proz. HCN Rohr 30—40°, dann 70°. + 2 Mol alk. NH_3 allm. auf 70°. A: gut.⁶

23. Homoasparaginsäure $\text{HOOC}(\text{CH}_3)\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Diaethylester: 39 g Acetessigester, 18,5 g NH_4Cl , A, Wasser + 19,5 g KCN, Wasser. 20 Stn. stehen. A: 62,4%.⁷

23a. Aminodimethylmalonsäure $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2(\text{CH}_3)$.

N-Dimethylderivat: 7,1 g Isobernsteinsäure mit 33proz. Dimethylamin neutr., + 7,1 g Isobernsteinsäure, 12 g 35proz. Formalin 0°. A: 7 g.⁸

23b. Aminomethylaethylmalonsäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.

N-Dimethylderivat: 6,6 g Aethylmalonsäure E. K. mit 33proz. Diaethylamin neutr., + 6,6 g Aethylmalonsäure + allm. 10 ccm 33proz. Formalin. 12 Stn. 0°. A: 13 g.⁹

24. β -Aminotricarballylsäure $\text{HOOCCH}_2\text{CNH}_2(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.

Nitrilester: Aceton- α,α' -dicarbonsäureester, NH_3 , HCN.¹⁰

25. Aminomethylallylmalonsäure $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.

Höchst konz. saures allylmalonsaures Dimethylamin, 33proz. Formalin kurz stehen. A: 90%.⁹

26. Aminomethyltartronsäure $\text{HOC}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.

3,6 g Tartronsäure als saures Ammoniumsalz + 6 g Formalin 3 T stehen. A: gut. Analog *N-Methyl* und *N-Dimethylderivat*. A: gut.¹¹

¹ ERLLENMEYER, SIGEL: Liebigs Ann. **177**, 125 (1875).

² KNOEVENAGEL, MERCKLIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 4090 (1904).

³ Siehe Note 10 auf S. 372.

⁴ LANGE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 99 (1873). — WIPPERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**, 768 (1874). — LESCOEUR, RIGANT: Bull. Soc. chim. France (2), **34**, 473 (1880). ⁵ BAMBERGER, RUDOLF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 1083 (1902).

⁶ KÖRNER, MENOZZI: Gazz. chim. Ital. **17**, 426 (1887).

⁷ ZELINSKY, ANNENKOW, KULIKOW: Ztschr. physiol. Chem. **73**, 467 (1911).

⁸ MANNICH, KATHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 1369 (1920).

⁹ MANNICH, GANZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 3501 (1922).

¹⁰ SCHROETER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 3189 (1905).

¹¹ BANROTH: Diss. Frankfurt a. M. 1922.

27. β,β -Dicarboxy- γ -aminobuttersäure $(\text{HOOC})_2\text{C}(\text{CH}_2\text{COOH})\text{CH}_2\text{NH}_2$.

N-Dimethylderivat: 1,6 g Aethantricarbonsäure mit 50proz. Dimethylamin neutr., + 3,2 g Aethantricarbonsäure + 3 ccm 33proz. Formalin E.K. 12 Stn. stehen. A: 3 g.¹

28. *Isoserin* $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CHOHCOOH}$.

10 g Aminoacetaldehyd + HCl; mit NH_3 bis deutl. alkalisch. + 2 T. 50proz. HCN. 8 T stehen, kochen, auf 50 ccm einengen, + 50 ccm rauch. HCl $1/2$ St. Wb.²

29. *Serin* $\text{HOCH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$.

Nitril: 1. Glykolaldehyd, A + 1 Mol alk. NH_3 (bei 0° ges.), 1 T stehen, + HCN 1 T stehen. A: 9%.³

2. 130 g Aethoxyacetaldehyd, 2 Mol methylalk. NH_3 , 2—5 T stehen, + 22 ccm HCN, 2—3 T stehen. A: 40%. Vers. mit HBr.⁴

30. α -Methylserin $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{NH}_2\text{COOH}$.

6,5 g KCN, 5,3 g NH_4Cl , 30 ccm Wasser, kühlen, + 11,5 g Acetylcarbinol 1 St. 0°, 17 Stn. 20°, 6 Stn. 40—42°. + 1 Vol. rauch. HCl, mit HCl sätt., 24 Stn. stehen, + 1 Vol. Wasser 2 Stn. Wb. A: 41%.⁵

31. α -Amino- γ -oxyvaleriansäure $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$.

Nitril: 20 g Aldol, NH_3 + 9 ccm HCN 24 Stn. stehen. A: üb. 30%.³

32. α -(β' -Oxypropyl)alanin.

Nitril: 9,75 g KCN, 8,03 g NH_4Cl , 45 ccm Wasser 0° + 15,3 g Hydroacetylaceton 1 St. 0°, 15 Stn. 20°. A: 25%.⁵

33. α -Amino- α -methyl- δ -oxyvaleriansäure.

Nitril: 6,5 g KCN, 5,15 g NH_4Cl , 35 ccm Wasser, kühlen, + 10,2 g Acetopropylalkohol. A: gering.⁵

34. α -Amino- α -methyl- ε -oxycapronsäure.

Nitril: 9,8 g KCN, 8 g NH_4Cl , 45 ccm Wasser + 18 g δ -Acetobutylalkohol. A: 20%.⁵

35. 4-Amino-2,4-dimethylpentanol-2-säure-1 $\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OHCOOH}$.

Salzsaures Nitril: konz. Lösung von HCl-Diacetonamin + 2 Mol konz. HCN mehrere Stunden stehen.⁶

36. *Glucosaminsäure* $\text{HOCH}_2[\text{CHOH}]_3\text{CH}_2\text{COOH}$.

30 g Arabinosimin + 2mal 2,4 g HCN $1/2$ St. 40°. In 100 ccm konz. HCl E.K. 24 Stn. stehen. A: 10%.⁷

37. *Riboheksaminsäure*.

Ribosimin, konz. HCN.⁸

¹ Siehe Note 9 auf S. 373.

² NEUBERG, MAYER: Biochem. Ztschr. **3**, 117 (1907).

³ E. FISCHER, LEUCHS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 3792 (1902).

⁴ LEUCHS, GEIGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2645 (1906).

⁵ ZELINSKY, DENGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 3355 (1922).

⁶ WEIL: Liebigs Ann. **232**, 208 (1885).

⁷ E. FISCHER, LEUCHS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 27 (1903).

⁸ LEVENE, LAFORGE: Journ. biol. Chemistry **22**, 333, 351 (1915). — LEVENE: Biochem. Ztschr. **124**, 51 (1921).

38. *Dextroxylosaminsäure.*

30 g Xylosimin, 50 ccm Wasser, 40 ccm 80proz. HCN, 5 ccm wäss. NH_3 15 Min. 30°. Vers. mit konz. HCl.¹

39. *Chondrosaminsäure.*

Lyxosimin, wäss. HCN, NH_3 10 Min. 35°. Vers. mit konz. HCl.¹

40. *β -Aminoglukoheptonsäuren* $\text{HOCH}_2[\text{CHOH}]_3\text{CHNH}_2\text{CHOHCOOH}$.

Nitrile: 100 g Chitosamin-HCl, 40 ccm konz. NH_3 , 140 ccm 12proz. HCN 4 T stehen. Verdünnen, HCN wegekochen. Oder Chitosaminsulfat, Cyanbarium.^{2, 3}

41. *Galaheptosaminsäure* $\text{HOCH}_2[\text{CHOH}]_4\text{CHNH}_2\text{COOH}$.

35 g Galactosiminammoniak, 16 ccm HCN 3 Stn. stehen. Verseifen. A: 25%.⁴

43. *Chondrosaminheptonsäure* $\text{HOCH}_2[\text{CHOH}]_3\text{CHNH}_2\text{CHONCOOH}$.

35 g Chondrosamin-HCl, 70 ccm Wasser, 35 ccm 80proz. HCN, 22 ccm konz. NH_3 15 Min. 42—45°. Dann 0°, mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ verseifen. A: 11 g.³

44. *ε -Amino- γ -oxocaprinsäure* $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

N-Dimethylderivat: 58 g Lävulinsäure, 41 g $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ 100—110° + 15 g Trioxymethylen. A: 22 g.⁵

45. *Amino-2-methylhexanon-5-säure-1.*

Nitril: 5,3 g NH_4Cl , 11,4 g Acetylaceton, Wasser E.K. + 6,2 g KCN, Wasser.⁶

46. *N-Methylglukosaminsäure* $\text{HOCH}_2[\text{CHOH}]_3\text{CH}(\text{NHCH}_3)\text{COOH}$.

41 g Arabinose in 10proz. wäss. Lösung, 63 g 27proz. wäss. NH_2CH_3 bis zur Lösung schütteln (6 T) und nach Zusatz von 40 ccm 26proz. HCN 15 T stehen. In E. K. + 200 ccm konz. HCl.⁷

47. *N-Methylglukoheptosaminsäure* $\text{HOCH}_2[\text{CHOH}]_4\text{CH}(\text{NHCH}_3)\text{COOH}$.

157 g Glukose, 200 g 27proz. CH_3NH_2 nach 3 T + 12 g HCN (10proz. Lsg.) 1 T stehen, + 26 g HCN (26proz. Lsg.) 7 T stehen. In E. K. + 800 ccm konz. HCl.⁷

¹ Siehe Note 8 auf S. 374.

² NEUBERG, WOLFF, NEIMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 4018 (1912).

³ LEVENE: Biochem. Ztschr. **124**, 79 (1921).

⁴ E. FISCHER, LEUCHS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 3801 (1902).

⁵ MANNICH, BANROTH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1114 (1924).

⁶ ZELINSKY, SCHLESINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 2887 (1907).

⁷ VOTOCEK, LUKEŠ: Coll. Trav. chim. Tschécosl. **7**, 424 (1935).

Isocyclische Verbindungen.

Erstes Kapitel.

Cyclische Kohlenwasserstoffe.

A. Alicyclische Verbindungen.

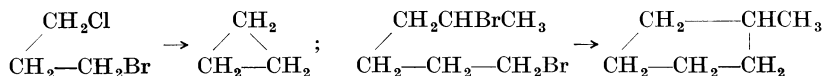
I. Einkernige Verbindungen.

Ringbildung aus Paraffinen erfolgt:

Nach der

Methode von WURTZ

durch intramolekulare Abspaltung von Halogen:



Als halogenabspaltende Mittel finden *Natrium*, *Kalium*, *Zink* (als Staub, besser als Zinkwolle) und *Magnesium* Verwendung.

Als Lösungs- und Verdünnungsmittel dienen wässriger Alkohol, Isoamylalkohol, Aether, verd. Essigsäure, Toluol, Xylol. Oder man arbeitet mit *Na(K)-Ammonium* in flüssigem Ammoniak.

Cyclopropan: nach allen geschilderten Verfahren (1).

Methyltrimethylen: 1.3-Dibrombutan, Zn, 70proz. A (3).

Cyclopentan: Pentamethylendibromid, A, Zn (4).

1.1-Dimethylcyclopropan: 1.3-Dibrom-2.2-dimethylpropan, Zn, A (5).

1.2-Dimethylcyclopropan: 2.4-Dibrompentan, Zn, A (6).

Methylcyclopentan: 1.5-Dibromhexan, Toluol, Na (7).

Cyclohexan: 1.6-Dibromhexan, Xylol, Na (8).

1.1.2-Trimethylcyclopropan: 2.4-Dibrom-2-methylpentan, Zn, A (9).

1.2.3-Trimethylcyclopropan: 2.4-Dibrom-3-methylpentan, Zn, A (10).

Durch Polymerisation von Acetylen unter Einwirkung von Brom entsteht *1.1.2.2.3.4-Hexabromcyclobutan* (3).

Ringverengung und Ringerweiterung.¹

Ringverengung kann durch starkes Erhitzen,² durch HJ und Zink oder AlCl_3 (AlBr_3)³ bewirkt werden. AlCl_3 wirkt nur bei Anwesenheit von Wasser.

Methylcyclopentan: Cyclohexan, AlCl_3 , Wasser oder mit Al_2O_3 unter Druck (7).

Methylcyclohexan: Cycloheptan im H_2 -Strom über erhitztes Ni (11).

1.1.1-Trimethylcyclopentan: 3.3-Dimethylbicyclohexan, JH, Zn (18).

¹ Siehe dazu DEMJANOW: *Uspechi Chimii* 3, 493 (1934).

² Bei Gegenwart von Katalysatoren, wie Al_2O_3 unter Druck oder mit Ni, Pt und Pd und Wasserstoff.

³ Mit AlBr_3 auf dem Wb. liefert Cyclohexan *1.3-Dimethylcyclobutan*.

1-Methyl-2-isobutylcyclopropan: 3.3-Dimethylbicyclohexan, mit Pt oder Pd im H_2 -Strom (19).

Brom-1-methyl-2-isopropylcyclopentan: 2.6.6-Trimethylbicyclohexan, HBr (20).

Ringerweiterung wird beobachtet: 1. Bei der Einwirkung von HBr oder HJ auf Cycloparaffinalkohole.

Brom(Jod)cyclopentan: Cyclobutylcarbinol, HBr(HJ) (4).

Cyclohexan: Cyclopentylcarbinol, HJ; mit Zn, A reduzieren (8).

1.1-Dimethylcyclopentan, *2-Brom(Jod)derivat*: Dimethylcyclobutylcarbinol, HBr(HJ) (12).

1.3-Dimethylcyclopentan: Dimethylcyclobutylcarbinol, HJ (13).

Brom-1.1-diaethylcyclopentan: Diaethylcyclobutylcarbinol, HBr (21).

2. Mit feuchtem Aluminiumchlorid.

Cyclohexan: Methylcyclopentan, $AlCl_3$, Wasser (8).

Durch Alkylwanderung entsteht *1'-Jodpropylcyclobutan* aus Aethylcyclobutylcarbinol mit HJ (14).

Alkylierung gelingt:

1. Durch *Einwirkung von Zinkalkylen (Zinkhalogenalkyl) auf die Halogenkohlenwasserstoffe*.

Aethylcyclohexan: Chlor(Jod)cyclohexan, $Zn(C_2H_5)_2$ (15).

Aethylcycloheptan: Suberylbromid, $Zn(C_2H_5)_2$ (16).

Propylcyclohexan: Chloreyclohexan, Zink und *Zinknatrium*, Propyljodid (17).

3-Aethyl-p-menthan: Menthylchlorid, $Zn(C_2H_5)_2$ (23).

2. Nach GRIGNARD.

Hexylcyclopentan: HexylMgBr, Ä und überschüssiges Cyclopentenon-1 (22).

II. Ungesättigte Verbindungen.

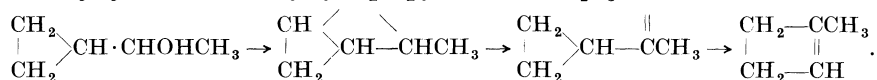
Durch Ringschluß.

γ-Cyclogeraniolen-3: Dimethylheptenol, Oxalsäure. Analog *Methylaethylcyclogeraniolen* (35).

1.1-Dimethyl-Δ³-cyclohexen: Dimethyl-Δ⁴-pentenylcarbinol, Phosphorsäure.¹

Durch Ringerweiterung.

Methylcyclobuten: Methylcyclopropylcarbinol, Al_2O_3 350°:



Ausbeute gering, in der Hauptsache tritt Piperylenbildung ein (21a).

Cyclopenten: Cyclobutylcarbinol, Al_2O_3 350° (23a).

Cyclohepten: Cyclohexylcarbinol, wasserfreie Oxalsäure (24).

Durch Ringverengerung.

1.3-Dimethylcyclohexen-3: Methylheptenon mit $ZnCl_2$, P_2O_5 oder 75proz. H_2SO_4 (25).

Δ¹-Isopropylcyclohexen: 2.2-Dimethylcycloheptanol-1, $ZnCl_2$ (37).

¹ HIBBIT, LINSTEAD: Journ. chem. Soc. London 1936, 470.

N a c h GRIGNARD.

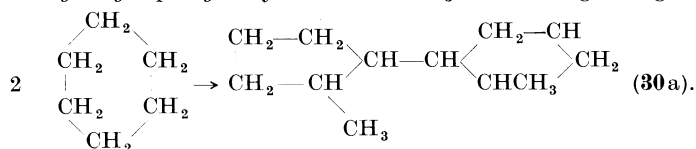
- Δ²-Aethylcyclopenten*: Cyclopentenylchlorid, C₂H₅MgBr, Ä.¹
Allylcyclohexan: CyclohexylMgBr, A, Allylbromid (27).
1-Methyl-2-aethylidencyclohexan: 2-Chlor-1-methylcyclohexan, Mg, Ä und Acetaldehyd (28).
Methylpulegen: Pulegon, CH₃MgJ, Ä.²
3-Methyl-Δ.1.3-menthadien: Piperiton, CH₃MgBr, Ä. Analog *Homologe*.³
Tetramethylcycloheptatrien: Eucarvon, CH₃MgJ, Ä.⁴

III. Verbindungen mit Brückenbindung.

- 3.3-Dimethylbicyclo-[0.1.3]-hexan*: 3.5-Dibrom-1.1-dimethylcyclohexan, Zink (26).
Bicyclo-[0.1.3]-hexan: Dibrommethylcyclopentanon, Zink, A (38).
Bicyclo-[0.2.2]-hexan: cis-1.4-Dibromcyclohexan, Na, Isoamyläther (39).
Tricyclooctan: Vinylacrylsäure, Baryt (43).
Tricyclodecan: Dicyclopentadien, katal. hydrieren mit Pd oder Ni (56).
Tricyclen: aus 2-Diazocamphan, das bei der Oxydation des Campherhydrazons mit gelbem HgO entsteht und sogleich zerfällt. Oder beim Erhitzen von Bornyl-xanthogensäureester. Oder aus Pinendibromid mit Zn, A (57).
α-Pericyclohomocamphan: Homoborneol, üb. CH₃MgJ, Ä (58).
Methylmyrthenyl: Myrthenylbromid, CH₃MgJ, Ä. Analog *Homologe* (40a).

IV. Verbindungen mit zwei Kernen.

- Dicyclopentyl*: aus Bromcyclopentan, Na (29).
Dicyclohexyl: Chlor(Jod)cyclohexan, Na⁵; *1.1-Dinitroderivat*: 1-Brom-1-nitrocyclohexan, Ag. Oder Cyclohexan mit Aluminiumnitrat erhitzen (30).
4.4'-Dimethyldicyclohexyl: 4-MethylcyclohexylMgBr, Ä, Acetaldehydacetal(31).
Dicycloheptyl: Bromcycloheptan, Na (32).
α.β-Dicyclohexylaethan: 1'-Jod-1-methylcyclohexan, Mg (33).
3.3'-Dimethyldicyclohexyl: 3-Jod-1-methylcyclohexan,⁶ Mg (34).
Dimenthyl: Menthylchlorid(bromid, jodid), Na oder Mg (und Sauerstoff) (41).
Dimyrthenyl: Myrthenylbromid, Mg (40).
2.2'-Dimethyldicyclopentyl: Cyclohexan, AlCl₃ unter Ringverengung:



V. Verbindungen mit zwei Doppelbindungen.

Durch Polymerisation.

Polymerisation von Allenen.

- 1.2-Dimethylencyclobutan*: Allen erhitzen (42).
1.2-Diisopropylidencyclobutan: as. Dimethylallen erhitzen (53). Daneben:
1.1-Dimethyl-2-methylen-3-isopropylidencyclobutan (53).

¹ BRAUN, KAMP, KOPP: Ber. Dtsch. chem. Ges. 70, 1750 (1937).² GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences 181, 589 (1925).³ READ, WATTERS: Journ. chem. Soc. London 1929, 2165.⁴ RUPE, KERKOVIVUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 2702 (1911).⁵ Mit *Magnesium* ist die Ausbeute gering.⁶ Mit *Chlormethylcyclohexan* nur geringe Ausbeute.

1.2-Dimethyl-3.4-diaethylidencyclobutan: sym. Dimethylallen erhitzen (54).

1.1.2.2-Tetramethyl-3.4-dimethylencyclobutan: as. Dimethylallen erhitzen (55).

1.2-Bis-(dimethylmethylen)cyclobutan: 2.4-Dimethylpentadien-2.3 erhitzen (61).

Polymerisation von Isopren.

Dipenten: Isopren in CO₂ erhitzen (50).

Durch *Polymerisation von 2.3-Dimethylbutadien-1.3* entsteht *1.3.4-Trimethyl-1-isopropenylcyclohexen-3* (59).

Polymerisation von Cyclopentadien: *Dicyclopentadien* (10 a).

Nach der Methode von GRIGNARD.

1-Methoathenylcyclohexen-1: Δ' -Tetrahydrobenzoesäureester, üb. CH₃MgJ, Ä (44).

$\Delta^{1.3}$ -*Dihydro-m-xylol*: 1-Methylcyclohexen-1-on-3, CH₃MgJ, Ä (45).

1-Methyl-2-isopropenylcyclopenten-1: 1-Methyl-2-acetylcyclopenten-1, CH₃-MgJ, Ä (46).

o-Menthadien-1.8: 2-Methylcyclohexen-1-carbonsäure-1-ester oder Methyl-2-cyclohexen-1-ylketon, CH₃MgJ, Ä (47).

α -*Terpinen*: Sabinaketon, üb. CH₃MgJ, Ä (48).

α -*Phellandren*: 1-Isopropylcyclohexen-2-on-4, CH₃MgJ, Ä (49).

p-Menthadien-3.8: 4-Methylcyclohexen-1-carbonsäure-1-ester, CH₃MgJ, Ä (51).

1.3-Diaethylcyclohexadien-1.3: 1-Aethylcyclohexen-1-on-3, C₂H₅MgJ, Ä (52).

ω -*Propenylcamphen*: Formylcamphen, C₂H₅MgBr, Ä (62).

VI. Fulvene.

Nach GRIGNARD.

α -*x-Dimethylfulven*: CyclopentadienylMgBr, Ä und Aceton (8).

Aus Cyclopentadien und Ketonen oder Aldehyden.

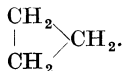
ω -*Aethylfulven*: Cyclopentadien, Propionaldehyd, alk. Na-Aethylat (7).

ω -*o-Dimethylfulven*: Cyclopentadien, alk. Na-Aethylat oder methylalk. KOH, Aceton (8).

ω -*o-Diaethylfulven*: Cyclopentadien, Diaethylketon, alk. Na-Aethylat (36).

Beschreibung der Synthesen.

1. *Cyclopropan*



1. Trimethylenbromid + Na kochen oder in Xylol, Na¹ oder + Mg, Ä² oder 16 g Isoamylalkohol, 3,3 g Zinkwolle, 10 g Trimethylenbromid anwärmen.³

15 g Trimethylenbromid, 25 ccm 95proz. A + 3 g Zn-Staub, abgießen + einige Tropfen Wasser auf 15 g Zn-Staub tropfen. 68—70°.⁴

1,5 g Trimethylenbromid, 15 g Zn-Staub, 20 g 50proz. Essigsäure 14 T stehen. A: 105 ccm.⁵

¹ FREUND: Monatsh. Chem. **3**, 626 (1882). — WOLKOW, MENSCHUTKIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **32**, 126 (1900).

² ZELINSKY, GUTT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3049 (1907).

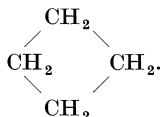
³ HAEHN: Arch. Pharmaz. **245**, 518 (1907).

⁴ WILLSTÄTTER, BRUCE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4458 (1907).

⁵ ZELINSKY, SCHLESINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2430 (1908).

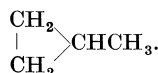
2. Trimethylenbromid, Na(K)NH₄ in flüss. NH₃. A: 50%.¹
3. 3-Chlorbrompropan, Mg, Ä.²
4. 1 Mol 1.3-Dichlorpropan, 1 Mol Na₂CO₃, 100% üb. Zn-Staub + Gemisch von 75% A, 25% Wasser + ¹/₆ Mol NaJ (katal.). A: 95%.³

2. Cyclobutan



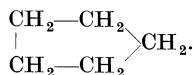
1.1.2.2.3.4-Hexabromcyclobutan: Bromdampf in Acetylen leiten,⁴ oder Acetylen in erhitztes Brom.⁵

3. Methyltrimethylen



10 g 1.3-Dibrombutan, 12 g Zn-Staub, 20 g 70proz. A 40—45°, zuletzt 50°. A: 1 l.⁶

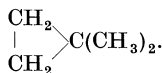
4. Cyclopentan.



Pentamethylendibromid, A, Zn-Staub Wb.⁷

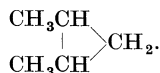
Bromderivat: Cyclobutylcarbinol, HBr (bei 0° ges.) Wb.^{8, 9} Analog Jodderivat.⁹

5. 1.1-Dimethylcyclopropan



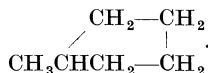
1.3-Dibrom-2.2-dimethylpropan, Zn-Staub, 75proz. A 80°. ¹⁰

6. 1.2-Dimethylcyclopropan



30 g 2.4-Dibrompentan, 35 g Zn-Staub, 60 ccm A (80proz.) 25 Stn. schütteln. A: 71%.¹¹

7. Methylcyclopentan



1. 1500 ccm Cyclohexan, 500 g AlCl₃, 13,6 ccm Wasser 3 Stn. Wb. A: 135 ccm.¹² Oder + Al₂O₃ 500—510°, 110—120 at.¹³
2. 1.5-Dibromhexan, Toluol, Na kochen.¹⁴

¹ CHABLAY: Compt. rend. Acad. Sciences **142**, 94 (1906).

² DOMANITZKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 1791 (1915).

³ HASS, MCBEE, HINDS, GLUSSENKAMP: Ind. engin. Chem. **28**, 1178 (1936).

⁴ NOYES, TUCKER: Amer. chem. Journ. **19**, 123 (1897).

⁵ SABANEJEW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22** R, 249 (1889).

⁶ DEMJANOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 22 (1895).

⁷ GUSTAVSON, DEMJANOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **21**, 344 (1889).

⁸ DEMJANOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4960 (1907).

⁹ DEMJANOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 843 (1910).

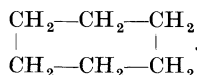
¹⁰ GUSTAVSON, POPPER: Journ. prakt. Chem. (2), **58**, 458 (1898).

¹¹ ÖSTLING: Journ. chem. Soc. London **101**, 467 (1912).

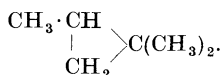
¹² NENITZESCU, ISĂCESCU: Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1100 (1933).

¹³ IPATIEW, DOWGELEWITSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2990 (1911).

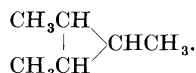
¹⁴ FREER, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **53**, 214 (1888).

8. *Cyclohexan*

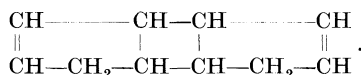
1. 20 g 1.6-Dibromhexan, 20 g m-Xylol auf 10 g Na-Staub, Xylol tropfen, Wb. A: 3 g.¹
2. Cyclopentylcarbinol, rauch. HJ 100°; + Zn-Staub, wäss. A.²
3. 150 ccm Methylocyclopentan, 50 g AlCl_3 , 1,3 ccm *Wasser* 30 Stn. kochen. A: gut.³

9. *1.1.2-Trimethylcyclopropan*

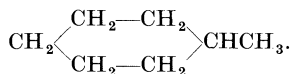
2.4-Dibrom-2-methylpentan, 80proz. A, Zn-Staub 10 Stn. Wb.⁴

10. *1.2.3-Trimethylcyclopropan*

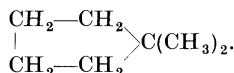
18 g 2.4-Dibrom-3-methylpentan, 80 ccm 80proz. A, 20 g Zn-Staub 13 Stn. Wb.⁴

10a. *Dicyclopentadien*

Polymerisation von Cyclopentadien bei 100°.⁵

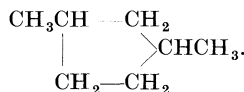
11. *Methylcyclohexan*

1. Chlorcyclohexan, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ gelinde erwärmen. A: 25%.⁶
2. Cycloheptan, Wasserstoff über Ni bei 235°.⁷

12. *1.1-Dimethylcyclopentan*

2-Bromderivat: 12 g Dimethylcyclobutylcarbinol, rauch. HBr. 2 Stn. 100°. A: 17 g.^{8, 9}

2-Jodderivat: Dimethylcyclobutylcarbinol 0° mit HJ sättigen.⁹

13. *1.3-Dimethylcyclopentan*

Dimethylcyclobutylcarbinol, JH (1,91) 5 Stn. 225°.⁸

¹ PERKIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2121 (1902).

² NAMETKIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **43**, 1611 (1911).

³ Siehe Note 12 auf S. 383.

⁴ ZELINSKY, ZELIKOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2859 (1901).

⁵ STOBBE, DÜNNHAUPT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1436 (1919).

⁶ KUSANOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2973 (1899).

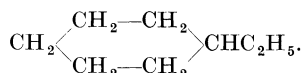
⁷ WILLSTÄTTER, KAMATAKA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 1481 (1908).

⁸ KISHNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 511 (1905).

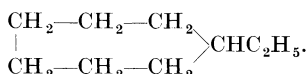
⁹ KISHNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **40**, 999, 1005 (1908).

14. *Propylcyclobutan*

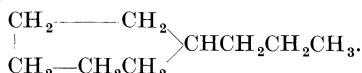
I'-Jodderivat: 75 g Äthylcyclobutylcarbinol, 40 g JH (1,96) schütteln,¹ 12 Stn. stehen, einige Minuten kochen.

15. *Äthylcyclohexan*

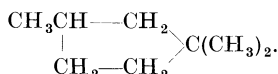
Chlor(Jod)cyclohexan, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ schwach erwärmen. A: 30%.²

16. *Äthylcycloheptan*

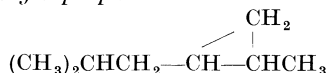
57 g Suberylbromid, 50 g $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ Wb. A: 9 g.³

17. *Propylcyclohexan*

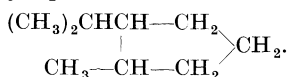
200 g Propyljodid. 400 g Zn + 10 g Zn-Na Wb. + 72 g Chloreyclohexan 55 bis 60°, zuletzt 80°. A: 12 g.⁴

18. *1.1.3-Trimethylcyclopentan*

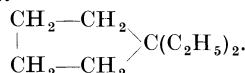
3.3 Dimethylbicyclo-0.1.3-hexan, 3 Vol. JH (1,97) 110°; mit Zn-Staub, 90proz. A Wb. A: gut.⁵

19. *1-Methyl-2-isobutylcyclopropan*

3.3-Dimethylbicyclo-0.1.3-hexan, Wasserstoff Pt-Mohr 125° oder Pd-Mohr 55 bis 60°. ⁵

20. *1-Methyl-2-isopropylcyclopentan*

Bromderivat: 2.6.6-Trimethylbicyclo-0.1.3-hexan, rauch. BrH stehen.⁶

21. *1.1-Diäthylcyclopentan*

Bromderivat: Diäthylcyclobutylcarbinol, rauch. BrH, stehen.⁷

¹ PERKIN, SINCLAIR: Journ. chem. Soc. London **61**, 57 (1892).

² KURSSANOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2973 (1899).

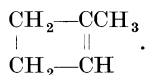
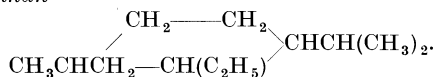
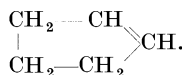
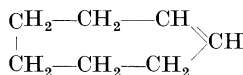
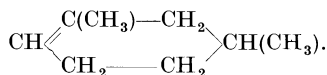
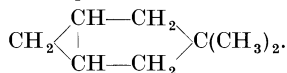
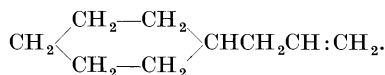
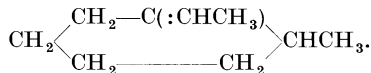
³ MARKOWNIKOW, JAKOB: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **34**, 912 (1903).

⁴ KURSSANOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2035 (1901).

⁵ ZELINSKY, USPENSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1468, 1470 (1913).

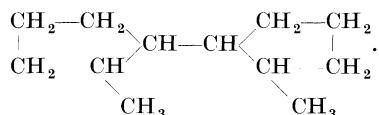
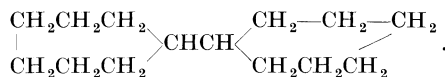
⁶ KISHNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 857 (1912).

⁷ KISHNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **43**, 1155 (1911).

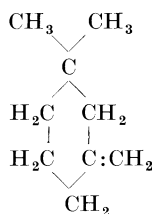
21a. *Methylcyclobuten*Methylcyclopropylcarbinol, Al_2O_3 350°. A: gering.¹22. *Hexylcyclopentan*:24 g Hexylbromid, 3,7 g Mg, Ä + üb. Cyclopentanon I T stehen. A: 27%.²23. *3-Aethyl-p-menthan*76 g Beständiges sek. Menthylchlorid allm. zu 65 g $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ tropfen.³23a. *Cyclopenten*Cyclobutylcarbinol, Al_2O_3 350°. A: üb. 75%.¹24. *Cyclohepten*57 g Cyclohexylcarbinol, wasserfr. Oxalsäure erhitzen. A: 6 g.⁴25. *1.3-Dimethylcyclohexen-3*10 g Methylheptenon, 10 g ZnCl_2 100—140°. A: 50%. Oder mit P_2O_5 100°. A: 50%. Oder mit 75proz. H_2SO_4 .⁵26. *3.3-Dimethylbicyclo-[0.1.3]hexan*51 g 3.5-Dibrom-1.1-Dimethylcyclohexan, 52 g Zn-Staub, 130 g 80proz. A 2 Stn. Wb. A: 90%.⁶27. *Allylcyclohexan*CyclohexylMgBr, Ä, 1½ Mol Allylbromid. A: 42%.⁷28. *1-Methyl-2-aethylidencyclohexan*2-Chlor-1-methylcyclohexan, Mg, Ä + Acetaldehyd.⁸¹ DOJARENKO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1537 (1927).² ZELINSKY, MICHLINA, EVENTOWA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1423 (1933).³ KURSSANOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **33**, 301 (1901).⁴ ROSANOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **48**, 317 (1916).⁵ WALLACH: Liebigs Ann. **395**, 80 (1913); **396**, 274 (1913).⁶ Siehe Note 5 auf S. 385.⁷ RESSÉGUIER: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 432 (1910). — BRAUN, DEUTSCH, SCHMATLOCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1255 (1912).⁸ MURAT: Ann. Chim. (8), **16**, 125 (1909).

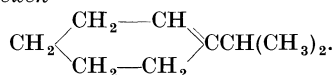
29. *Dicyclopentyl*Bromcyclopentan, Ä, Na.¹30. *Dicyclohexyl*Chlor(Jod)cyclohexan, Ä, 2 T. Na Wb. A: gut.² Mit Mg A: gering.³1.1'-Dinitroderivat: Cyclohexan, [Al(NO₃)₃.9 aq] 110—120° oder 1-Brom-1-nitro-cyclohexan, Ag schütteln.⁴

30a. 2.2'-Dimethyldicyclopentyl

Cyclohexan, AlCl₃.⁵31. 4.4'-Dimethyldicyclohexyl CH₃C₆H₁₀·C₆H₁₀CH₃.4-MethylcyclohexylMgBr, Ä tropfen auf Acetaldehydacetal Wb.⁶32. *Dicycloheptyl*107 g Bromcycloheptan, 250 ccm Ä, 20 g Na 70 Stn. stehen, 5 Stn. Wb.⁷33. α.β-Dicyclohexylaethan C₆H₁₁CH₂CH₂C₆H₁₁.1'-Jod-1-methylcyclohexan, Mg, Ä.⁸34. 3.3'-Dimethyldicyclohexyl CH₃C₆H₁₁·C₆H₁₁CH₃.3-Jod-1-methylcyclohexan, Mg, Ä. A: 42%.⁹ Chlorder. A: gering.¹⁰

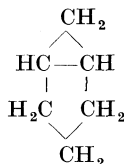
35. γ-Cyclogeraniolen-3

Dimethylheptenol, Oxalsäure 140—150°. Analog *Homologe*.¹¹¹ MEISER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2054 (1899).² KURSSANOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **34**, 222 (1902).³ HELL, SCHAAL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4165 (1907).⁴ NAMETKIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 584 (1910).⁵ NENITZESCU, JONESCU: Liebigs Ann. **491**, 189 (1931).⁶ TSCHITSCHIBABIN, JELGASSIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 812 (1914).⁷ Siehe Note 3 auf S. 385.⁸ FREUNDLER: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 541, 549 (1906).⁹ KURSSANOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **34**, 224 (1902).¹⁰ BORSCHÉ, LANGE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 2223 (1907).¹¹ ESCOUROON: Bull. Soc. chim. France (4), **39**, 1464 (1926).

37. Δ^1 -Isopropylcyclohexen

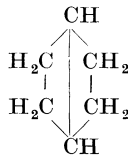
34 g 2,2-Dimethylcycloheptanol-1, 70 g ZnCl_2 20 Min. $180^\circ + 20$ g ZnCl_2 dest.
A: 80%.¹

38. Bicyclo[-0.1.3]-hexan



52 g Methylcyclopentanondibromid, 185 g 80proz. A, 75 g Zinkstaub 3 Stn.
Wb. A: 12,2 g.²

39. Bicyclo[-0.2.2]-hexan



550 ccm abs. Isoamyläther, 40 g Na, 100 g cis-1,4-Dibromcyclohexan 8 Stn.
 $170-180^\circ$. A: 80%.³

40. Dimyrthenyl $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_9\text{H}_{13}$.

Myrthenylbromid, Mg, Ä 1 St. Wb. A: 80%.⁴

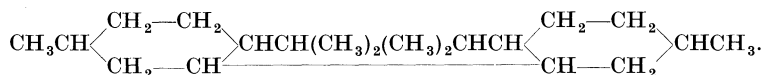
40a. Methylmyrthenyl.

(2 Mol =) 28,5 g CH_3J , 4,8 g Mg, 150 g Ä + allm. 1 Mol Myrthenylbromid $\frac{1}{2}$ St.
Wb. A: 9 g.

Aethylmyrthenyl: A: 84,5%.

Propylmyrthenyl: A: 81%.⁴

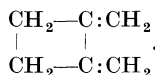
41. Dimenthyl



1. 30 g sek. Menthylchlorid(bromid, jodid) + 2fach. ber. Menge Na, 2 Vol. Ä
12 Stn. kochen.⁵

2. Sek. Menthylchlorid, Mg + Sauerstoff.⁶

42. 1,2-Dimethylencyclobutan



Allen 3—4 T in Glas langsam auf 140° .⁷

¹ MEERWEIN, SCHÄFER: Journ. prakt. Chem. (2), **104**, 301 (1922).

² ZELINSKY, AUSCHAKOFF: Bull. Soc. chim. France (4), **35**, 485 (1924).

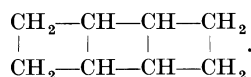
³ ZELINSKY, KOZESCHKOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1104 (1927).

⁴ RUPE: Liebigs Ann. **459**, 179 (1927).

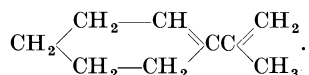
⁵ KURSSANOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **48**, 1153 (1916).

⁶ KURSSANOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 819 (1914).

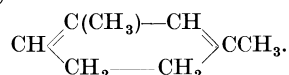
⁷ LEBEDEW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1360 (1913).

43. *Tricyclooctan*

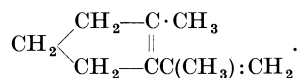
10 g β -Vinylacrylsäure, 30 g Baryt allm. erhitzen.¹

44. *1-Methoäthencyclohexen-1*

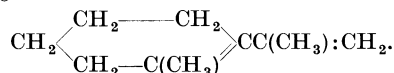
Δ^1 -Tetrahydrobenzoesäureester, üb. CH_3MgJ , Ä 12 Stn. i. d. Kälte stehen.²

45. $\Delta^{1,3}$ -*Dihydro-m-xylol*

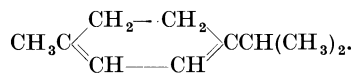
1-Methylcyclohexen-1-on-3, CH_3MgJ , Ä.³

46. *1-Methyl-2-isopropenylcyclopenten-1*

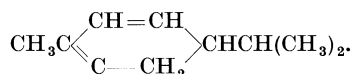
20 g 1-Methyl-2-acetylcyclopenten-1 auf (48 g CH_3J , 8,2 g Mg, Ä).³

47. *o-Menthadien-1.8*

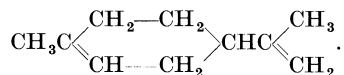
CH_3MgJ , Ä + 2-Methylcyclohexen-1-carbonsäure-1-ester oder Methyl-2-methylcyclohexen-1-ylketon.⁴

48. α -*Terpinen*

Sabinaketon, üb. CH_3MgJ , Ä.⁵

49. α -*Phellandren*

20 g 1-Isopropylcyclohexen-2-on-4, 80 ccm Ä auf (7 g Mg, 42 g CH_3J , 120 ccm Ä), 1 St. kochen.⁶

50. *Dipenten*

Isopren, CO_2 Rohr 250—270°.⁷

¹ DOEBNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2133 (1902).

² PERKIN, MATSUBARA: Journ. chem. Soc. London **87**, 666 (1905).

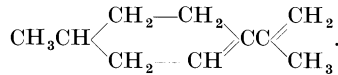
³ HAWORTH: Journ. chem. Soc. London **103**, 1248 (1913).

⁴ KAY, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **87**, 1076 (1905).

⁵ WALLACH: Liebigs Ann. **362**, 299 (1908).

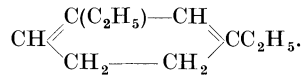
⁶ WALLACH: Liebigs Ann. **359**, 283 (1908).

⁷ LEBEDEV: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1314 (1913). — OSTROMYSSLENSKI, KOSCHELEW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 1929 (1915).

51. *p*-Menthadien-3.8

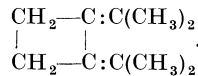
40 g 4-Methylcyclohexen-1-carbonsäure-1-ester, Ä + (18 g Mg, 100 g CH₃J, Ä) 12 Stn. stehen.¹

52. 1.3-Diaethylcyclohexadien-1.3



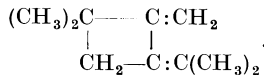
1-Aethylcyclohexen-1-on-3, C₂H₅MgJ, Ä stehen.²

53. 1.2-Diisopropylidencyclobutan

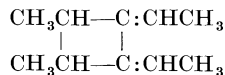


As. Dimethylallen mehrere Tage 100—225° Rohr.³

Daneben 1.1-Dimethyl-2-methylen-3-isopropylidencyclobutan

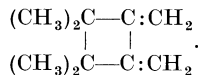


54. 1.2-Dimethyl-3.4-diaethylidencyclobutan



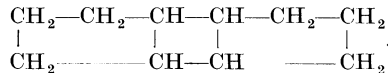
Sym. Dimethylallen 4—5 T Rohr 150°. A: 90%.⁴

55. 1.1.2.2-Tetramethyl-3.4-dimethylencyclobutan



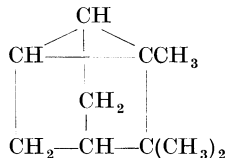
As. Dimethylallen 3 T 120—125°. A: gering.⁵

56. Tricyclodecan



Dicyclopentadien, Wasserstoff, koll. Pd oder Ni.⁶

57. Tricyclen



1. Campherhydrazon, gelb. HgO, A erhitzen.⁷

¹ PERKIN, PICKLES: Journ. chem. Soc. London 87, 647 (1905).

² BLAISE, MAIRE: Bull. Soc. chim. France (4), 3, 420 (1908).

³ LEBEDEV: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 43, 825 (1911).

⁴ LEBEDEV, MERESHKOWSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 45, 1349, 1354 (1913).

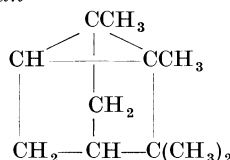
⁵ LEBEDEV: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 43, 1736 (1911).

⁶ ELJKMAN: Chem. Weekbl. 1, 7 (1903). — TAUSZ, PETER: Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt., 49, 534 (1919).

⁷ VOLLMANN: Diss. Jena 44 (1915). — MEERWEIN, VAN EMSTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 1816 (1920).

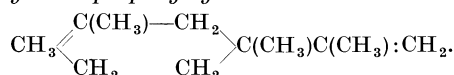
2. Bornylxanthogensäuremethylester 24 Stn. 176—177°.¹
 3. Pinendibromid, Zn-Staub, A erhitzen.²

58. α -Pericyclohomocamphan



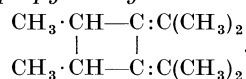
Homoborneol, *üb.* CH_3MgJ , $\ddot{\text{A}}$.³

59. 1.3.4-Trimethyl-1-isopropenylcyclohexen-3



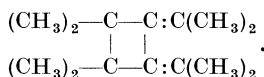
50 g 2.3-Dimethylbutadien-1.3 23 T Rohr 100°.⁴

60. 1.2-Dimethyl-3.4-diisopropylidencyclobutan



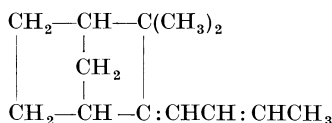
2-Methylpentadien-2.3 4 T 150°.⁵

61. 1.2-Bis-(diaethylmethylen)cyclobutan



2.4-Dimethylpentadien-2.3 längere Zeit 150—175°.⁶

62. ω -Propenylcamphen



$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, $\ddot{\text{A}}$ + Formylcamphen.⁷

B. Aromatische Kohlenwasserstoffe.

I. Einkernige Verbindungen.

Bildung des Benzolringes durch Polymerisationen.

A. Durch Erhitzen.

Benzol. Aus Acetylen⁸ durch Erhitzen auf Rotglut⁹ in geringer Ausbeute.

¹ TSCHUGAJEW, BUDRICK: Liebigs Ann. **388**, 286 (1912).

² GODLEWSKI, WAGNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **29**, 129 (1896).

³ BREDT: Journ. prakt. Chem. (2), **98**, 97 (1919).

⁴ LEBEDEV: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1302 (1913).

⁵ Siehe Note 4 auf S. 390.

⁶ MERESHKOWSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1961 (1913).

⁷ LANGLOIS: Ann. Chim. (9), **12**, 354 (1919).

⁸ Oder aus naszierendem Acetylen [$\text{Ba}(\text{OH})_2$ und Bariumcarbid]: D. R. P. 125 936 (1901). Ähnlich aus Trimethyläthylen, Erythren, Isopren oder 2.3-Dimethylbutadien-1.3 über Koks bei 800°. STAUDINGER, ENDLE, HEROLD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2472 (1913).

⁹ BERTHELOT: Ann. Chim. (4), **9**, 446 (1866). — HABER: Ber. Dtsch. chem.

Bei Anwendung von Katalysatoren, wie Ni, Fe,¹ kann zwar die Reaktionstemperatur auf 300—500° herabgesetzt werden, doch bleiben die Ausbeuten ungenügend.² Dagegen liefert ein patentiertes Verfahren,³ bei dem ein Gemisch von Acetylen und Stickstoff über auf Tonscherben niedergeschlagenes TeO_2 bei 150° geleitet wird, 52% Rohbenzol (33% reines Benzol).² Mit gleicher Ausbeute entsteht so auch *Hexadeuterobenzol*.² Benzol entsteht auch bei der radiochemischen Polymerisation von Acetylen (1).

Hexachlorbenzol: aus Kohle im Chlorstrom bei Gegenwart von B_2O_3 bei Rotglut; oder aus $CHCl_3$ (und etwas Jod), Tetrachloraethan oder Trichloraethylen beim Erhitzen, evtl. in Gegenwart von *Titanoxyd* bei 400—500°, oder im *Lichtbogen* (1).

Hexabrombenzol: CBr_4 längere Zeit auf 300—400° (1).

B. Durch *Belichtung*.

1.3.5-Tribrombenzol: aus Bromacetylen beim Stehen im Tageslicht. A: 10% (1).

C. Mit *Schwefelsäure*.

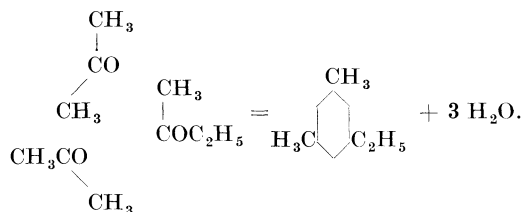
Man schüttelt 1 Vol. des Kohlenwasserstoffes mit 2—3 Vol. etwas verdünnter H_2SO_4 (2—3:1) ohne Erwärmung oder unter Eiskühlung bis zur vollständigen Lösung, läßt mehrere Stunden stehen, wäscht die ausgeschiedene Ölschicht mit Wasser und fraktioniert, zuletzt über Na.

Mesitylen: Allylen, H_2SO_4 , wenig Wasser (16).

Hexamethylbenzol: Crotonylen, H_2SO_4 (3:1) (74).

Aus Ketonen durch Kondensation unter Wasserabspaltung.

Die Reaktion gelingt nur mit den Anfangsgliedern der Reihe CH_3COR^4 . Die Ausbeuten sind mäßig oder gering. Als wasserentziehende Mittel dienen HCl, H_2SO_4 oder Phosphorsäure. Man kann auch zwei verschiedene Ketone miteinander kombinieren:



Mesitylen: Aceton, Phosphorsäure oder HCl oder H_2SO_4 ⁵ (16). Oder Phoron, $ZnCl_2$ (15).

Pseudocumol: Phoron, $ZnCl_2$ (15).

1.3-Dimethyl-5-äthylbenzol: Aceton, Methyläthylketon, H_2SO_4 ⁵ (32).

1.3-Dimethyl-5-propylbenzol: Aceton, Methylpropylketon, H_2SO_4 ⁵ (52).

3.5-Diäthyltoluol: Aceton, Methyläthylketon, H_2SO_4 , Sand (54).

Ges. 29, 2691 (1896). — BAUD: Compt. rend. Acad. Sciences 130, 1319 (1900). — D. R. P. 125936 (1902).

¹ HILPERT: Kohle 1917 I, 271.

² CLEMO, MCQUILLEN: Journ. chem. Soc. London 1935, 851.

³ D. R. P. 547080 (1932).

⁴ Aus Methylisobutylketon und Methylhexylketon entstehen mit H_2SO_4 nur Spuren von Kohlenwasserstoffen, auch andere Kondensationsmittel ergeben kein Resultat. JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 8, 1258 (1875).

⁵ Als Verdünnungsmittel ist Sand empfohlen worden. JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 7, 1433 (1874).

1.3.5-Triaethylbenzol: Methyläthylketon, H_2SO_4 , Sand (72).

3.5-Dipropyltoluol: Aceton, Methylpropylketon, H_2SO_4 (76).¹

Hexamethylbenzol: Aceton, Methanol mit $ZnCl_2$ oder mit Al_2O_3 bei 400° (74).

m-Xylol: Methylheptanon mit H_2SO_4 , P_2O_5 oder $ZnCl_2$ (5).

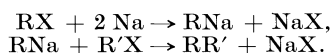
Katalytische Cyclisierung aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

Beim Leiten aliphatischer Kohlenwasserstoffe über auf $460\text{--}470^\circ$ erhitztes Cr_2O_3 tritt Aromatisierung ein. Aus n-Oktan entsteht vorwiegend o-Xylol, daneben Äthylbenzol, m- und p-Xylol. Aus Heptan hauptsächlich Toluol, aus Hexan Benzol. Diisobutyl ergibt p-Xylol, Diisoamyl m-Methylisopropylbenzol, Butylbenzol Naphthalin.²

Methode von WURTZ, TOLLENS, FITTIG.

Die von WURTZ aufgefundene Synthese aliphatischer Kohlenwasserstoffe³ haben TOLLENS und FITTIG⁴ zur Herstellung von Benzolhomologen verwertet, indem sie Natrium auf das Gemisch eines aromatischen Halogenderivats⁵ und eines Halogenalkyls einwirken ließen. Die Methode wird gewöhnlich als „FITTIGsche Synthese“ bezeichnet.

Die Reaktion verläuft nach dem Schema:⁴



Man kann Chloride, Bromide und Jodide verwenden. Bromide geben bessere Ausbeuten als Chloride.^{6, 7, 8} Jodide reagieren am leichtesten,⁸ geben aber nicht immer die besten Ausbeuten.^{7, 9}

Wenn Na nicht ausreichend reagiert, verwendet man die Legierung K-Na (2:1).^{6, 10}

Die Ausführung der Reaktion erfolgt in analoger Weise, wie für die rein aliphatischen Verbindungen angegeben ist. Die leichter angreifbare Halogenverbindung muß stets in entsprechendem Überschuß angewendet werden.

Die Synthese verläuft besonders glatt mit hochmolekularen, primären Halogenalkylen.¹¹

Die Einführung eines primären Alkyls in das Benzol gelingt stets, ebenso die eines zweiten Radikals in p-Stellung zum ersten. Dagegen läßt die Methode für die Glieder der Ortho- und noch mehr der Metareihe zu wünschen übrig und ist manchmal am Anfange der homologen Reihen ganz unbrauchbar.¹²

Als Lösungsmittel¹³ dienen Äther, Ligroin, Benzol, Toluol usw. Die letzteren

¹ Siehe Note 5 auf S. 392.

² MOLDAWSKI, KAMUSCHEW, KOBYLSKAJA: Russ. Journ. allg. Chem. 7, 169 (1937).

³ S. 3.

⁴ WOOSTER: Chem. Reviews 11, 1 (1932). — GILMAN, WRIGHT: Journ. Amer. chem. Soc. 55, 2893 (1933).

⁵ Das Halogen kann sich auch in der Seitenkette befinden.

⁶ HÜCKEL, KRAEMER, THIELE: Journ. prakt. Chem. (2), 142, 208 (1935).

⁷ DEFREU: Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 2649 (1895). — THÖEL, TRIPKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 2459 (1895).

⁸ AUWERS: Liebigs Ann. 419, 111 (1919).

⁹ KÖRNER: Liebigs Ann. 216, 223 (1882).

¹⁰ Anwendung von Na-Staub: KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 2368 (1907). — STENZL, FICHTER: Helv. chim. Acta 17, 669 (1934).

¹¹ SCHWEINITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 19, 641 (1886). — KRAFFT, GÖTTIG: Ber. Dtsch. chem. Ges. 21, 3184 (1888).

¹² ELBS: Kohlenstoffverbindungen II, 59 (1891).

¹³ Manchmal empfiehlt es sich, ohne Verdünnungsmittel zu arbeiten. RADZISZEWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. 9, 261 (1876). — KRAFFT, GÖTTIG: Ber. Dtsch.

verlangsamen die Reaktion,¹ während sie durch Aether beschleunigt wird. Auch *Essigester* ist ein oft sehr wirkungsvoller Katalysator, namentlich für die Einleitung der Reaktion. Vom Natrium nimmt man im allgemeinen das Anderthalbfache der berechneten Menge. Alle Stoffe müssen natürlich ganz trocken, das Metall vollkommen blank sein.

Wenn die Reaktion nicht gleich von selbst einsetzt, ist es besser zuzuwarten als anzuwärmen, weil sonst leicht eine plötzliche, stürmische Einwirkung einsetzt, die nicht mehr gebändigt werden kann. Zur Beendigung der Reaktion muß manchmal gekocht werden.

Toluol: entsteht bemerkenswerterweise aus nicht substituiertem Benzol im Rohr bei 250° mit CH₃J und etwas Jod. Besser aus Brombenzol, CH₃J und Na (2).

Aethylbenzol: Brombenzol, C₂H₅Br, Na (3).

o-Xylol: Bromtoluol, CH₃J, Na (4).

m-Xylol: m-Jodtoluol, CH₃J(CH₃Br), Na (5).

p-Xylol: p-Bromtoluol, CH₃J, Na oder p-Dibrombenzol, CH₃J, Na (6).

Propylbenzol: Brombenzol, Propylbromid, Na (9).

Cumol: Brombenzol, Isopropyljodid, Na (10).

o-Aethyltoluol: o-Brom(Jod)toluol, C₂H₅Br(J), Na (11).

m-Aethyltoluol: m-Bromtoluol,² C₂H₅Br, Na (12).

p-Aethyltoluol: p-Bromtoluol, C₂H₅Br,³ Na (13).

Hemellitol: vic. Brom-m-xylol oder 3-Jod-o-xylol, CH₃J, Na (14).

Pseudocumol: Dibromtoluol, besser 2-Brom-p-xylol oder 4-Brom-m-xylol, CH₃J, Na (15).

Butylbenzol: Brombenzol, Butylbromid, Na. Oder Benzylchlorid(bromid), Propylbromid, Na (17).

Sek. Butylbenzol: 1'-Brom-1-aethylbenzol, C₂H₅J, Na (18).

Isobutylbenzol: Brombenzol, Isobutyljodid oder Benzylchlorid, Isopropyljodid, Na (19).

o-Propyltoluol: o-Jodtoluol,⁴ Propylbromid, Na (21).

m-Propyltoluol: m-Bromtoluol, Propylbromid, Na (22).

p-Propyltoluol: p-Bromtoluol, Propyljodid(bromid), Na (23).

o-Cymol: 2-Bromisopropylbenzol, CH₃J, Na (24).

p-Cymol: p-Bromisopropylbenzol, CH₃J, Essigester, Na (26).

1.2-Diaethylbenzol: o-Dichlorbenzol, C₂H₅Br, Na (27).

1.4-Diaethylbenzol: Bromaethylbenzol oder p-Dibrombenzol, C₂H₅Br, Na (29).

1.2-Dimethyl-4-aethylbenzol: 4-Brom-1.2-dimethylbenzol, C₂H₅J, Na (30).

1.4-Dimethyl-2-aethylbenzol: Brom-p-xylol, C₂H₅J, Na (31).

1.3-Dimethyl-5-aethylbenzol: sym. Bromxylol, C₂H₅Br, Na (32).

1.5-Dimethyl-2-aethylbenzol: 4-Brom-m-xylol, C₂H₅Br, Na (33).

Prehnitol: 2.4-Dibrom-1.3-dimethylbenzol oder 3-Brom-1.2.4-trimethylbenzol, CH₃J, Na (34).

Isodurool: Brommesitylen, CH₃J, Na (35).

Durool: 5-Brom-1.2.4-trimethylbenzol oder 2.5-Dibrom-p-xylol, CH₃J, Na (35a).

Amylbenzol: Benzylbromid, Butylchlorid, Na (37).

chem. Ges. **21**, 3181 (1888). — LIPINSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 938 (1898). — NIEMCZYCKI: Anz. Akad. Krakau **1899**, 473. — SPRINKMEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 1951 (1901). — KOZAK: Anz. Akad. Krakau **1906**, 407. — RADCLIFFE, SIMPKIN: Journ. Soc. chem. Ind. **40**, 119 (1921).

¹ Die dann meist auf dem Wb. oder (im Rohr) bei höherer Temperatur durchgeführt wird. ² Besser als Chlortoluol.

³ Besser als C₂H₅J. ⁴ Bromtoluol reagiert schlechter, Chlortoluol gar nicht.

- Isoamylbenzol*: Brombenzol, Isoamylbromid, Na (38).
o-, m-, p-Butyltoluol: o-, m-, p-Xylylbromid, Propylbromid, Na (42).
o-tert. Butyltoluol: o-Brom-tert.-butylbenzol, CH₃Br, Na (44).
p-tert. Butyltoluol: p-Brom-tert.-butylbenzol, CH₃Br, Na (46).
1-Aethyl-4-propylbenzol: p-Brompropylbenzol, C₂H₅Br oder p-Bromaethylbenzol, Propylbromid, Na (47).
1.2-Dimethyl-4-propylbenzol: 4-Brom-o-xylol, Propylbromid, Na (49).
1.4-Dimethyl-2-propylbenzol: 2-Brom-p-xylol, Propylbromid, Na (50).
1.5-Dimethyl-2-propylbenzol: 6-Brom-m-xylol, Propylbromid, Na (51).
1.5-Dimethyl-2-isopropylbenzol: 3-Brom-1-methyl-4-isopropylbenzol, CH₃J, Na (53).
Aethylmesitylen: 2-Brommesitylen, C₂H₅J, Na (55).
1.2.4-Trimethyl-5-aethylbenzol: 5-Brom-1.2.4-trimethylbenzol, C₂H₅J, Na (56).
γ-Methyl-α-phenylpentan: Brombenzol, 1-Brom-3-methylpentan, Na (59).
β-Methyl-ε-phenylpentan: Benzylbromid, Isoamylbromid, Na (60).
p-Isoamyltoluol: p-Bromtoluol, Isoamylbromid, Na (63).
p-Dipropylbenzol: p-Dibrombenzol, Propylbromid, Na. Oder p-Brompropylbenzol, Propylbromid, Na (65).
p-Propylisopropylbenzol: p-Bromcumol, Propylbromid, Na (66).
n-Hexylbenzol: C₆H₅Br, C₆H₁₃Br, Na in Ä. A: 35%.¹
n-Heptylbenzol: analog mit C₇H₁₅Br. A: 62%.¹
Isohexylbenzol: Benzylbromid, Isoamylbromid, Na-Staub (57 b).
1-Methyl-2-aethyl-4-isopropylbenzol: 2-Jod-1-methyl-4-isopropylbenzol, C₂H₅Br, Na-Staub (70).
Propylmesitylen: Brommesitylen, Propylbromid, Na (73).
α-Phenyloctan: 1-Chlor(Brom, Jod)octan, Brombenzol, Na (81).
p-Dibutylbenzol: p-Dichlorbenzol, Butylchlorid, Na (86).
p-Octyltoluol: p-Bromtoluol, Jodoctan, Na (90).
Cetylbenzol: Jodbenzol, Cetyljodid, Na (106).
o-, m-, p-Cetyltoluol: o-, m-, p-Bromtoluol, Cetyljodid, Na (107).
α-Phenyloctadecan: Jodbenzol, Octadecyljodid, Na (108).
1.5-Dimethyl-2-cetylbenzol: 4-Brom-1.3-dimethylbenzol, Cetyljodid, Na (109).
Cetylmesitylen: Brommesitylen, Cetyljodid, Na (110).

Reaktion von GRIGNARD.^{2,3}

Aromatische und aromatisch-aliphatische Alkyle geben sowohl unter sich, als auch mit aliphatischen Alkylen zumeist gute Resultate. Zur Verhinderung von Nebenreaktionen vermeide man Jodide.⁴

γ-Brompentan gibt mit C₆H₅MgBr, Ä 51%, γ-Jodpentan nur 5,4% γ-Phenylpentan (39).

Toluol ist geeignet, Störungen zu verursachen.⁵

p-Cumylchlorid reagiert in Toluol nur zum geringen Teil mit C₂H₅MgCl, Ä unter Bildung von p-Propylisopropylbenzol. Als Hauptprodukt entsteht infolge einer Art von FRIEDEL, CRAFTS-Reaktion C₁₀H₁₃·C₆H₄·CH₃. Hierbei übernimmt das MgBrCl die Rolle des AlCl₃.⁶

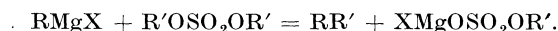
¹ WEYGAND, MENSENDORF: Ber. Dtsch. chem. Ges. 68, 1825 (1935). ² S. 7.

³ Darstellung von Arylmagnesiumchloriden ohne Äther. It. P. 341937 (1936).

⁴ BYGDEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 3479 (1912). — SPÄTH: Monatsh. Chem. 34, 1965 (1913). ⁵ BERT: Bull. Soc. chim. France (4), 37, 1577 (1925).

⁶ WERNER, ZILKENS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 2116, 3618 (1903). — HOUBEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 3083 (1903); 37, 488 (1904). — GILMAN, HOYLE: Journ. Amer. chem. Soc. 44, 2621 (1922). — SMITH, LUND: Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4144 (1930).

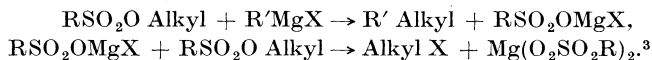
An Stelle der Halogenalkyle können auch *Schwefelsäureester* treten.¹



Diese Reaktion liefert meist sehr gute Resultate.

Bei der Anwendung gemischter Alkylester reagiert wohl immer nur das Alkyl mit der geringeren C-Anzahl.¹

Auch *p-Toluolsulfosäureester* können Verwendung finden.² 50% der angewandten Radikale werden kondensiert:



Mit *p-Toluolsulfosäure-β-chloroethyl(propyl)ester* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ reagieren die Magnesyilverbindungen analog; die Sulfogruppe wird abgespalten, das Halogen bleibt erhalten. Die so entstandenen Arylmagnesiumchloride können weiter mit Dimethyl(aethyl)sulfat oder Toluolsulfosäuren umgesetzt und so eine große Anzahl höherer Kohlenwasserstoffe synthetisiert werden.

Toluol: $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, $\ddot{\text{A}}$ und Dimethylsulfat oder *p-Toluolsulfosäuremethyl-ester*; *p-Bromtoluol*: $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrMgBr}$, $\ddot{\text{A}}$ und Dimethylsulfat (2).

Aethylbenzol: Benzylchlorid, CH_3MgJ , $\ddot{\text{A}}$ oder BenzylMgCl, $\ddot{\text{A}}$ + Dimethylsulfat oder *p-Toluolsulfosäuremethyl-ester*. Oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, $\ddot{\text{A}}$ und *p-Toluolsulfosäureaethyl-ester* (3).

p-Xylol: *ToluolMgBr*, $\ddot{\text{A}}$ mit Dimethylsulfat oder *p-Toluolsulfosäuremethyl-ester* (6).

Propylbenzol: BenzylMgCl, $\ddot{\text{A}}$ mit Diaethylsulfat oder *p-Toluolsulfosäureester* oder Benzylchlorid(jodid), $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, $\ddot{\text{A}}$ (9).

Cumol: $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, $\ddot{\text{A}}$ und Isopropylsulfat (10).

p-Aethyltoluol: *p-TolylMgBr*, $\ddot{\text{A}}$, *p-Toluolsulfosäureester* (13).

Butylbenzol: BenzylMgCl, $\ddot{\text{A}}$, *p-Toluolsulfosäurepropyl-ester* (17).

Isobutylbenzol: $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Isobutylbromid (19).

Tert. Butylbenzol: $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, $\ddot{\text{A}}$, *tert. Butylbromid* (20).

p-Cymol: $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{MgBr}$, $\ddot{\text{A}}$, Isopropylsulfat (26).

Isodurool: MesitylMgBr, $\ddot{\text{A}}$, Dimethylsulfat (35).

Amylbenzol: BenzylMgCl, $\ddot{\text{A}}$, Butyl-*p-Toluolsulfosäureester* (37).

Isoamylbenzol: BenzylMgCl, $\ddot{\text{A}}$, *p-Toluolsulfosäureisobutyl-ester* (38).

Phenyl-2-methylbutan: BenzylMgCl, $\ddot{\text{A}}$, *p-Toluolsulfosäure-sek.-butyl-ester* (38a).

Diaethylphenylmethan: α -Brompropylbenzol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, $\ddot{\text{A}}$ oder Brompentan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ (39).

β , β -*Dimethyl- α -phenylpropan*: BenzylMgCl, $\ddot{\text{A}}$, *tert. Butylbromid* (40).

Dimethylaethylphenylmethan: α -Brom-sek.-butylbenzol, CH_3MgBr , $\ddot{\text{A}}$ (41).

p-Butyltoluol: ButylMgCl, Toluol (43).

Hexylbenzol: BenzylMgCl, $\ddot{\text{A}}$, *p-Toluolsulfosäureamyl-ester* (57a).

p-Isoamyltoluol: IsoamylMgCl, $\ddot{\text{A}}$, Toluol (63).

p-Propylisopropylbenzol: CumylMgCl, $\ddot{\text{A}}$, Diaethylsulfat (66).

Hexamethylbenzol: C_6Br_6 , CH_3MgJ , $\ddot{\text{A}}$ (74).

γ -*Phenylpentan*: $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, $\ddot{\text{A}}$, γ -*Brompentan* (24a).

¹ BERT: Compt. rend. Acad. Sciences 178, 1182 (1924).

² GILMAN, BEABER: Journ. Amer. chem. Soc. 45, 839 (1923); 47, 518 (1925).

³ GILMAN, HECK: Journ. Amer. chem. Soc. 50, 2223 (1928). — Siehe auch FERNS, LAPWORTH: Journ. chem. Soc. London 101, 273 (1912).

Auch mit *Aethern* können Alkylmagnesiumverbindungen nach dem Schema:

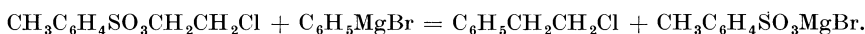


reagieren.¹

Aethylbenzol: Aethylbenzylaether, CH_3MgBr (3).

Propylbenzol: Phenylbenzylaether, C_2H_5MgBr , Ä (9).

Mit *p-Toluolsulfosäure-β-chloräthylester*² und *-γ-chlorpropylester*³ reagieren Magnesiumverbindungen unter Erhaltung des Chlors und Abspaltung der Sulfo-Gruppe:



β-Chloräthylbenzol: *p*-Toluolsulfosäure-β-chloräthylester, C_6H_5MgBr , Ä.

o-(p-)Methyl-β-chloräthylbenzol: analog mit *o*-(*p*-)TolylMgBr, Ä.

1.3(4)-Dimethyl-β-chloräthylbenzol: analog mit *m*-Xyl-yl-4-MgBr, Ä, bzw. mit *p*-Xyl-yl-2-MgBr, Ä.

p-Isopropyl-β-chloräthylbenzol: analog mit *p*-CumylMgBr, Ä.

Methylisopropyl-β-chloräthylbenzol: analog mit *p*-Cymyl-2-MgBr, Ä.

γ-Chlorpropylbenzol: analog mit BenzylMgCl, Ä.

p-Methyl-γ-chlorpropylbenzol: analog mit $CH_3C_6H_4CH_2MgCl$, Ä.

1.3-Dimethyl-γ-chlorpropylbenzol: analog mit $(CH_3)_2-1.3-C_6H_3CH_2MgCl$, Ä.

1.4-Dimethyl-γ-chlorpropylbenzol: analog mit $(CH_3)_2-1.4-C_6H_3CH_2MgCl$, Ä.

p-Isopropyl-γ-chlorpropylbenzol: analog mit CymylMgCl, Ä.

1.2.4-Methylisopropyl-γ-chlorpropylbenzol: analog mit $CH_3C_6H_3(iso-C_3H_7)CH_2 \cdot MgCl$, Ä.

γ-Chlorpropylbenzol: *p*-Toluolsulfosäure-γ-chlorpropylester, C_6H_5MgBr , Ä.

δ-Chlorbutylbenzol: analog mit BenzylMgCl, Ä.

η-Chlorheptylbenzol: analog mit Butylbenzol-δ-MgCl, Ä.

Synthesen mit Zinkalkylen.

Propylbenzol: Benzylchlorid, $Zn(C_2H_5)_2$ (9).

Cumol: Benzalchlorid, $Zn(CH_3)_2$ (10).

Sek. Butylbenzol: 1'-Brom-1-äthylbenzol, $Zn(C_2H_5)_2$ (18).

Diaethylphenylmethan: Benzalchlorid (Benzotrìchlorid), $Zn(C_2H_5)_2$ (39).

p-Propylisopropylbenzol: Cumylchlorid, $Zn(C_2H_5)_2$ (66).

Alkylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Olefinen⁴ und P_2O_5 .⁵

Zur Erhaltung des Phosphorpentoxyds in kolloidem Zustand wird am besten Ruß (Lampenschwarz) als Schutzkolloid verwendet. Zur Peptisation der Ruß- P_2O_5 -Dispersionen dient Kresol. Das Temperaturoptimum liegt bei 150—250° unter Drucken bis 40 at.

¹ SPÄTH: Monatsh. Chem. **35**, 319 (1914).

² GILMAN, BEABER: Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 839 (1923). — BERT: Compt. rend. Acad. Sciences **186**, 373 (1928). — F. P. 657 691 (1927).

³ ROSSANDER, MARVEL: Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 1491 (1928).

⁴ *p-Diisopropylbenzol*: aus Benzol, Propylen, Borfluorid und H_2SO_4 . Daneben etwas *o-Diisopropylbenzol*. Mit $AlCl_3$ entsteht hauptsächlich *m-Diisopropylbenzol*. Analog aus Toluol, Propylen, BF_3 und H_2SO_4 *p-Cymol*. SLANINA, SOWA, NIEUWLAND: Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 1547 (1935). Siehe ferner WUNDERLY, SOWA, NIEUWLAND: Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 1007 (1936). — IPATIEW, GROSSE: Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 2339 (1936). — Aus Benzol, BF_3 und Alkoholen bei 60°. MCKENNA, SOWA: Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 470 (1937).

⁵ MALISHER: Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 883 (1935).

10 g Kresol, 4 g Ruß, 50 g P_2O_5 , 708 g Benzol eingerührt, bis zu 27 at Äthylen eingedrückt, auf 200—240° erhitzt. Erhalten *Aethylbenzol* 23,1%, *Diaethylbenzole* 42,3%, *Triaethylbenzole* 24,4%, höhere Äethylbenzole, darunter *Hexaethylbenzol* 8,5%.

Benzol und Isobuten ergaben: *Butylbenzol* 47,9%, *Dibutylbenzole*, darunter *1.4-Di(tert. butyl)benzol*, 17%, höhere Butylbenzole 11%.

Toluol und Propylen. 1000 ccm Toluol, 50 g P_2O_5 , 25 g Ruß, 5 ccm Kresol mit Propylen bei 20° bis 80 at, dann auf 150° erhitzt. Versuch mehrmals wiederholt. Aus 1600 ccm Destillat 600 ccm *p-Cymol*.

Naphthalin und Äthylen ergaben bei 250°, 40 at *Mono-* und *Diaethylnaphthaline*.

Reaktion von FRIEDEL, CRAFTS.¹

Unter FRIEDEL, CRAFTSScher Reaktion versteht man die Umsetzung von organischen Verbindungen mit beweglichen Halogenatomen, wie sie in Alkylhaloiden, Acylhalogeniden und Halogenycycloparaffinen vorliegen, oder von Säureanhydriden mit (namentlich) aromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren Substitutionsprodukten unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid.

Die Grundbedingung für die Kondensation ist die Bildung einer ternären Verbindung der in Frage kommenden Stoffe, indem sich ein Solvat des Aluminiumchloridpseudosalzes mit der Halogenverbindung bildet, die den (aromatischen) Kohlenwasserstoff einlagert. In diesem Komplex vollzieht sich die eigentliche Reaktion.²

Die Verbindungen aus Kohlenwasserstoff, Halogen und katalytischen Mengen $AlCl_3$ zerfallen beim Erwärmen unter Abspaltung von Halogenwasserstoff und Rückbildung des Aluminiumchlorids, worauf das Spiel von neuem beginnt.^{3, 4}

Das Aluminiumchlorid wirkt hier ähnlich wie der Zinkstaub bei der ZINCKESchen Synthese. Es ist also für das Gelingen der Reaktion nicht unbedingt erforderlich, erniedrigt aber die Reaktionstemperatur und läßt bessere Ausbeuten erzielen.⁵

*Darstellung des Aluminiumchlorids.*⁶ Das Reagens wird entweder aus Al und HCl frisch bereitet, oder man reinigt, falls notwendig, das käufliche Produkt durch Destillation über eine 40 cm lange Röhre, $d = 2$ cm, die mit fettfreien Aluminiumkörnern gefüllt ist. Das Produkt ist dann frei von Oxychloriden und Eisen.

Wasser- oder oxychloridehaltiges $AlCl_3$ kann *nicht* durch HCl regeneriert werden.⁷

HOUBEN, FISCHER zerreiben das Aluminiumchlorid unter Petroläther und befreien durch Abschleimmen von Oxydbestandteilen. Man trocknet im Vakuum.⁸

¹ FRIEDEL, CRAFTS: Compt. rend. Acad. Sciences **84**, 1392 (1877). — ELBS: Kohlenstoffverbindungen II, 128 (1891). — KRÄNZLEIN: Aluminiumchlorid in der organischen Chemie, 2. Aufl. 1932, 11.

² WIELAND, BETTAG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 2246 (1922). — WOHL, WERTYPOROCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1357 (1931). — WERTYPOROCH, FIALA: Liebigs Ann. **500**, 281 (1933). ³ GUSTAVSON: Journ. prakt. Chem. (2), **68**, 209 (1903).

⁴ SCHROETER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1990 (1924).

⁵ NENTZESCU: Liebigs Ann. **491**, 218 (1931). Beispielsweise reagiert Benzylchlorid mit Anisol und $AlCl_3$ schon bei 0°, ohne $AlCl_3$ ist mehrstündiges Kochen erforderlich. GOLDSCHMIDT, LARSEN: Ztschr. physikal. Chem. **48**, 424 (1904).

⁶ Zusammenstellung der verschiedenen Darstellungsarten WÜRSTER: Ztschr. angew. Chem. **43**, 877 (1930). ⁷ PRINS: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **54**, 577 (1935).

⁸ HOUBEN, FISCHER: Journ. prakt. Chem. (2), **123**, 266 (1929).

Gutes Aluminiumchlorid besteht aus Körnern oder Brocken, an Bruch und Farbe ähnlich dem Bernstein und auch ebenso durchscheinend. Weiße Stücke oder gar weißes Pulver sind durch Feuchtigkeit zersetzt und nicht gut brauchbar.

Die *Teilchengröße*¹ ist im allgemeinen belanglos. Natürlich wird man nicht allzu große Brocken verwenden, die die Ausbeute beeinträchtigen.

Sehr wirksames Aluminiumchlorid erhält man durch Erhitzen von 100 ccm Benzol, 5 g Al-Pulver, 1 g HgCl₂, 0,5 g Jod bis fast zum Sieden, Einleiten von HCl und Rühren am Wb, bis unter Entfärbung Wasserstoffentwicklung beginnt. In Petrolaether, CS₂, Nitro- und Chlorbenzol wirkt Salzsäure nicht auf Aluminium.²

An Stelle von fertigem Aluminiumchlorid wird manchmal ein *Gemisch* von *Aluminium und Sublimat* verwendet.^{2, 3} Auf 1 g Aluminiumpulver nimmt man 20 g HgCl₂. Verdünnungsmittel Benzol. Oder man arbeitet mit *Al im HCl-Strom*.³

Die *Qualität des Aluminiumchlorids* kann von ausschlaggebender Bedeutung sein.⁴ Gewöhnlich werden die besten Resultate mit *reinem* AlCl₃ erhalten, manchmal wirkt es aber zu energisch.⁵ In solchen Fällen muß der Katalysator teilweise „vergiftet“ werden, was durch Zusatz von geringen Mengen Wasser^{4, 5} oder von Nitrobenzol, Benzophenon oder Aceton (welche mit AlCl₃ Mol. Verbindungen geben) erreicht werden kann.⁶

Einfluß von Eisenchlorid. Der Einfluß eines Gehaltes an FeCl₃ pflegt bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen günstig zu sein.

Bei der Kondensation von Benzylchlorid und Toluol steigt die Aktivität des Katalysators mit wachsendem Gehalt an FeCl₃. Maximum bei 50 Mol-% Überschuß an FeCl₃.⁷

Für die Reaktion Benzol—Chloroform ist folgendes konstatiert worden:⁸ AlCl₃ aus Al, HCl, enthaltend pro Gramm 9 ccm HCl absorbiert, ist weniger wirksam als äquivalente Mengen von AlCl₃, FeCl₃. Noch weniger wirksam ist AlCl₃ aus Al und Chlor. Dann folgt AlCl₃ + teilweise reduziertes FeCl₃, reines FeCl₃ und schließlich teilweise reduziertes FeCl₃.

Auch mit reinem *Eisenchlorid*⁹ können öfters vorzügliche Resultate erhalten werden.¹⁰ AlCl₃ und FeCl₃ können aber den Eintritt von Alkylen verschiedenartig lenken: So entsteht bei der Synthese von Tertiärbutyltoluol mit AlCl₃ das m-Derivat, mit FeCl₃ das p-Derivat (45, 46).

Der Ersatz von AlCl₃ bzw. FeCl₃ durch andere Metallchloride¹¹ hat zu keinen bemerkenswerten Resultaten geführt. Quecksilber-, Thallium-, Beryllium-, Thorium-, Titan-, Zinnchloride erwiesen sich als ganz unwirksam. UCl₄, WCl₆, MoCl₅ boten keine Vorteile.¹² Auch SiCl₄, SbCl₃, SbCl₅ sind versucht worden.¹³

¹ GROGGINS, NAGEL: Ind. engin. Chem. **25**, 1083 (1933).

² KORCZYŃSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 868 (1902). — RAY: Journ. chem. Soc. London **117**, 1337 (1920). — ESTREICHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 439 (1900). — KOZAK: Anz. Akad. Krakau **1906**, 407.

³ RADZIEWANOWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 1137 (1895).

⁴ STAUDINGER, GOLDSTEIN, SCHLENKER: Helv. chim. Acta **4**, 342 (1921).

⁵ BILTZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 1960 (1893). — GLEDITSCH: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 1095 (1906). — BILTZ: Journ. prakt. Chem. (2), **142**, 196 (1935).

⁶ NENITZESCU, CANTUNIARI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 1449 (1932).

⁷ MARTIN, PIZZOLATO, MCWATERS: Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 2584 (1935).

⁸ BOSWELL, LAUGHLIN: Canadian Journ. Res. **1**, 400 (1929).

⁹ BIALOBRZESKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1773 (1897).

¹⁰ BATTEGAY, KAPPELER: Bull. Soc. chim. France (4), **35**, 992 (1924).

¹¹ Siehe aber S. 403. ¹² KASCHTANOW: Chem. Ztrbl. **1933** II, 2512.

¹³ TRONOW, LADIGYNA, KARPENKO: Russ. Journ. allg. Chem. **1**, 910 (1932).

Kondensationen mit $NaAlF_3$ erwähnt ein Patent.¹ Brauchbar scheint *Zirkonchlorid* zu sein.² Kondensationen mit *Chlorzink* S. 404. An Stelle von Aluminiumchlorid wird gelegentlich Aluminiumbromid verwendet.³ Es hat den Nachteil größerer Zersetzlichkeit.⁴ — Über $AlCl_3$ - $NaCl$ siehe das Sachverzeichnis.

Aluminiumchlorid ist in trockenem Aether leicht löslich.⁵

*Zersplitternde Wirkung des Aluminiumchlorids.*⁶ Der Wert der FRIEDEL-CRAFTSSchen Reaktion wird dadurch beeinträchtigt, daß Aluminiumchlorid auf die Benzolhomologen auch spaltend wirkt. So entsteht aus Toluol Benzol und Chlormethyl, welch letzteres mit noch unverändertem Toluol unter der Einwirkung des Aluminiumchlorids Xylole bildet usw.

Namentlich bei Gegenwart von Salzsäure macht sich diese unerwünschte Erscheinung fühlbar. Man arbeitet, um solche Zersplitterung einzuschränken, bei möglichst niedriger Temperatur (höchstens 90°).

Das Aluminiumchlorid wirkt ferner manchmal auch umlagernd⁷ oder spaltend⁸ auf die Halogenalkyle. Es kann daher nach FRIEDEL, CRAFTS immer nur der Isopropylrest eingeführt werden, gleichgültig ob n- oder i-Propylhalogen zur Verwendung kam.

Analog entsteht aus n-Butylbromid sek. Butylbenzol, mit Isobutylbromid Tertiärbutylbenzol usw.

Aber auch die aromatisch gebundenen Halogene können unter Umständen Abspaltung⁹ und Übertragung¹⁰ erfahren. Aus Brombenzol kann neben Benzol Dibrombenzol, aus Jodbenzol neben viel Benzol Dijodbenzol entstehen. Chlorbenzol ist resistent.¹¹

Synthesen unter erhöhtem Druck: ADOR, RILLIET: Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 332 (1879); BEAUREPAIRE: Bull. Soc. chim. France (2) **50**, 677 (1888). Chem. Ztrbl. 1930 I, 3237.

Synthesen unter vermindertem Druck (15 mm): KOSMIENSKI, LEWIÓWNA: Roczniki Chemji **14**, 1348 (1934). S. a. S. 459, 490, 531, 794 usw.

Wirkung des Sonnenlichtes. Sonnenlicht unterstützt die Reaktion wesentlich und die Ausbeuten sind besser, wenn die Umsetzung ohne Wärmezufuhr im Sonnenlichte, als wenn sie ohne solches in der Wärme erfolgt.

¹ D. R. P. 554879 (1932).

² KRISHNAMURTI: Chem. Ztrbl. 1929 I, 2215. — WERTYPOROCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1232 (1933).

³ EARL, WILSON: Proceed. Roy. Soc. New South Wales **65**, 178 (1932).

⁴ WERTYPOROCH, SAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1232 (1933).

⁵ BODENDORF: Journ. prakt. Chem. (2), **129**, 340 (1931).

⁶ JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 338 (1885). — ANSCHÜTZ, IMMENDORFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 657 (1885). — COPISAREW: Journ. chem. Soc. London **119**, 1806 (1921).

⁷ GOSSIN: Bull. Soc. chim. France **41**, 446 (1884). — SILVA: Bull. Soc. chim. France **43**, 317 (1885). — SCHRAMM: Monatsh. Chem. **9**, 624 (1888). — SENKOWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 2412 (1890). — GENVRESSE: Bull. Soc. chim. France (3), **9**, 508 (1893). — TISSIER: Ann. Chim. (6), **29**, 360 (1893). — BAUR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 1610 (1894). ⁸ NÖLTING: Chem.-Ztg. **17**, 170 (1893).

⁹ KOHN, MÜLLER: Monatsh. Chem. **30**, 407 (1909). — NOLLER, ADAMS: Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 1889 (1924). — KIMURA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **67**, 394 (1934). — MASHEK: Monatsh. Chem. **56**, 116 (1930). — GROGGINS: Ind. engin. Chem. **23**, 893 (1931).

¹⁰ ROUX: Ann. Chim. (6), **12**, 343 (1887). — ROHFERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1939 (1930). — SALKIND, STEZURO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 953 (1931). — NENITZESCU, CURCĂNEANU, GAVĂT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 346, 1883 (1937).

¹¹ DUMREICHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**, 33, 1866 (1882).

¹² Bei Verwendung von Benzol kann dieses im Überschuß als Verdünnungsmittel dienen.

Lösungsmittel. Als solche dienen zumeist Schwefelkohlenstoff oder Petrolaether (60—90°). Auch Tetrachloraethan wird angewendet. Derartige Verdünnungsmittel sichern den regelmäßigen Gang der Reaktion und lassen die Temperatur in der gewünschten Höhe festhalten. Schwefelkohlenstoff kann gelegentlich Anlaß zu Nebenreaktionen geben.¹

Zur *Ausführung der Synthesen* gießt man in einen geräumigen Kolben mit Rührer, Rückflußkühler und Feuchtigkeitsabschluß eine nicht zu geringe Menge des Lösungsmittels, trägt rasch das gesamte AlCl_3 ein, setzt den Rührer² in Gang und fügt durch einen Tropftrichter das Gemisch aus Kohlenwasserstoff,³ Halogenalkyl⁴ und Verdünnungsmittel in kleinen Mengen zu und wartet immer mit neuer Zugabe ab, bis die unter starker Halogenwasserstoffentwicklung und Selbsterwärmung einsetzende Reaktion nachgelassen hat.

Das eintretende Alkyl geht im allgemeinen in p-Stellung. Wenn m-Derivate gebildet werden (bei höherer Temperatur), dann ist dies die Folge sekundärer Wanderung des Alkyls.⁵

Wenn alles eingetragen ist, erwärmt man (falls erforderlich) auf dem Wasserbade, bis die Gasentwicklung nahezu aufhört. Allzu langes Erwärmen (über höchstens 12—15 Stunden hinaus) ist niemals günstig.

Manchmal wird die Ausbeute etwas besser, wenn man das Aluminiumchlorid allmählich einträgt, doch läuft man dabei Gefahr, das Reagens durch das häufige Öffnen der Gefäße zu schädigen.

Zu der völlig erkalteten Reaktionsflüssigkeit läßt man unter stetem Rühren sehr vorsichtig Wasser fließen, bis keine Reaktion mehr stattfindet, setzt noch Salzsäure zu, um die Aluminiumverbindungen in Lösung zu bringen und destilliert mit Wasserdampf usw.⁶

Halogenbenzol ist nur schwer, mehrfach halogeniertes Benzol oder Nitrobenzol überhaupt nicht alkylierbar.

Toluol: Benzol, CH_3Cl oder Dichloraether, AlCl_3 (2).

Aethylbenzol: Benzol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, AlCl_3 oder Al im HCl -Strom, oder Al + HgCl_2 (3).

m-Xylol: Toluol, CH_3Cl , AlCl_3 . Oder p-, o-Xylol mit AlCl_3 , HCl (5).

Propylbenzol: Benzol, Propylbromid oder Trimethylenbromid, AlCl_3 (9).

Cumol: Benzol, Propyl(Isopropyl)bromid mit $\text{AlCl}_3(\text{Br}_3)$ oder Al, HCl (10);

4-Bromcumol: Brombenzol, Propylchlorid, AlCl_3 (10).

p-Aethyltoluol: Toluol, Aethylidenchlorid, AlCl_3 (13).

Pseudocumol: Toluol, CH_3Cl , AlCl_3 (15).

Mesitylen: ebenso (15).

Sek. Butylbenzol: Butyl(besser sek. Butyl)chlorid, Benzol mit AlCl_3 oder Al + HgCl_2 (18).

Isobutylbenzol: Benzol, Isobutenyldibromid, AlCl_3 (19).

Tert. Butylbenzol: Isobutyl(tert. Butyl)chlorid, Benzol (oder Cumol), AlCl_3 oder Al, HgCl_2 (20); *4-Jodderivat:* Isobutylchlorid, Jodbenzol, AlCl_3 + Al (20).

1.3-Diaethylbenzol: Benzol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, AlCl_3 (28).

1.4-Diaethylbenzol: ebenso (29).

1.4-Dimethyl-2-aethylbenzol: p-Xylol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, AlCl_3 (31).

¹ JÖRG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1466 (1927).

² Über die Wichtigkeit intensiven Rührens GROGGINS, NAGEL: Ind. engin. Chem. **25**, 1083 (1933). ³ Siehe Note 12 auf S. 400.

⁴ Chlormethyl und Chloraethyl werden als Gase eingeleitet.

⁵ BADDELEY, KENNER: Journ. chem. Soc. London **383** (1935).

⁶ Methylierung und Butylierung von *Tetralin* mit AlCl_3 gelingt nicht, dagegen Aethyl-, Isopropyl-, tert. Butyl-, tert. Amylierung. BOEDKER, RAMBACH: Bull. Soc. chim. France (4), **35**, 633 (1924).

- 1.3-Dimethyl-5-ethylbenzol*: m-Xylol, C_2H_5Br , $AlCl_3$ (32).
1.5-Dimethyl-2-ethylbenzol: m-Xylol, Äthylidenchlorid, $AlCl_3$ (33).
Prehnitol: Mesitylen (Pseudocumol), CH_3J , $AlCl_3$ (34).
Isodurool: Mesitylen, $CH_3Cl(J)$, $AlCl_3$ (35).
Durool: Toluol, Pseudocumol oder Mesitylen, $CH_3Cl(J)$ mit $AlCl_3$ oder Al , $HgCl_2$ (35a).
Isoamylbenzol: Benzol, Isoamylchlorid, $AlCl_3$ (38).
Dimethylaethylphenylmethan: Benzol, Isoamylchlorid, frisches $AlCl_3$ (41).
m-tert. Butyltoluol: Toluol, tert. Butylchlorid oder Isobutylchlorid(bromid, jodid), $AlCl_3(Br_3)$ (45); *5-Bromderivat*: m-Bromtoluol, Isobutylchlorid, $AlCl_3$ (45).
p-tert. Butyltoluol: Toluol, tert. Butyl(Isobutyl)chlorid, $FeCl_3$ oder $AlCl_3$ (46).
1-Aethyl-4(3)-isopropylbenzol: Aethylbenzol, Propyl(Isopropyl)bromid, $AlCl_3$ (48).
Pentamethylbenzol:¹ Toluol, Isodurool, Mesitylen, Pseudocumol, CH_3Cl mit $AlCl_3$ oder Al , $HgCl_2$ (57).
Dimethylpropylphenylmethan: Benzol, 2-Chlor-2-methylpentan, $AlCl_3$ (61).
Methyldiaethylphenylmethan: Benzol, 3-Chlor-3-methylpentan, $AlCl_3$ (62).
m-Dipropylbenzol: Propylbenzol, $AlCl_3$, HCl 100° oder Benzol, Propylbromid, $AlCl_3$ (64).
p-Dipropylbenzol: ebenso (65).
p-Propylisopropylbenzol: Propylbenzol, Isopropylbromid, $AlCl_3$ (66).
o(m)-Diisopropylbenzol: Benzol, Isopropylchlorid, $AlCl_3$ (67).
As. Triäethylbenzol: Benzol, C_2H_5Cl , $AlCl_3$ (71).
Sym. Triäethylbenzol: Benzol, C_2H_5Cl , übersch. $AlCl_3$ (72).
Hexamethylbenzol:¹ Toluol, Dichlorbenzol, Isodurool oder Pseudocumol, $AlCl_3$ oder Al , $HgCl_3$ (74).
Heptylbenzol: Benzol, 1.1-Dichlorheptan, $AlCl_3$ (75).
Dimethylisobutylphenylmethan: Benzol, 2-Chlor-2.4-dimethylpentan, $AlCl_3$ (77).
Triäethylphenylmethan: Benzol, Triäethylchlormethan, $AlCl_3$ (78).
Methylaethylpropylphenylmethan: Benzol, 3-Chlor-3-methylhexan, $AlCl_3$ (79).
Dimethylisoamylphenylmethan: Benzol, 2-Chlor-3.5-dimethylhexan, $AlCl_3$ (82).
Methyldipropylphenylmethan: Benzol, 4-Chlor-4-methylheptan, $AlCl_3$ (84).
Diaethylpropylphenylmethan: Benzol, 3-Chlor-3-äethylhexan, $AlCl_3$ (85).
p-Di-tert.-butylbenzol: Benzol oder Cumol, Isobutylchlorid, $AlCl_3$ (87).
1.2.3.4-Tetraäethylbenzol: Benzol, C_2H_5Br , $AlCl_3$ 100° (88).
1.2.4.5-Tetraäethylbenzol: Benzol, C_2H_5Br , $AlCl_3$ in der Kälte (89).
Methylaethylisoamylphenylmethan: Benzol, 5-Chlor-2.5-dimethylheptan, $AlCl_3$ (92).
Aethylidipropylphenylmethan: Benzol, 4-Chlor-4-äethylheptan, $AlCl_3$ (93).
Diaethylisobutylphenylmethan: Benzol, Diaethylisobutylmethylchlorid, $AlCl_3$ (94).
1.3.5-Triisopropylbenzol: Benzol, Isopropylchlorid(bromid), $AlCl_3(Br_3)$ (95).
Propyldiisoamylphenylmethan: Benzol, Propyldiisoamylchlormethan, $AlCl_3$ (96).
Tripropylphenylmethan: Benzol, Tripropylchlormethan, $AlCl_3$ (97).
Methyldiisobutylphenylmethan: Benzol, Methyldiisobutylchlormethan, $AlCl_3$ (98).
Pentaaethylbenzol: Benzol, C_2H_5Br , $AlCl_3$ (99).

¹ Penta- und Hexamethylbenzol entstehen im Verhältnis 3:1 aus Xylol, CH_3Cl und $AlCl_3$. CLÉMENT: Compt. rend. Acad. Sciences 202, 425 (1936).

Dipropylisobutylphenylmethan: Dipropylisobutylchlormethan, Benzol, AlCl_3 (100).

Methyldiisoomylphenylmethan: Benzol, Methyldiisoomylchlormethan, AlCl_3 (101).

Hexaethylbenzol: Benzol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}(\text{Br})$ mit AlCl_3 oder ZrCl_4 (103).

Aethyldiisoomylphenylmethan: Benzol, Aethyldiisoomylchlormethan, AlCl_3 (104).

Isobutyldiisoomylphenylmethan: Benzol, Isobutyldiisoomylmethylchlorid, AlCl_3 (105).

Hexapropylbenzol: Benzol, Propylchlorid, AlCl_3 (108a).

Laurylbenzol: Dodecylchlorid, Benzol, AlCl_3 . Daneben *Dilaurylbenzol* (111).

Varianten der Reaktion von FRIEDEL, CRAFTS.

1. *Aethylaether*, der primär durch das Aluminiumchlorid gespalten wird, gibt mit Benzol polyaethylierte Benzole, als Endprodukt *Hexaethylbenzol* (103).

2. An Stelle von Halogenalkylen können *Olefine*¹ oder *Acetylen* treten, namentlich wenn gleichzeitig HCl anwesend ist.² Die Reaktion erfordert höhere Temperatur.

Neben AlCl_3 erwiesen sich auch BeCl_2 , BF_3 , TiCl_4 , ZrCl_4 , HfCl_4 , ThCl_4 , NbCl_5 und TaCl_5 als wirksame Katalysatoren. In jedem Fall entsteht ein Gemisch von Mono- und Polyalkylbenzolen (mit BeCl_2 10% Hexaethylbenzol). TaCl_5 scheint fast ebenso wirksam zu sein, wie AlCl_3 , dem ZrCl_4 gleich oder überlegen ist. BeCl_2 wirkt erst bei höherer Temperatur. TiCl_4 ist der schwächste Katalysator (GROSSE, IPATIEW¹).

Aethylbenzol: Benzol, Acetylen, Aethylen, AlCl_3 ,¹ Benzol, Aethylen, BeCl_2 (HCl) 60 Stn. 200%; A: 21%;¹ *Dichlorderivat*: p-Dichlorbenzol, Aethylen, AlCl_3 ; *Pentachlorderivat*: Pentachlorbenzol, Aethylen, HCl , AlCl_3 (3).

1.3-Diaethylbenzol, *Tetrachlorderivat*: 1.2.3.5-Tetrachlorbenzol, Aethylen, AlCl_3 (28).

1.3-Dimethyl-5-aethylbenzol: m-Xylol, Aethylen, AlCl_3 (32).

Dimethylaethylphenylmethan: Benzol, Trimethylaethylen, AlCl_3 (41).

3.5-Diaethyltoluol: Toluol, Aethylen, AlCl_3 (54).

Sym. tert. Butylxylol: m-Xylol, Isobutylen, HCl , AlCl_3 (68).³

As. Triaethylbenzol, *3.6-Dichlorderivat*: p-Dichlorbenzol, Aethylen, AlCl_3 (71).

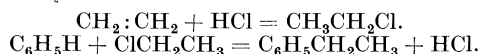
Sym. Triaethylbenzol: Benzol, Aethylen, AlCl_3 (72).

1.2.4.5-Tetraethylbenzol: Dichlorderivat, p-Dichlorbenzol, Aethylen, AlCl_3 (89).

m-Triaethylmethyl-m-xylol: m-Xylol, Methylodiaethylaethylen, HCl , AlCl_3 (91).

Pentaethylbenzol: *Chlorderivat*, Chlorbenzol, Aethylen, AlCl_3 (99).

¹ Siehe BERRY, REID: Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 3142 (1927). Die Reaktion erfolgt nach dem Schema:



GROSSE, IPATIEW: Journ. org. Chem. **1**, 559 (1937).

² Man kann auch die Reaktion durch Zugabe von etwas gesättigtem Alkylhaloid einleiten. D. R. P. 184230 (1907).

³ Oder mit Triisobutylborat. Auch andere *Borsäureester* können für die FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion verwendet werden. F. P. 720034 (1931); E. P. 367792 (1930). *Meta-Substitution* wird auch bei der Einwirkung von Butylbromid, tert. Butylchlorid und von Isobutylbromid auf Toluol beobachtet. SHOESMITH, Mc GECHEN: Journ. chem. Soc. London **1930**, 2231. Auch bei β -Naphthol und tert. Butylchlorid tritt teilweise m-Substitution ein. A. P. 1788529 (1931). Siehe auch WOHL, WERTY-POROCH: Liebigs Ann. **481**, 30 (1930).

Analog reagieren *ungesättigte Alkylhaloide*.

Aethylbenzol: Benzol, Vinylbromid, AlCl_3 (3).

Propylbenzol: Benzol, Allylbromid(chlorid), AlCl_3 (9).

3. Mit Chlorameisensäureester.

Toluol: Benzol, Chlorameisensäuremethylester, AlCl_3 (2).

m-Xylol: Benzol, Chlorameisensäuremethylester, AlCl_3 (5).

Pseudocumol: Toluol, Chlorameisensäuremethylester, AlCl_3 (15).

Tert. Butylbenzol: Benzol, Chlorameisensäurebutylester, AlCl_3 (20).

1.4-Diaethylbenzol: Benzol, Chlorameisensäureaethylester, AlCl_3 (29).

1.4-Dimethyl-2-aethylbenzol: p-Xylol, Chlorameisensäureaethylester, AlCl_3 (81).

1.3-Dimethyl-5-aethylbenzol: m-Xylol, Chlorameisensäureaethylester, AlCl_3 (32).

3.5-Diaethyltoluol: Toluol, Chlorameisensäureaethylester, AlCl_3 (54).

p-Isoamyltoluol: Toluol, Chlorameisensäureisoamylester, AlCl_3 (63).

4. Mit Formaldehyd.

Durol: Mesitylen, Trioxymethylen, AlCl_3 (35a).

5. Dichlormethylaether gibt mit 2 Mol Benzol und AlCl_3 Benzylchlorid:



6. *Sekundäre Alkohole* geben mit AlCl_3 $\text{AlCl}_2(\text{OR})$, das auf aromatische Kohlenwasserstoffe nach dem Schema:



einwirkt. A: bis 70%.

So können *Cumol*, *Diisopropylbenzol*, *p-Cymol*, *sek. Butylbenzol* und *sek. Butyltoluol* gewonnen werden.¹ Noch leichter reagieren aliphatische tertiäre Alkohole und mit noch besseren Ausbeuten. Auf 2—3 Mol Benzol usw. verwendet man 0,5 Mol AlCl_3 und hält die Temperatur unter 30°.²

7. *Alkylsulfate*, *Tetraethyl-o-silikat*, *Diaethylcarbonat* können die Halogenalkyle ersetzen.

Die Reaktion ergibt mit Benzol und AlCl_3 mittels Dimethylsulfat A: 60%, Diethylsulfat A: 71,4%, Diisopropylsulfat A: 44,2%, Dibutylsulfat A: 43,6%, Tetraethyl-o-silikat A: 53,3%, Diaethylcarbonat A: 56,4%.³

Im Phenolring befindliche Alkyle können unter der Wirkung von AlCl_3 bei Gegenwart von Benzol wandern, so daß Phenol und Alkylbenzole resultieren.

Tert. Butylbenzol: p-tert.-Butylphenol, Bzl, AlCl_3 (20).

Tert. Amylbenzol: p-tert.-Amylphenol, Bzl, AlCl_3 (20).

Beim Bromieren von m-Xylol (und Hexahydro-m-xylol) in Gegenwart von Al entsteht *Tetrabrom-p-xylol*.⁴

Kondensationen mit Chlorzink.

Benzylchlorid(bromid): Benzol, $\text{CH}_2\text{Cl}_2(\text{Br}_2)$, ZnCl_2 (2).

Aethylbenzol: Benzol, Diaethylaether, ZnCl_2 (3).

ω-ω'-Dichlor(brom)-p-xylol: Benzol, Dichloraether, ZnCl_2 oder mit Benzylchlorid (6).

¹ ZUKERWANIG, NASAROWA: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 5. 767 (1935).

² HUSTON, HSIE: Journ. Amer. chem. Soc. 58, 439 (1936).

³ KANE, LOWY: Journ. Amer. chem. Soc. 58, 2605 (1936).

⁴ LEWINA: Wiss. Ber. Moskauer Staatsuniv. 6, 267 (1936).

Tert. Butylbenzol: Benzol, Isobutylalkohol, ZnCl_2 (20).
m-tert. Butyltoluol: Toluol, Isobutylalkohol, ZnCl_2 (45).
Sym. tert. Butylxytol: m-Xylol, Isobutylalkohol, ZnCl_2 (68).

Kondensationen mit Zinntetrachlorid.¹

Benzylchlorid: Benzol, Chlormethylaether, SnCl_4 (2).
p-Xyloylchlorid: Toluol, Chlormethylaether, SnCl_4 (6).
2.4(2.5, 3.4)-Dimethylbenzylchlorid: m(p, o)-Xylol, Chlormethylaether, SnCl_4 (15).

Kondensationen mit Schwefelsäure.

A. Mit konzentrierter Schwefelsäure oder Oleum.

Man läßt am besten den Kohlenwasserstoff mit 1 Vol. Alkohol, $1\frac{1}{2}$ Vol. H_2SO_4 stehen. Ein zweites Radikal geht hauptsächlich in p-, daneben in o-Stellung. Isobutyl wird in tert. Butyl verwandelt.²

o.2-Chlor-4-nitro-o-xytol: p-Nitrotoluol, Dichloraether, Oleum (4).

Propylbenzol: Benzol, Propylalkohol, H_2SO_4 (9).

o-Chlormethyl-p-xytol: p-Xylol, Formalin-HCl, H_2SO_4 (15).

Tert. Butylbenzol: Benzol, Isobutylalkohol, Oleum (20).

p-Cymol: Toluol, Isopropylalkohol, H_2SO_4 (26).

Prehnitol: Durolsulfosäure, H_2SO_4 (34).³

p-tert. Butyltoluol: Toluol, Isobutylalkohol, Oleum (46).

β -Phenylhexan: Benzol, Hexen-1, H_2SO_4 (58).

Sym. tert. Butylxytol: m-Xylol, Isobutylalkohol, H_2SO_4 (68).

Tert. Butyl-p-cymol: Cymol, tert. Butylalkohol, H_2SO_4 (83).

p-Di-tert.-butylbenzol: Benzol, Isobutylalkohol, Oleum (87).

1.2.4.5-Tetraisopropylbenzol: Benzol, Isopropylalkohol, H_2SO_4 (102).

Hexaethylbenzol: Pentaethylbenzol, H_2SO_4 (103).³

B. Methode von HANS MEYER, BERNHAUER.⁴

Mit einer Reihe aliphatischer primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole, bei Hexahydrophenol usw., gelingt die Einführung von Alkylresten sehr leicht schon mit verdünnter Schwefelsäure.

Die Methode gegenüber der Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure bietet den Vorteil, daß Verharzung fast immer vermieden wird und die in vielen Fällen störende Sulfonierung meist unterbleibt.

Zur Ausführung wird gewöhnlich das Gemisch der Ausgangssubstanzen in etwa 70—80proz. Schwefelsäure innerhalb 3—5 Stunden unter kräftigem Rühren eintropfen gelassen. Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen am besten bei 70—80° Badtemperatur, kann aber in manchen Fällen, z. B. bei Kondensationen mit Benzylalkohol, bis auf 40° herabgesetzt werden.

Wenn der aromatische Stoff nicht in Alkohol löslich ist, wird nur der letztere zutropfen gelassen und die zweite Reaktionskomponente entweder auf einmal oder partienweise in die Schwefelsäure eingetragen.

Zu rasches Einbringen des Alkohols ist zu vermeiden, da sonst Selbstkondensation des letzteren die Ausbeute schmälern kann.

¹ Kondensationen mit *Berylliumbromid*: PAJEAU: Compt. rend Acad. Sciences **204**, 1347 (1937).

² KIRRMANN, GRAVES: Bull. Soc. chim. France (5), **1**, 1494 (1934). — DESSEIGNE: Compt. rend. Acad. Sciences **200**, 466 (1935).

³ Zersplitternde Wirkung der Schwefelsäure.

⁴ HANS MEYER, BERNHAUER: Monatsh. Chem. **53/54**, 721 (1929).

Unter den primären Alkoholen nimmt der Benzylalkohol eine Ausnahmestelle ein, denn alle übrigen primären Alkohole liefern Derivate des zugehörigen sekundären oder tertiären Alkohols. So führt Verwendung von primärem Propylalkohol zu Isopropylderivaten, von normalem Butylalkohol zu sekundären Butylderivaten und des primären Isobutylalkohols zu tertiären Butylderivaten. Es ist daher beispielsweise für die Gewinnung von Isopropylprodukten die direkte Verwendung von Isopropylalkohol vorzuziehen.

Bei der Reaktion ist wohl die intermediäre Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe und Anlagerung von Schwefelsäure an die entstandene Doppelbindung unter Bildung von Alkylschwefelsäuren anzunehmen, die sich dann mit der aromatischen Verbindung umsetzen.

Die jeweilige Bildung der sekundären bzw. tertiären Alkylschwefelsäuren wird verständlich, wenn man die größere Reaktionsfähigkeit des wasserstoffärmeren Kohlenstoffatoms berücksichtigt.

Diese Annahme bietet auch eine Erklärung dafür, daß Methylalkohol nicht zur Reaktion gebracht werden kann und daß Aethylalkohol nur bei höherer Temperatur (unter Druck bei 170°) in Reaktion tritt.

Was die Zahl der eintretenden Alkylgruppen anbelangt, so hat man es in weitgehendem Maße in der Hand, ob man vorwiegend Mono-, Di- oder Polyalkylierung erreichen will.

Die Stellen, an denen der Eintritt der Alkylgruppen in den aromatischen Kern erfolgt, lassen sich auch zumeist voraussagen. In der Benzolreihe tritt der zweite Alkylrest in der Hauptmenge in p-Stellung, daneben wird in geringem Ausmaße o-Substitution beobachtet. Ist die p-Stellung besetzt und sind gleichzeitig stark negativierende Gruppen vorhanden, wie z. B. bei p-Dichlorbenzol oder bei p-Kresol, so findet überhaupt keine Alkylierung statt. p-Xylol liefert nur schlechte Ausbeuten an Alkylderivaten. Die Nitro- und Aminogruppe ist ebenfalls der Reaktion nicht günstig. Doch kann der Einfluß der Nitrogruppe durch den Eintritt von positivierenden Alkylgruppen wettgemacht werden (Nitrotoluol). In der Benzolreihe wirkt auch der Eintritt einer Sulfogruppe der Alkylierbarkeit entgegen. Auch hier wird Reaktionsfähigkeit beobachtet, wenn eine Alkylgruppe im Benzolkern vorhanden ist. So kann man Toluolsulfosäure alkylieren, nicht aber Benzolsulfosäure.

Cumol: Benzol, Isopropylalkohol,¹ 80proz. H₂SO₄. Ebenso *p-Chlorcumol* (10).

p-Diisopropylbenzol: Benzol, Isopropylalkohol,¹ 80proz. H₂SO₄ (67a).

1.3.4-Triisopropylbenzol: Benzol, Isopropylalkohol,¹ 80proz. H₂SO₄ (95a).

Tert. Butylbenzol: Benzol, Isobutylalkohol,² 70proz. H₂SO₄ (20).

Tert. p-Dibutylbenzol: Benzol, Isobutylalkohol,² 80proz. H₂SO₄ (80).

Sek. Butylbenzol: Benzol, sek. Butylalkohol,³ 75proz. H₂SO₄ (18).

Sek. o(p)-Dibutylbenzol: Benzol, sek. Butylalkohol,³ 80proz. H₂SO₄ (80a).

p-Cymol: Toluol, Isopropylalkohol,³ 80proz. H₂SO₄ (26).

p-tert. Butyltoluol: Toluol, Isobutylalkohol, 80proz. H₂SO₄ (46).

Sek. p-Butyltoluol: Toluol, sek. Butylalkohol, 80proz. H₂SO₄ (44a).

4-Nitro-m-cymol: o-Nitrotoluol, Isopropylalkohol, 85proz. H₂SO₄ (25).

Benzolringbildung aus doppelt ungesättigten Säuren.

Aethylbenzol: Vinylacrylsäure, Ba(OH)₂ dest. (3).

o-Propyltoluol: Sorbinsäure, Ba(OH)₂ dest. (21).

¹ Mit n-Propylalkohol ebenso.

² Mit Trimethylcarbinol ebenso.

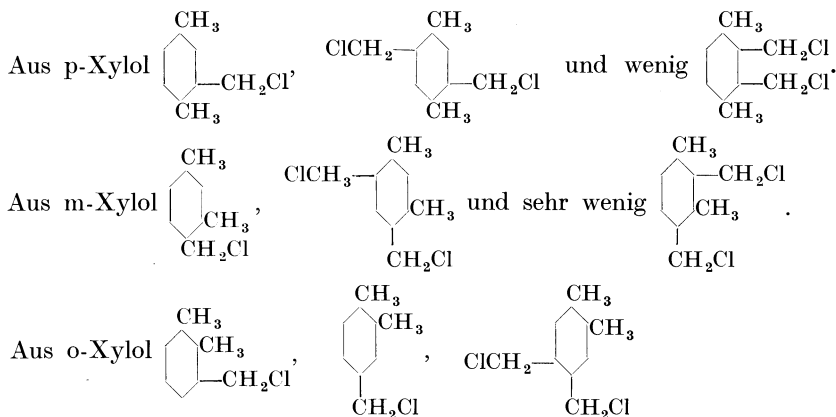
³ Ebenso mit n-Butylalkohol.

Alkylierung von Na-Phenyl.¹

Aethylbenzol: Na-Phenyl, C₂H₅Br(J) (3).

Chlormethylierungsmethode.²

Mit Formaldehyd-Salzsäure werden erhalten:



Aus 1.2.3- und 1.2.4-Trimethylbenzol *Di(chlormethyl)trimethylbenzol*, aus dem leicht durch Reduktion *Pentamethylbenzol* zu erhalten ist.

Man turbinert die Kohlenwasserstoffe mit Formalin 7 Stunden bei 60—70° unter Einleiten von HCl.

Synthesen durch Ringerweiterung.

Tetrabrom-p-xylol: 1.2-Methylaethylcyclopentan, Brom, AlBr₃.³

Synthesen unter Ringsprengung.

α-Bromisobutylbenzol: 1-Methyl-2-phenylcyclopropan, HBr (19).

Für das *Hexamethylbenzol* sind noch zwei weitere Synthesen angegeben:

1. Phenol, Methanol über Al₂O₃ bei 400—450° (74).
2. Trimethylphenylammoniumjodid(chlorid) 250—300°, oder HCl-Xylidin oder Pseudocumidin, CH₃J Rohr 250° (74).

Beschreibung der Synthesen.

1. Benzol C₆H₆.

I. Acetylen über Glas, Ni, Fe bei 300—500°. A: gering.⁴

Gemisch von Acetylen und N₂ (1:3) bei 650° über auf Tonscherben niedergeschlagenes TeO₂. A: 33%.⁵

¹ Mit Na reagiert es leichter in Dimethyläther oder Dimethylglykoläther als in Diaethyläther (Naphthalin- und Diphenyl-Na). SCOTT, WALKER, HANSLEY: Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 2442 (1936). Anthracen, 1.2-Benzanthren, 1.2.5.6-Dibenzanthren, Methylcholanthren addieren Na und Li in Äther + Benzol. BACHMANN: Journ. org. Chem. **1**, 347 (1936). *9-Phenylphenanthren* reagiert nur mit Li. BERGMANN, BERGMANN: Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1443 (1937).

² BRAUN, NELLES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **67**, 1094 (1934).

³ TARASSOWA: Wiss. Ber. Moskauer Staatsuniv. **7**, 173 (1934).

⁴ HILPERT: Kohle **1917 I**, 271.

⁵ D. R. P. 547080 (1932). — CLEMO, MCQUILLEN: Journ. chem. Soc. London **1935**, 851.

2. 171 g Ba(OH)₂, 161 g Bariumcarbid 600—800°. A: 4,2 g.¹
3. Trimethyläthylen, Erythren, Isopren oder 2.3-Dimethylbutadien-1.3 über Koks bei 750—800°. A: 5,3%.²
4. Bei der radiochemischen Polymerisation von Acetylen durch α -, β - und γ -Strahlung.³

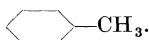
Hexachlorderivat: 1. Kohle im Chlorstrom + B₂O₃ Rotglut. A: ansehnlich.⁴

2. CHCl₃ + etwas Jod 400—500°⁵ oder über erhitztes *Titanoxyd*. A: gering.⁶
Oder im *Lichtbogen*.⁷

3. Tetrachloraethan, Trichloraethylen langsam bei 400—500° über Bimsstein.⁸
1.3.5-Tribrombenzol: Bromacetylen im *Licht* stehen. A: 10%.⁹

Hexabrombenzol: Tetrabrommethan längere Zeit 300—400°. A: gering.¹⁰

2. Toluol.



1. Benzol, CH₃J, etwas Jod, Rohr 250°.¹¹
2. Benzol, 1/5 AlCl₃ + CH₃Cl einleiten.¹²
3. Benzol, Dichloraether, AlCl₃¹³ oder 20 g Bzl, 5 g Chlorameisensäuremethylester, 13 g AlCl₃. A: 2 g.¹⁴
4. Brombenzol, CH₃J, Na.¹⁵
5. 50 g Brombenzol, 7,7 g Mg, 300 ccm Ä auf 50 g Dimethylsulfat, Ä, Wb. A: 41%.¹⁶ Mit p-Toluolsulfosäuremethylester A: 38%.¹⁷

p-Bromderivat: C₆H₄BrMgBr, Ä, Dimethylsulfat. A: 12%.¹⁸

Benzylchlorid: 1. Benzol, Chlormethyläther, SnCl₄ in CS₂ oder CCl₄ bei —10°. A: 57 g.²¹
Oder mit AlCl₃.²⁰

2. 108 g Benzol, 68 g ZnCl₂ + allm. 79,5 g CH₂Cl₂ bei 10° 1 St. schütteln. A: 57 g.²¹
Analog *Benzylbromid*. A: gleich gut.

3. Äthylbenzol.



1. 1000 g Benzol, 500 g C₂H₅Br Wb. + allm. 100 g AlCl₃. A: 90%.²² Mit Al im HCl-Strom A: 70%, mit Al + HgCl₂ A: 73%.²³
2. Benzol + Acetylen, AlCl₃²⁴ oder + Äthylidenchlorid(bromid),²⁵ Vinylbromid,²⁵

¹ D. R. P. 125936 (1901).

² STAUDINGER, ENDLE, HEROLD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2472 (1913).

³ MUND, ROSENBLUM: Journ. phys. Chem. **41**, 469 (1937).

⁴ LORENZ: Liebigs Ann. **247**, 235, 245 (1889).

⁵ CONDUCHÉ: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 1182 (1914).

⁶ RENZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 249 (1906).

⁷ TARCZYNSKI: Ztschr. Elektrochem. **22**, 252 (1916).

⁸ D. R. P. 222622 (1910). — NICODEMUS: Journ. prakt. Chem. (2), **83**, 317 (1911).

⁹ SSABANEJEW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18 R**, 374 (1885).

¹⁰ MERZ, WEITH, WAHL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 2239 (1878).

¹¹ RAYMAN, PREIS: Liebigs Ann. **223**, 317 (1884).

¹² FRIEDEL, CRAFTS: Ann. Chim. (6), **1**, 460 (1884).

¹³ GARDEUR: Bull. Acad. Roy. Belg. (3), **34**, 920 (1898).

¹⁴ KUNCKELL, ULEX: Journ. prakt. Chem. (2), **87**, 228 (1913).

¹⁵ TOLLENS, FITTIG: Liebigs Ann. **131**, 303 (1864).

¹⁶ TRUFFEAULT: Compt. rend. Acad. Sciences **202**, 1286 (1936).

¹⁷ HOUBEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 3086 (1903).

¹⁸ BERT: Compt. rend. Acad. Sciences **176**, 840 (1923).

¹⁹ SOMMELET: Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 1445 (1913).

²⁰ GRASSI, MASELLI: Gazz. chim. Ital. **28 II**, 477 (1898).

²¹ STEPHEN, SHORT: Journ. chem. Soc. London **117**, 516 (1920).

²² BÉHAL, CHOAY: Bull. Soc. chim. France (3), **11**, 207 (1894).

²³ RADZIEWANOWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 1137 (1895).

²⁴ PARONE: L'Orosi **25**, 148 (1902).

²⁵ ANSCHÜTZ: Liebigs Ann. **235**, 302, 331 (1886).

α,β -Dichlordiaethylaether¹ mit Aethylen 70—90° rühren. A: üb. 50%.^{2, 3}

3. Benzol, Diaethylaether, ZnCl₂ 180°.⁴

4. Vinylacrylsäure, Ba(OH)₂ dest.⁵

5. 5 g Na-Phenyl, Ligroin, Aethylbromid(jodid) kühlen. A: 2 g.⁶

6. 27 g Na, 100 cem Ä, 60 g Brombenzol, 60 g C₂H₅Br 1 T stehen. A: 25 g.⁷

7. 4,9 g Mg, 29 g CH₃J, Ä (Ä abdest.) + allm. Benzylchlorid, 5 Stn. Wb. A: 37%.⁸ Oder BenzylMgCl, Ä, Dimethylsulfat.⁹ Oder + p-Toluolsulfosäuremethylester. A: 40%.⁴⁰ Oder aus C₆H₅MgBr, Ä, p-Toluolsulfosäureaethylester.¹⁰

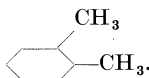
8. Aethylbenzylaether, CH₃MgBr, Ä (bei 110° konz.) 8 Stn. 160—180°. A: 39,6%.¹¹

4-Chlorderivat: 600 g Chlorbenzol, 240 g C₂H₅Br, 15 g AlCl₃ Wb. A: 60 g.¹²

2,5-Dichlorderivat: p-Dichlorbenzol, AlCl₃ 125—150°, Aethylen einl.¹³

Pentachlorderivat: Aethylen durch rauch. HCl, dann in 35 T. Pentachlorbenzol, 4 T. AlCl₃ zuletzt bei 150°.¹³

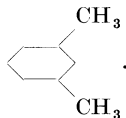
4. o-Xylol.



15 g o-Bromtoluol, Bzl, 75 g CH₃J, 25 g Na E.K.¹⁴

ω-2-Chlor-4-nitroderivat: 10 g p-Nitrotoluol, 20 g Dichloräther, 50 g 20proz. Oleum 12 Stn. stehen. A: gut.¹⁵

5. m-Xylol.



1. 500 g Toluol, 15% AlCl₃ 80—85° 24 Stn. CH₃Cl durchleiten. A: 28 g.¹⁶

2. p-Xylol, AlCl₃ 6 Stn. HCl bei 40—50° durchleiten, oder 50 g o-Xylol, 10 g AlCl₃ 6 Stn. HCl bei 100° durchleiten.¹⁷

3. m-Jodtoluol, CH₃J, Na 1 Woche Wb. A: gering, mit Brommethyl überhaupt keine Reaktion.¹⁸

4. Chlorameisensäuremethylester, Bzl, AlCl₃.¹⁹

5. 10 g Methylheptenon + 75proz. H₂SO₄, 2 g P₂O₅ oder 20 g ZnCl₂.²⁰

¹ GARDEUR: Bull. Acad. Roy. Belg. (3), **34**, 920 (1898).

² BALSOHN: Bull. Soc. chim. France (2), **31**, 540 (1879).

³ MILLIGAN, REID: Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 207 (1922).

⁴ BALSOHN: Bull. Soc. chim. France (2), **32**, 618 (1879).

⁵ KUHN, DEUTSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 46 (1932).

⁶ ACREE: Amer. chem. Journ. **29**, 591 (1903).

⁷ GATTERMANN: Praxis, 12. Aufl., 259 (1914).

⁸ SPÄTH: Monatsh. Chem. **34**, 1991 (1913).

⁹ HOUBEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 3085 (1903).

¹⁰ GILMAN, BEABER: Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 518 (1925).

¹¹ SPÄTH: Monatsh. Chem. **35**, 328 (1914).

¹² SCHREINER: Journ. prakt. Chem. (2), **81**, 557 (1910).

¹³ JETRATI: Ann. Chim. (6), **6**, 476, 502 (1885).

¹⁴ JANNASCH, HÜBNER: Liebigs Ann. **170**, 117 (1873). — RAYMAN: Bull. Soc. chim. France (2), **26**, 532 (1876).

¹⁵ STEPHEN, SHORT, GLADDING: Journ. chem. Soc. London **117**, 525 (1920).

¹⁶ JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 342 (1885).

¹⁷ HEISE, TÖHL: Liebigs Ann. **270**, 168 (1892). — MUNDICI: Gazz. chim. Ital.

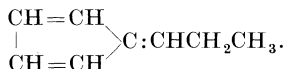
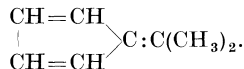
34 II, 121 (1904). ¹⁸ WROBLEWSKI: Liebigs Ann. **192**, 200 (1878).

¹⁹ KUNCKELL, ULEX: Journ. prakt. Chem. (2), **87**, 228 (1913).

²⁰ WALLACH: Liebigs Ann. **395**, 83 (1913); **396**, 278 (1913). — CROSSLEY, RENOUF: Journ. chem. Soc. London **95**, 936 (1909). — AUWERS, EISENLOHR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 833 (1910).

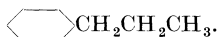
6. *p*-Xylol.

1. 500 g *p*-Bromtoluol, Bzl, CH_3J , Na 20°. A: 100 g.¹ Oder 50 g *p*-Dibrombenzol, 80 g CH_3J , 25 g Na, Ä. A: 50%.¹
2. 50 g Bromtoluol, 7,1 g Mg, Ä + 37 g Dimethylsulfat, Ä. A: 72,2%.² Mit *p*-Toluolsulfosäuremethylester A: 29,2%.³
- ω*.*ω*'-Dichlor(brom)derivat: 72 g Bzl 10° auf 17,2 g Dichloraether, 34 g ZnCl_2 10 Stn. 35°. A: 22 g. Oder 25 g Benzylchlorid, Dichloraether, ZnCl_2 18 Stn. 30—35°. A: 10 g.⁴
- ω*-4-Chlor-2-nitroderivat: 20 g Dichloraether, 20 g *o*-Nitrotoluol + in 2 Stn. 25 g AlCl_3 . 12 Stn. stehen. A: gut.⁴
- p*-Xylolchlorid: Toluol, Chlordimethylaether + SnCl_4 , $\text{CS}_2(\text{CCl}_4)$ bei —10°.^{5, 6}

7. *ω*-Aethylfulven.Cyclopentadien, Propionaldehyd, alk. Na-Aethylat.⁷8. *ω*.*ω*-Dimethylfulven.

1. CyclopentadienylMgBr, Ä + Aceton.⁸
2. 13,2 g Cyclopentadien, 11,6 g Aceton + 4,6 g Na, A 30° oder 6,2 g Cyclopentadien mit 70 ccm konz. methylalk. KOH, 5,4 g Aceton. A: 80%.⁹

9. Propylbenzol.



1. 19 g Benzylchlorid(jodid) auf (4,86 g Mg, 22 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, Ä) 3 Stn. 100°. A: 30%. Mit Benzyljodid A: 15%.¹⁰ Besser 253 g Benzylchlorid, 1000 g Ä in 1/2 St. in 200 ccm Ä, 48,6 g Mg (Jod) 15 Min. kochen. In 1 1/2 Stn. 616 g Diaethylsulfat (Toluolsulfosäureester) eintr., 1 St. kochen. A: 75%.¹¹ Rühren!
2. 1,22 g Mg, 5,5 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, Ä bei 120° konz. + 9,2 g Phenylbenzylaether 15 Stn. 170—190°. A: 3 g.¹²
3. Brombenzol, Propylbromid, Na, Ä. A: fast quant.¹³
4. 80 g Benzol, 60 g Propylbromid, 10 g AlCl_3 —2°. A: 20 g.¹⁴
5. Benzylchlorid, etw. üb. $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ schwach erwärmen.¹⁵
6. 100 g Allylbromid, 90 g Bzl, 15 g Zn kochen. A: 5 g.¹⁶ Oder: 150 g Bzl, 20 g

¹ JANNASCH: Liebigs Ann. 171, 79 (1874).² HOUBEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 3086 (1903).³ Siehe Note 10 auf S. 409.⁴ Siehe Note 15 auf S. 409.⁵ VAVON, BOLLE: Compt. rend. Acad. Sciences 204, 1826 (1937).⁶ SOMMELET: Compt. rend. Acad. Sciences 157, 1445 (1913).⁷ SCHOHL: Diss. Karlsruhe 67 (1907).⁸ GRIGNARD, COURTOT: Compt. rend. Acad. Sciences 158, 1766 (1914).⁹ THIELE, BALHORN: Liebigs Ann. 348, 6 (1906).¹⁰ SPÄTH: Monatsh. Chem. 34, 1993 (1913). — BERT: Compt. rend. Acad. Sciences 186, 587 (1928).¹¹ GILMAN, BEABER: Journ. Amer. chem. Soc. 47, 523 (1925). — Org.-Synth. I, 460 (1932).¹² SPÄTH: Monatsh. Chem. 35, 329 (1914).¹³ FITTIG: Liebigs Ann. 149, 324 (1869).¹⁴ KONOWALOW: Bull. Soc. chim. France (3), 16, 864 (1896).¹⁵ PATERNÒ, SPICA: Gazz. chim. Ital. 7, 21 (1877).¹⁶ SCHUKOWSKI: Bull. Soc. chim. France (3), 16, 126 (1896).

AlCl_3 und etwas HCl bis zur Abscheidung einer dunkelroten Schicht erwärmen, gut kühlen, 50 g Allylchlorid, 1 Vol. Bzl zutropfen. A: 55 g.¹

7. 250 g Bzl, 30 g AlCl_3 , 90 g Trimethylenbromid Wb. A: 24 g.²

8. Bzl, Propylalkohol, H_2SO_4 .³

10. Cumol.



1. Brombenzol, 100 g Isopropyljodid, Na, 6 Vol. Ä mehrere Stunden kochen. A: 5 g.⁴

2. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä + Isopropylsulfat. A: 10%.⁵

3. Bzl, Isopropylbromid, AlCl_3 kochen.⁶

4. Bzl, Propylbromid, AlBr_3 .⁷

5. 300 g Bzl, 3 g Al, 77 g Isopropylchlorid, HCl-Strom. 48 Stn. stehen, 2 Stn. Wb. A: 66%.⁸

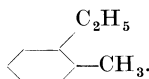
6. Benzalchlorid, 6 Vol. Ä, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ 12—15 Stn. kochen.⁹

7. 50 g Benzol, 19 g Isopropylalkohol, 400 ccm 80proz. H_2SO_4 3—4 Stn. 65° (Bad). A: 65%.¹⁰

4-Bromderivat: Brombenzol, Propylchlorid, AlCl_3 .¹¹

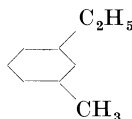
4-Chlorderivat: 115 g Chlorbenzol, Isopropylalkohol 80proz. H_2SO_4 70°. A: 112 g.¹⁰

11. o-Aethyltoluol.



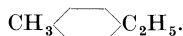
o-Brom(Jod)toluol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (J), Na, 5 T. Ä $\frac{1}{2}$ St. kochen.¹²

12. m-Aethyltoluol.



m-Brom(besser als Chlor)toluol, 1,3 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ langsam zu 3 At. Na, Ä, E.K. A: gut.¹³

13. p-Aethyltoluol.



1. 30 g p-Bromtoluol, 12 g Na, 80 ccm Benzol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (besser als J). A: 35%.¹⁴

2. 180 g Toluol, 30 g Aethylidenchlorid, 20 g AlCl_3 12 Stn. stehen.¹⁵

3. TolyMgBr, Ä, p-Toluolsulfosäureester. A: 36,6%.¹⁶

¹ WISPEK, ZUBER: Liebigs Ann. **218**, 379 (1883).

² BODROUX: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 155 (1901).

³ BROCHET, BOULENGER: Compt. rend. Acad. Sciences **117**, 236 (1893).

⁴ JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**, 1260 (1875).

⁵ BERT: Compt. rend. Acad. Sciences **176**, 840 (1923).

⁶ KONOWALOW: Bull. Soc. chim. France (3), **16**, 865 (1896).

⁷ SILVA: Bull. Soc. chim. France (2), **43**, 317, 588 (1885).

⁸ RADZIEWANOWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 1137 (1895).

⁹ LIEBMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**, 46 (1880).

¹⁰ HANS MEYER, BERNHAUER: Monatsh. Chem. **53/54**, 725 (1929).

¹¹ BOEDTKER: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 829 (1906).

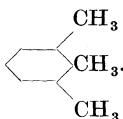
¹² CLAUß, MANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 1121 (1885). — AUWERS: Liebigs Ann. **419**, 109 (1919).

¹³ BARTOW, SELLARDS: Journ. Amer. chem. Soc. **27**, 370 (1905).

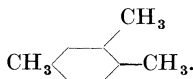
¹⁴ GLINZER, FITTIG: Liebigs Ann. **136**, 312 (1865). — DEFREN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2649 (1895).

¹⁵ ANSCHÜTZ: Liebigs Ann. **235**, 313 (1886).

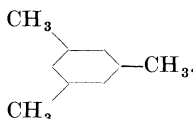
¹⁶ GILMAN, BEABER: Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 518 (1925).

14. *Hemellitöl*.

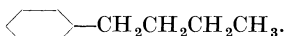
1. Vic. Brom-m-xylol, CH_3J , Na, Ä. A: sehr gut.¹
2. 3-Jod-o-xylol, CH_3J , Na, Ä.²

15. *Pseudocumulol*.

1. Toluol, CH_3Cl , AlCl_3 . Daneben *Mesitylen*.³
 2. 30 g Dibromtoluol, Bzl, 60 g CH_3J , 17 g Na 3 Stn. kochen. A: 1,8 g. Besser 2-Brom-p-xylol oder 4-Brom-m-xylol, CH_3J , Na kochen. A: sehr gut.⁴
 3. 20 g Phoron (Isophoron, Campherphoron) + 15 g P_2O_5 , 30 g Quarzsand oder + ZnCl_2 erhitzen. A: 3 g. Daneben *Mesitylen*.⁵
 4. Toluol, Chlorameisensäuremethylester, AlCl_3 .⁶
- o*-Chlormethyl-p-xylol: p-Xylol, 5 T. H_2SO_4 , 1,3 Mol Formalin 60—70°, HCl einl. 7 Stn. A: sehr gut.⁷
- 2,4(2,5, 3,4)-Dimethylbenzylchlorid: m(p, o)-Xylol, Chlordimethylether, 2—3 T. $\text{CS}_2(\text{CCl}_4)$ + $1\frac{1}{4}$ Mol SnCl_4 —10°. $\frac{1}{2}$ St. stehen. A: 50%.⁸

16. *Mesitylen*

1. Allylen, H_2SO_4 , wenig Wasser, dest.⁹
2. 75 ccm Aceton, 150 ccm Phosphorsäure 1,75 2 T stehen. A: 11,5 g.¹⁰
3. 4600 g Aceton E.K., 4160 ccm H_2SO_4 in 5—10 Stn. einrühren (unter 10° halten), 4 Stn. in der Kälte weitererrühren, 24 Stn. 20°. A: 510—600 g.¹¹
4. Aceton + 8% HCl 24 Stn. 195° Rohr. A: 47%. + 100% HCl 24 Stn. 175° Rohr. A: 46,7%.¹²

17. *Butylbenzol*

1. Brombenzol, Butylbromid, Na, Bzl kochen.¹³
2. Benzylchlorid(bromid), Propylbromid, Na ohne Verdünnung. A: fast quant.¹⁴
3. BenzylMgCl, Ä, p-Toluolsulfosäurepropylester. A: 35,6%.¹⁵

¹ JACOBSEN, DEIKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 904 (1887).

² AUWERS: Liebigs Ann. **419**, 116 (1919).

³ ADOR, RILLIET: Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 329 (1879).

⁴ JANNASCH: Liebigs Ann. **176**, 284 (1875). — JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 2352 (1881).

⁵ KERP: Liebigs Ann. **290**, 148 (1895).

⁶ KUNCKEL, ULEX: Journ. prakt. Chem. (2), **87**, 229 (1913).

⁷ BRAUN, NELLES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **67**, 1096 (1934).

⁸ SOMMELET: Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 1445 (1913).

⁹ FITTIG, SCHROHE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 367 (1884).

¹⁰ NEOGI: Journ. chem. Soc. London **99**, 1251 (1911).

¹¹ TITSCHENKO: Bull. Soc. chim. France (4), **47**, 1137 (1930). — Org.-Synth. I, **334** (1932).

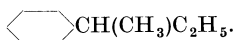
¹² DESSEIGNE: Compt. rend. Acad. Sciences **200**, 466 (1935).

¹³ BALBIANO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 296 (1877).

¹⁴ RADZISZEWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**, 261 (1876).

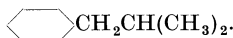
¹⁵ Siehe Note 16 auf S. 411.

18. Sek. Butylbenzol



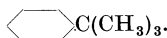
1. 1'-Brom-1-äthylbenzol, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Ä kühlen.¹
2. 1'-Brom-1-äthylbenzol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Bzl, Na. A: gering.²
3. 363 g Benzol + 82 g Butylchlorid, 230 g Bzl + AlCl_3 oder + 4,5 Al, 67,5 g HgCl_2 (besser mit sek. Butylchlorid) 2 T 0°, dann Wb. A: 82,5%.^{2,3}
4. Benzol, sek. Butylalkohol 70proz. H_2SO_4 Wb.⁴

19. Isobutylbenzol



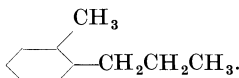
1. 260 g Brombenzol, 300 g Isobutyljodid, Na, Bzl. A: 27%.²
 2. Isopropyljodid, Benzylchlorid, Ä, Na.⁵
 3. 75 g Isobutenyldibromid, 150 g Bzl, 20 g AlCl_3 1½ Stn. stehen, Wb. A: 11 g.⁶
 4. 2,43 g Mg, 15,7 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, Ä bei 100° konz. + 13,7 g Isobutylbromid 30 Stn. 100°. A: 20%.⁷
- α -Bromderivat: 1-Methyl-2-phenylcyclopropan, rauch. HBr kühlen.⁸

20. Tert. Butylbenzol



1. 75 g Bzl, 30 g Isobutylehlorid (oder tert. Butylchlorid), 3 g AlCl_3 —18°, 48 Stn. 0° stehen. A: 70%.⁹
 2. 200 g tert. Butylchlorid, 500 g Bzl auf 164 g HgCl_2 , 11 g Al, 900 g Bzl tropfen.¹⁰
 3. Isobutylchlorid, Cumol, sehr wenig AlCl_3 stehen.¹¹
 4. 10 g Bzl, 10 g Isobutylalkohol, 40 g ZnCl_2 rasch 300°, mehrere Tage 260—270°. ¹²
 5. 200 g Isobutylalkohol, 1 kg Bzl, 1 kg 30proz. Oleum ¾ Stn. kühlen, schütteln.⁹ Oder mit 70proz. H_2SO_4 , 70° 4 Stn.¹³
 6. Bzl, Chlorameisensäureisobutylester, AlCl_3 kühlen.¹⁴
 7. 2,43 g Mg, 35 ccm Ä, 15,1 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ + 13,7 g tert. Butylbromid 2 Stn. 100°. A: 33%.¹⁵
 8. 0,5 Mol p-tert.-Butylphenol, 2/3 Mol AlCl_3 , 150 ccm Bzl 8 Stn. kochen. A: 70%. Analog tert. Amylbenzol beim 12tägigen Stehen von p-tert.-Amylphenol mit Bzl, AlCl_3 . A: 25%.¹⁶
- 4-Jodderivat: 50 g Isobutylchlorid, 500 g Jodbenzol, 1 g AlCl_3 mehrere Tage stehen, zeitweise etwas Al zusetzen.¹¹

21. o-Propyltoluol

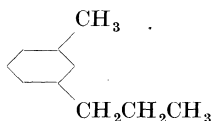


- ¹ Siehe Note 14 auf S. 412.
- ² SCHRAMM: Monatsh. Chem. **9**, 616, 621 (1888).
- ³ ESTREICHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 439 (1900).
- ⁴ Siehe Note 10 auf S. 411.
- ⁵ WREDEN, ZNATOVICZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**, 1606 (1876).
- ⁶ BODROUX: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 1334 (1901).
- ⁷ SPÄTH: Monatsh. Chem. **34**, 1988 (1913).
- ⁸ KISHNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 863 (1912).
- ⁹ SEŃKOWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 2413 (1890). — BOEDTKER: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 966 (1904). ¹⁰ KOZAK: Anz. Akad. Krakau **1906**, 407.
- ¹¹ BOEDTKER: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 831 (1906).
- ¹² NIEMCZYCKI: Anz. Akad. Krakau **1905**, 2.
- ¹³ HANS MEYER, BERNHAUER: Monatsh. Chem. **53/54**, 727 (1929).
- ¹⁴ KUNCKELL, ULEX: Journ. prakt. Chem. (2), **86**, 520 (1912); **87**, 230 (1913).
- ¹⁵ SPÄTH: Monatsh. Chem. **34**, 1989 (1913).
- ¹⁶ SMITH: Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 899 (1937).

1. *o*-Jodtoluol, Propylbromid, Na, \ddot{A} 8—10°. Mit Bromtoluol schlechter, mit Chlortoluol gar keine Reaktion.¹

2. 20 g Sorbinsäure, 60 g Ba(OH)₂ in 1 St. dest. A: 4,55 g.²

22. *m*-Propyltoluol



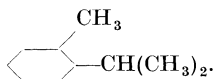
100 g *m*-Bromtoluol, 100 g Propylbromid, 50 g Na bei höchstens 0°. A: 67%³

23. *p*-Propyltoluol



30 g *p*-Bromtoluol, 37 g Propyljodid (ebensogut -bromid), 13 g Na, 80 ccm Bzl, kühlen. A: 9 g.⁴

24. *o*-Cymol

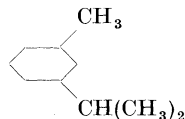


2-Brom-1-isopropylbenzol, CH₃J, Na ohne Verdünnung.⁵ Enthält viel Cumol.¹

24 a. γ -Phenylpentan.

C₆H₅MgBr, \ddot{A} , γ -Brompentan 2 Stn. 100°. A: 51%⁶

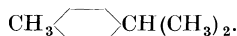
25. *m*-Cymol



500 g Toluol, 100 g Isopropyljodid(chlorid), 20 g AlCl₃ kochen bis Aufh. der HJ-Entw., noch 2mal mit je 10 g AlCl₃ kochen. A: 30 g.⁷

4-Nitroderivat: *o*-Nitrotoluol, Isopropylalkohol 85proz. H₂SO₄ 80°. A: 80%⁸

26. *p*-Cymol



1. 50 g *p*-Bromisopropylbenzol, 60 g CH₃J, 75 g \ddot{A} , 30 g Na + Essigester lange stehen, dann Wb.⁹ A: 9,5 g.

2. C₆H₄CH₃MgBr, \ddot{A} + Isopropylsulfat. A: 10%¹⁰

3. 75 g H₂SO₄, 25 g Na-Pyrosulfat, 5 g Isopropylalkohol, 25 g Toluol 60° 1 St. schütteln.¹¹ Oder 1200 g 78proz. H₂SO₄, 368 g Toluol in 1 St. bei 70° + 60 g Isopropylalkohol, 3 Stn. 70°, 1 St. 100°. *o*- + *p*-Cymol. A: 82%. 14% 2,4-Diisopropyltoluol, wenig 2,4,6-Triisopropyltoluol. Mit 95proz. H₂SO₄ Cymol A: 38%.

¹ AUWERS: Liebigs Ann. **419**, 111 (1919).

² KUHN, DEUTSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 46 (1932).

³ CLAUS, HERFELDT: Journ. prakt. Chem. (2), **43**, 567 (1891).

⁴ BAYRAC: Bull. Soc. chim. France (3), **13**, 894 (1895). — FITTIG: Liebigs Ann. **149**, 334 (1869). ⁵ SPRINKMEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 1951 (1901).

⁶ SPÄTH: Monatsh. Chem. **34**, 1975 (1915).

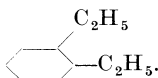
⁷ KELBE: Liebigs Ann. **210**, 25 (1881). — SILVA: Bull. Soc. chim. France (2), **43**, 321 (1885). ⁸ Siehe Note 13 auf S. 413.

⁹ JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 430 (1879). — WIDMAN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 450 (1891). ¹⁰ BERT: Compt. rend. Acad. Sciences **176**, 840 (1923).

¹¹ F. P. 632 124 (1928).

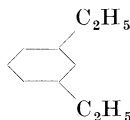
Diisopropyltoluol A: 47%. Analog mit 93proz. H_2SO_4 2-Nitrocymol A: 70%,
4-Nitrocymol A: 52%.¹

27. 1,2-Diaethylbenzol



300 g o-Dichlorbenzol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, Na kühlen, 12 Stn. stehen. A: 25 g.²

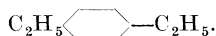
28. 1,3-Diaethylbenzol



Benzol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, AlCl_3 .³

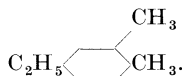
2,4,5,6-Tetrachlorderivat: 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol, AlCl_3 , + Aethylen einleiten.⁴

29. 1,4-Diaethylbenzol



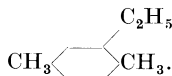
1. 25 g Bzl, 20 g Chlorameisensäureester, 15 g AlCl_3 kurz Wb. A: 5 g.⁵
2. Bromäthylbenzol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, Na. A: mäßig.⁶
3. 25 g p-Dibrombenzol, 50 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, 15 g Na, 20 g Bzl. Nach 36 Stn. + 25 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. 2—3 Stn. 150°. A: 12%.⁷
4. Benzol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, AlCl_3 .³

30. 1,2-Dimethyl-4-äthylbenzol



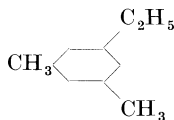
4-Brom-1,2-dimethylbenzol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Na.⁸

31. 1,4-Dimethyl-2-äthylbenzol



1. 50 g p-Xylol, 50 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, 10 g AlCl_3 , 100 g CS_2 24 Stn. stehen. A: 14 g.⁹
2. Brom-p-xylol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Na.¹⁰
3. p-Xylol, Chlorameisensäureester, AlCl_3 . A: 40%.⁵

32. 1,3-Dimethyl-5-äthylbenzol



¹ DESSEIGNE: Compt. rend. Acad. Sciences **200**, 466 (1935).

² VOSWINKEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 3499 (1888).

³ VOSWINKEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 2829 (1888). — FOURNIER: Bull. Soc. chim. France (3), **7**, 651 (1892).

⁴ ISTRATI: Ann. Chim. (6), **6**, 500 (1885).

⁵ Siehe Note 14 auf S. 413.

⁶ FITTIG, KÖNIG: Liebigs Ann. **144**, 285 (1867).

⁷ ASCHENBRANDT: Liebigs Ann. **216**, 212 (1882).

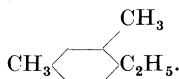
⁸ STAHL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 991 (1890).

⁹ BODROUX: Bull. Soc. chim. France (3), **19**, 888 (1898).

¹⁰ JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 2516 (1886).

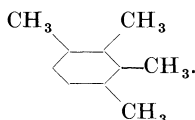
1. m-Xylol, Chlorameisensäureester, AlCl_3 . A: 25%.¹
2. Aceton, Methyläthylketon, H_2SO_4 .²
3. Sym. Bromxylol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, Na, Ä. A: gut.³
4. 250 g m-Xylol, 250 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, 50 g AlCl_3 48 Stn. 40°.⁴
5. 30 g m-Xylol, 30 g AlCl_3 kochen, 1½ Stn. Äthylen einleiten. A: 20 g.⁴

33. 1.5-Dimethyl-2-äthylbenzol



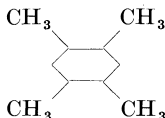
1. 4-Brom-m-xylol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, Na. A: gut.⁵
2. Äthylidenchlorid, m-Xylol, AlCl_3 .⁶

34. Prehnitol



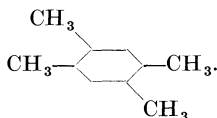
1. 2,4-Dibrom-1,3-dimethylbenzol, CH_3J , Ä, Na lange kochen. A: sehr gut.⁷
2. 100 g 3-Brom-1,2,4-trimethylbenzol, 120 g CH_3J , 500 g Bzl, 50 g Na Rohr 12 Stn. 150°.⁸
3. 100 g Mesitylen (oder Pseudocumol), 140 g CH_3J , 100 g AlCl_3 5 T Wb. A: gering.⁹
4. Durolsulfosäure, H_2SO_4 12 Stn. stehen.¹⁰

35. Isodurol



1. 25 g Brommesitylen, 40 g CH_3J , 14 g Na, 25 g Bzl 75 mm Hg-Überdruck 1 St. 180—200°. A: 25%.¹¹
2. 50 g Mesitylen, 10 g AlCl_3 75—85°, CH_3Cl einleiten.¹²
3. 100 g Mesitylen, 100 g AlCl_3 , CS_2 , 140 g CH_3J 5 T Wb.⁹
4. 48 g Mg (mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ oder nach GILMAN akt.), 150 ccm Ä, 100 g Brommesitylen; + 298 g Brommesitylen, 700 ccm Ä Wb. + 600 g Dimethylsulfat, 500 ccm Ä in 2—3 Stn. bei 10°. 24 Stn. stehen. A: 61%.¹³

35a. Durol



¹ KUNCKELL, ULEX: Journ. prakt. Chem. (2), 87, 232 (1913).

² JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 7, 1432 (1874).

³ WROBLEWSKI: Liebigs Ann. 192, 217 (1878).

⁴ GATTERMANN, FRITZ, BECK: Ber. Dtsch. chem. Ges. 32, 1126 (1899).

⁵ ERNST, FITTIG: Liebigs Ann. 139, 192 (1866).

⁶ ANSCHÜTZ, ROMIG: Liebigs Ann. 235, 323 (1886).

⁷ JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 21, 2827 (1888).

⁸ KELBE, PATHE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 19, 1552 (1886).

⁹ CLAUß, FOECKING: Ber. Dtsch. chem. Ges. 20, 3097 (1887).

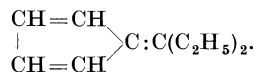
¹⁰ JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 19, 1213 (1886).

¹¹ JANNASCH, WEILER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 27, 3442 (1894).

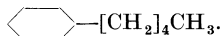
¹² JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 14, 2629 (1881).

¹³ MACDOUGALL: Journ. Amer. chem. Soc. 51, 3003 (1924). — Org.-Synth. 11, 66 (1931).

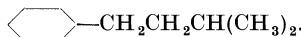
1. 200 g Mesitylen, 30 g Trioxymethylen, 55 g AlCl_3 2 T rühren.¹
2. 5-Brom-1.2.4-trimethylbenzol, CH_3J , Na, Bzl kochen.²
3. 25 g 2.5-Dibrom-p-xylol, 40 g CH_3J , 11 g Na, etwas Bzl 1 St. 160—170°. A: 1,5 g.³
4. 300 g Toluol, 60 g AlCl_3 , CH_3Cl . 30—40 mm Hg-Überdruck 93—95°. A: 180 g.⁴
5. Pseudocumol, CH_3Cl , AlCl_3 (oder Al, HgCl_2). A: gut.⁵ Oder Pseudocumol (Mesitylen), AlCl_3 , CH_3J , CS_2 .⁶

36. *ω,ω*-Diaethylfulven

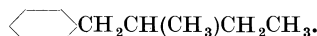
5,6 g Cyclopentadien, 7,3 g Diaethylketon, 3 g Na, 40 ccm A kühlen. 2 St. stehen.⁷

37. *Amylbenzol*

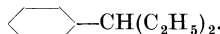
1. Benzylbromid, Butylchlorid, Na mehrere Tage stehen. A: 25%.⁸
2. 24,3 g Mg, 126,5 g Benzylchlorid, 500 ccm Ä rühren + in 2 Stn. 456 g Butyl-p-toluolsulfosäureester, 2 Vol. Ä. 2 Stn. rühren. A: 60%.⁹

38. *Isoamylbenzol*

1. 100 g Isoamylchlorid, Bzl, 30 g AlCl_3 . A: 80 g.¹⁰
2. 5 g Na-Phenyl, Ligroin, 1 Mol Isoamyljodid, Ä, E.K. A: 2 g.¹¹
3. Brombenzol, Isoamylbromid, Na, Bzl (oder Ä). A: 34%.¹²
4. BenzylMgCl, Ä, p-Toluolsulfosäureisobutylester. A: 33,1%.¹³

38a. *1-Phenyl-2-methylbutan*

BenzylMgCl, Ä, p-Toluolsulfosäure-sek.-butylester. A: 29,9%.¹³

39. *Diaethylphenylmethan*

1. Benzalchlorid (Benzotrichlorid), $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 5 T. Bzl stark kühlen.¹⁴
2. 12 g α -Brompropylbenzol + (2,7 g Mg, 12 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, Ä) Wb. A: 6 g.¹⁵
3. 1,22 g Mg, 7,9 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, Ä konz., + 7,6 g 3-Brompentan 24 Stn. 100°. A: 51%.
Mit Jodpentan A: 5,4%.¹⁵

¹ FRANKFORTER, KOKATNUR: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 1535 (1914).

² JANNASCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**, 692 (1874).

³ GISSMANN: Liebigs Ann. **216**, 203 (1882).

⁴ BEAUREPAIRE: Bull. Soc. chim. France (2), **50**, 677 (1888).

⁵ KORCZYŃSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 868 (1902).

⁶ Siehe Note 9 auf S. 416.

⁷ THIELE, BALHORN: Liebigs Ann. **348**, 5 (1906).

⁸ RADCLIFFE, SIMPKIN: Journ. Soc. chem. Ind. **40**, 119 (1921).

⁹ GILMAN, ZOELLNER, DICKEY: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1583 (1929). — Org.-Synth. **10**, 4 (1931).

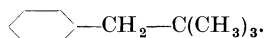
¹⁰ GLEDITSCH: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 1095 (1906).

¹¹ ACREE: Amer. chem. Journ. **29**, 592 (1903).

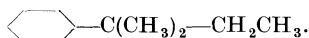
¹² SCHRAMM: Liebigs Ann. **218**, 390 (1883).

¹³ GILMAN, BEABER: Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 518 (1925).

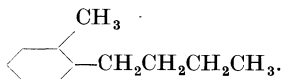
¹⁴ LIPPMANN, LUGININ: Liebigs Ann. **145**, 107 (1868). — DAFERT: Monatsh. Chem. **4**, 153 (1883).
¹⁵ SPÄTH: Monatsh. Chem. **34**, 1990, 2010 (1913).

40. *β,β-Dimethyl-α-phenylpropan*

50 g Benzylchlorid, 9 g Mg, 300 ccm Ä + 46,5 g tert. Butylbromid schütteln, kühlen, 40 Stn. kochen. A: 15 g, mit Jodid schlechter.¹

41. *Dimethylaethylphenylmethan*

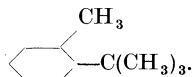
1. 8 g α -Brom-sek.-butylbenzol auf (1,25 g Mg, 5 g CH_3Br , Ä) Wb. A: 36%.²
2. Trimethylaethylen (tert. Amylchlorid, -bromid), Bzl, AlCl_3 . A: 40%.³
3. 100 g Isoamylchlorid, Bzl, 30 g frisches AlCl_3 . A: 80 g.⁴

42. *o-Butyltoluol*

o-Xylylbromid, Propylbromid, Na kochen. Analog *m*-, *p*-Butyltoluol.⁵

43. *p-Butyltoluol*

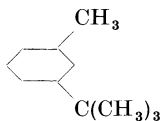
1. Wie oben.
2. 10 g Mg (+ Jod), 40 g Butylchlorid, 30 g Toluol 3 Stn. 79—82°. A: 4 g.⁶

44. *o-tert. Butyltoluol*

o-Brom-tert.-butylbenzol, CH_3Br , Na.⁷

44a. *Sek. p-Butyltoluol*

Toluol, sek. Butylalkohol, 80proz. H_2SO_4 70°. ⁸

45. *m-tert. Butyltoluol*

1. Tert. Butylchlorid, Toluol, AlCl_3 . A: gut.⁹
 2. Isobutylchlorid(bromid, jodid), Toluol, $\text{AlCl}_3(\text{Br}_3)$.^{9, 10}
 3. 5 g Toluol, 4 g Isobutylalkohol, 20 g ZnCl_2 mehrere Tage 300°. ¹¹
- 5-Bromderivat*: 100 g *m*-Bromtoluol, 100 g Isobutylchlorid, 24 g AlCl_3 stehen. A: gut.¹²

¹ BYGDEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3479 (1912).

² SPÄTH: Monatsh. Chem. **34**, 2010 (1913).

³ ANSCHÜTZ, BECKERHOFF: Liebigs Ann. **327**, 224 (1903).

⁴ GLEDITSCH: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 1095 (1906).

⁵ NIEMCZYCKI: Anz. Akad. Krakau 1899, 473.

⁶ SCHORIGIN, ISSAGULJANZ, GUSSENDA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1426 (1933).

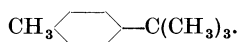
⁷ KOZAK: Anz. Akad. Krakau 1906, 407.

⁸ HANS MEYER, BERNHAUER: Monatsh. Chem. **53/54**, 730 (1929).

⁹ BAUR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 2833 (1891).

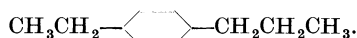
¹⁰ KONOWALOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **30**, 1036 (1899).

¹¹ NIEMCZYCKI: Anz. Akad. Krakau 1905, 4. ¹² D. R. P. 86447 (1896).

46. *p*-tert. Butyltoluol

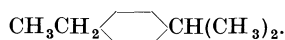
1. Toluol, tert. Butylchlorid oder Isobutylchlorid + etwas FeCl_3 ;¹ oder Isobutylchlorid(bromid), $\text{AlCl}_3(\text{Br}_3)$, Toluol.²
2. *p*-Brom-tert.-butylbenzol, CH_3Br , Na.³
3. 100 g Toluol, 25 g Isobutylalkohol + allm. 100 g 25proz. Oleum rühren. 4 Stn. stehen. A: 30 g.⁴ Oder mit 80proz. H_2SO_4 70°.⁵

47. 1-Aethyl-4-propylbenzol



1. 57 g *p*-Brompropylbenzol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, Na. A: 16 g.⁶
2. *p*-Bromaethylbenzol, Propylbromid, Ä , Na.⁷

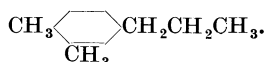
48. 1-Aethyl-4-isopropylbenzol



300 g Aethylbenzol, 450 g Propyl(isopropyl)bromid, + allm. 50 g AlCl_3 . 8 T stehen.

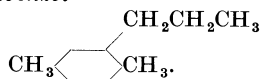
Daneben 1-Aethyl-3-isopropylbenzol.⁷

49. 1,2-Dimethyl-4-propylbenzol



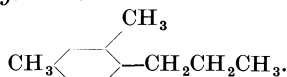
4-Brom-*o*-xylol, Propylbromid, Na.⁸

50. 1,4-Dimethyl-2-propylbenzol



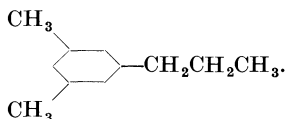
2-Brom-*p*-xylol, Propylbromid, Na.⁸

51. 1,5-Dimethyl-2-propylbenzol



6-Brom-*m*-xylol, Propylbromid, Na.⁸

52. 1,3-Dimethyl-5-propylbenzol



4 Vol. Aceton, 2 Vol. Methylpropylketon, 3 Vol. H_2SO_4 dest.⁹

¹ BIALOBRZESKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1773 (1897).

² KONOWALOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **30**, 1036 (1899).

³ KOZAK: Anz. Akad. Krakau **1906**, 407.

⁴ VERLEY: Bull. Soc. chim. France (3), **19**, 67 (1898).

⁵ Siehe Note 8 auf S. 418.

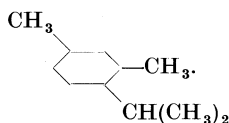
⁶ WIDMAN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 3081 (1890).

⁷ VON DER BECKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 3191 (1890).

⁸ UHLHORN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 2349 (1890).

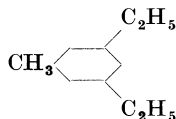
⁹ JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**, 1259 (1875).

53. 1.5-Dimethyl-2-isopropylbenzol



3-Brom-1-methyl-4-isopropylbenzol, CH_3J , Na.¹

54. 3.5-Diaethyltoluol

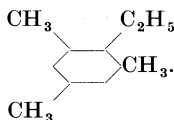


1. Aceton, Methylaethylketon, H_2SO_4 , Sand 24 Stn. stehen, dest.²

2. Toluol, AlCl_3 kochen, 3—4 Stn. Aethylen einleiten. A: gut.³

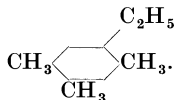
3. 25 g Toluol, 20 g Chlorameisensäureester, 15 g AlCl_3 kurz Wb. A: 5 g.⁴

55. Aethylmesitylen

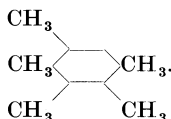


25 g 2-Brommesitylen, 32 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, 14 g Na, 25 ccm Xylol 3 Stn. 180°. A: 4 g.⁵

56. 1.2.4-Trimethyl-5-aethylbenzol



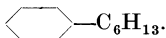
5-Brom-1.2.4-trimethylbenzol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Na.⁶

57. Pentamethylbenzol⁷

1. In Toluol, AlCl_3 80° CH_3Cl unter ger. Überdruck leiten.⁸ Oder Isodurol, Mesitylen, Pseudocumol, AlCl_3 , CH_3Cl 100—110°.⁹

2. Pseudocumol, CH_3Cl , Al + HgCl_2 . A: gering.¹⁰

57a. Hexylbenzol



BenzylMgCl, Ä, p-Toluolsulfosäureamylester. A: 45,1%.¹¹

¹ Siehe Note 8 auf S. 419.

² JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**, 1433 (1874).

³ GATTERMANN, FRITZ, BECK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1125 (1899).

⁴ KUNCKELL, ULEX: Journ. prakt. Chem. (2), **87**, 231 (1913).

⁵ JANNASCH, WIGNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2028 (1895).

⁶ TÖHL, KARCHOWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 1530 (1892).

⁷ Siehe auch S. 402.

⁸ ADOR, RILLIET: Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 332 (1879).

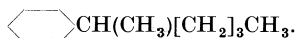
⁹ JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 2629 (1881); **20**, 896 (1887).

¹⁰ KORCZYŃSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 868 (1902).

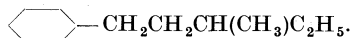
¹¹ GILMAN, BEABER: Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 518 (1925).

57 b. Isohexylbenzol $C_6H_5 \cdot C_6H_{13}$.

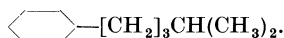
22 g Na-Staub, 130 ccm Toluol $70-80^\circ$ + in $\frac{1}{2}$ St. 75 g Isoamylbromid, 83 g Benzylbromid, 6 Stn. kochen, bis 125° abdest., 1 St. kochen. A: 38 g.¹

58. β -Phenylhexan

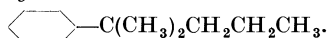
20 g Bzl, 10% H_2SO_4 66 Bé + allm. 10 g Hexen-1 schütteln, einmal H_2SO_4 wechseln. A: 50%.²

59. γ -Methyl- α -phenylpentan

40 g Brombenzol, 40 g 1-Brom-3-methylpentan, 13 g Na, 1 ccm Ä, 10 T 160 bis 170° .³

60. β -Methyl- ε -phenylpentan

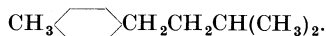
Benzylbromid, Isoamylbromid, Bzl, Na kühlen.⁴

61. Dimethylpropylphenylmethan

75 g 2-Chlor-2-methylpentan, 20% $AlCl_3$, 10 Mol Bzl Wb. A: 50 g.⁵

62. Methyl-diaethylphenylmethan

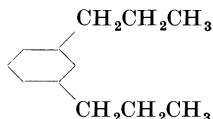
75 g 3-Chlor-3-methylpentan, 20% $AlCl_3$, 10 Mol Bzl Wb.⁵

63. *p*-Isoamyltoluol

1. *p*-Bromtoluol, Isoamylbromid, Na, Ä E.K. A: gut.⁶

2. Toluol, Chlorameisensäureisoamylester, $AlCl_3$.⁷

3. 60 g Isoamylchlorid, 12 g Mg (+ J), Ä kochen, + in 1 St. 50 g Toluol. A: 10 g.⁸

64. *m*-Dipropylbenzol

Propylbenzol, $AlCl_3$, HCl-Gas 6 Stn. 100° oder Propylbromid, Bzl, $AlCl_3 -2^\circ$.⁹

65. *p*-Dipropylbenzol

1. 25 g *p*-Dibrombenzol, 30 g Propylbromid (besser als Jodid), 14,6 g Na, 10 g Bzl 24 Stn. stehen, + 10 g Propylbromid 2 Stn. 120° . A: 11 g.¹⁰

¹ STENZL, FICHTER: Helv. chim. Acta 17, 669 (1934).

² BROCHET: Bull. Soc. chim. France (3), 9, 687 (1893).

³ CHAUDIN: Journ. Chim. physique 6, 584 (1908).

⁴ SCHRAMM: Liebigs Ann. 218, 391 (1883).

⁵ SCHREINER: Journ. prakt. Chem. (2), 82, 293 (1910).

⁶ BIGOT, FITTIG: Liebigs Ann. 141, 162 (1867).

⁷ KUNCKELL, ULEX: Journ. prakt. Chem. (2), 87, 234 (1913).

⁸ SCHORIGIN, ISSAGULJANZ, GUSSENDA: Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 1426 (1933).

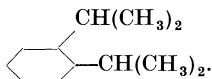
⁹ HEISE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 24, 768 (1891).

¹⁰ KÖRNER: Liebigs Ann. 216, 223 (1882).

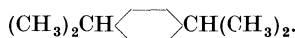
2. 50 g *p*-Brompropylbenzol, 31 g Propylbromid, 9 g Na, 50 g Ä anwärmen, kühlen, zuletzt Wb, + 3 g Na, 8 g Propylbromid. A: 60%.¹
 3. Propylbenzol, AlCl₃ 6 Stn. 100° oder Bzl, Propylbromid, AlCl₃ —2°.²

66. *p*-Propylisopropylbenzol

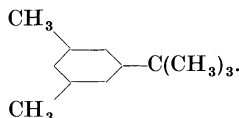
1. 1/2 Mol CuminylmgCl, Ä + 1/2 Mol Diaethylsulfat zutr., schütteln.³
 2. 220 g Cuminylchlorid allm. auf üb. Zn(C₂H₅)₂. A: 20 g.⁴
 3. 25 g *p*-Bromcumol, 31 g Propylbromid, 50 cem Ä, 9 g Na 2 Stn. stehen, Wb, + 3 g Na, 8 g Propylbromid.⁵
 4. Propylbenzol, Isopropylbromid, AlCl₃ —2°.²

67. *o*-Diisopropylbenzol

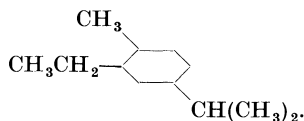
Benzol, Isopropylchlorid, AlCl₃; daneben die *m*-Verbindung.⁶

67a. *p*-Diisopropylbenzol

Benzol, Isopropylalkohol, 80proz. H₂SO₄ 4 Stn. 65°.⁷

68. *Sym. tert. Butylxylol*

1. Isobutylen, *m*-Xylol, wenig AlCl₃. Reakt. d. HCl, Isobutylchlorid oder tert. Butylchlorid einl. A: fast quant.⁸ Oder *m*-Xylol, Isobutylchlorid (tert. Butylchlorid), AlCl₃ kochen.⁹
 2. *m*-Xylol, Isobutylalkohol, 5 T. H₂SO₄ mehrere Stunden unter 45°; oder mit ZnCl₂.¹⁰

70. *1-Methyl-2-ethyl-4-isopropylbenzol*

24 g 2-Jod-1-methyl-4-isopropylbenzol, 50 cem Ä, 12 g C₂H₅ Br, Na-Staub 2 T stehen.¹¹

¹ FILETI: Gazz. chim. Ital. **21 I**, 22 (1891). ² Siehe Note 9 auf S. 421.

³ BERT: Bull. Soc. chim. France (4), **37**, 1578 (1925).

⁴ PATERNÒ, SPICA: Gazz. chim. Ital. **7**, 361 (1877).

⁵ FILETI: Gazz. chim. Ital. **21 I**, 5 (1891).

⁶ UHLHORN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 3142 (1890).

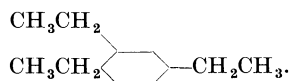
⁷ HANS MEYER, BERNHAUER: Monatsh. Chem. **53/54**, 726 (1929).

⁸ D. R. P. 184230 (1907).

⁹ BAUR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 2840 (1891).

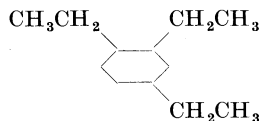
¹⁰ NOELTING: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 791 (1892).

¹¹ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 2368 (1907).

71. *As. Triäthylbenzol*

Bzl, C_2H_5Cl , $AlCl_3$.¹

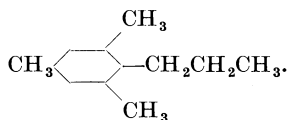
3.6-Dichlorderivat: p-Dichlorbenzol, $AlCl_3$ 125—130°. Äthylen einl.²

72. *Sym. Triäthylbenzol*

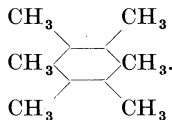
1. Methylaethylketon, Sand, H_2SO_4 24 Stn. stehen, dest. A: gering.³

2. Bzl, C_2H_5Cl üb. $AlCl_3$.⁴

3. 400 g Bzl, 480 g $AlCl_3$ 4 Stn. kochen unt. Äthylen Einl. A: 75 g.⁵

73. *Propylmesitylen*

200 g Brom(besser als Jod)mesitylen, Propylbromid, \ddot{A} , Na 24 Stn. 0°, dann Wb. A: 20 g.⁶

74. *Hexamethylbenzol*⁷

1. Methanol, Aceton über Al_2O_3 bei 400°. A: gering.⁸ Oder über hocherhitztes $ZnCl_2$.⁹

2. Crotonylen + H_2SO_4 (3:1) schütteln.¹⁰

3. Toluol, $AlCl_3$ 80° + CH_3Cl u. ger. Überdruck.¹¹ Oder mit o-Dichlorbenzol¹² oder Isodurolo.¹³

4. Pseudocumol, CH_3Cl , Al, $HgCl_2$. A: gering.¹⁴

5. Durol, Bromdurol, Pentamethylbenzol + H_2SO_4 in der Kälte.¹⁵

6. Trimethylphenylammoniumjodid(chlorid) 250—300°,¹⁶ ebenso HCl-Xylidin

¹ KLAGES: Journ. prakt. Chem. (3), **65**, 398 (1902).

² ISTRATI: Ann. Chim. (6), **6**, 777 (1885).

³ JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**, 1435 (1874).

⁴ GUSTAVSON: Journ. prakt. Chem. (2), **68**, 227 (1903).

⁵ GATTERMANN, FRITZ, BECK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1122 (1899).

⁶ TÖHL, TRIPKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2459 (1895).

⁷ Siehe auch S. 402.

⁸ RECKLEBEN, SCHEIBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2363 (1913).

⁹ GREENE, LEBEL: Compt. rend. Acad. Sciences **87**, 261, 931 (1878).

¹⁰ ALMEDINGEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 2073 (1881).

¹¹ ADOR, RILLET: Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 332 (1879).

¹² FRIEDEL, CRAFTS: Ann. Chim. (6), **10**, 416 (1887).

¹³ JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 2629 (1881).

¹⁴ KÖRCZYŃSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 868 (1902).

¹⁵ JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 1211 (1886); **20**, 901, 2839 (1887).

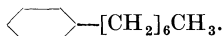
¹⁶ HOFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**, 721 (1872); **13**, 1730 (1880).

+ CH₃OH¹ oder 10 g Pseudocumidin, 20 g CH₃J Wb., dann + 10 g CH₃J 8 Stn. Rohr 240—250°.²

7. In 50 cm langes Rohr, *d* = 2 cm, 10 g Al₂O₃ (1/2 St. bei 700° gegläht) 400 bis 450° im CO₂-Strom 200 g Phenol, 2 l Methanol (40—50 Tr. pro Minute) eintr. A: 52%.³

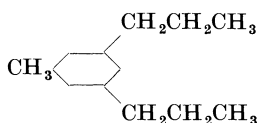
8. Gr. Üb. CH₃MgJ, Ä + allm. C₆Br₆ 10 Stn. Wb. C₆Cl₆ reagiert nicht, C₆J₆ sehr heftig (kühlen).⁴

75. *Heptylbenzol*



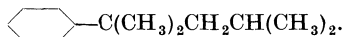
200 g Bzl, 50 g 1.1-Dichlorheptan 40—50° + allm. 8 g AlCl₃ 2 T stehen, 3 Stn. 30°. A: 8 g.⁵

76. *3.5-Dipropyltoluol*



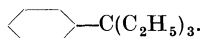
4 Vol. Aceton, 2 Vol. Methylpropylketon, 3 Vol. H₂SO₄ dest.⁶

77. *Dimethylisobutylphenylmethan*



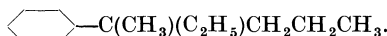
2-Chlor-2.4-dimethylpentan, 20% AlCl₃, 10 Mol Bzl.⁷

78. *Triaethylphenylmethan*



Triaethylchlormethan, 20% AlCl₃, 10 Mol Bzl.⁷

79. *Methylaethylpropylphenylmethan*



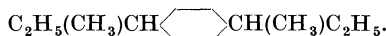
60 g 3-Chlor-3-methylhexan, 10 Mol Bzl, 12 g AlCl₃. A: 35 g.⁸

80. *Tert. p-Dibutylbenzol*



Benzol, Isobutylalkohol, 80proz. H₂SO₄ 80°.⁹

80a. *Sek. p-Dibutylbenzol*



Benzol, sek. Butylalkohol, 80proz. H₂SO₄. Daneben wenig *o*-Verbindung.⁹

81. *α-Phenylloctan*



1-Chlor(Brom, Jod)octan, Brombenzol, Na.¹⁰

¹ Siehe Note 16 auf S. 423.

² HOFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 18, 1822 (1885).

³ BACKER: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 54, 746 (1935).

⁴ DURAND, WAI-HSSEN: Compt. rend. Acad. Sciences 191, 1460 (1930).

⁵ AUGER: Bull. Soc. chim. France (2), 47, 48 (1887).

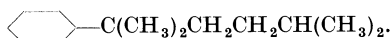
⁶ JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 8, 1259 (1875).

⁷ SCHREINER: Journ. prakt. Chem. (2), 82, 296 (1910).

⁸ HALSE: Journ. prakt. Chem. (2), 89, 452 (1914).

⁹ HANS MEYER, BERNHAUER: Monatsh. Chem. 53-54, 727 (1929).

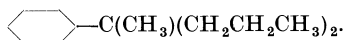
¹⁰ SCHWEINITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 19, 641 (1886). — AHRENS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 19, 2718 (1886). — LIPINSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. 31, 938 (1898).

82. *Dimethylisoamylphenylmethan*

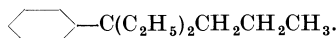
2-Chlor-2.5-dimethylhexan, Bzl, AlCl_3 .¹

83. *Tert. Butyl-p-Cymol.*

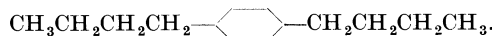
200 g H_2SO_4 -10° + 80 g p-Cymol, 16 g tert. Butylalkohol unter 0° rühren. A: gut.²

84. *Methyldipropylphenylmethan*

50 g 4-Chlor-4-methylheptan, Bzl, AlCl_3 . A: 41 g.³

85. *Diaethylpropylphenylmethan*

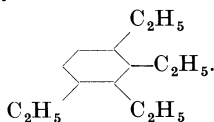
50 g 3-Chlor-3-ethylhexan, Bzl, AlCl_3 . A: 28 g.³

86. *p-Dibutylbenzol*

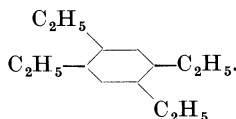
72 g Butylchlorid, 60 g p-Dichlorbenzol, 50 ccm Xylol, Na 111— 150° . A: gering.⁴

87. *p-Di-tert.-butylbenzol*

1. 600 g Bzl, 200 g Isobutylchlorid, 200 g AlCl_3 4° 2 T stehen. A: 70%.⁵
2. Cumol, Isobutylchlorid + sehr wenig AlCl_3 in der Kälte.⁶
3. 500 g Isobutylalkohol, 2 kg Bzl + 2 kg 30proz. Oleum in $\frac{3}{4}$ Stn., rühren, kühlen. A: 150 g.⁷

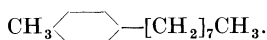
88. *1.2.3.4-Tetraethylbenzol*

Bzl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, AlCl_3 9 Stn. Rohr 100° , 3—4mal $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ nachfüllen.⁸

89. *1.2.4.5-Tetraethylbenzol*

Bzl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, AlCl_3 stehen oder Siedep. d. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.⁹
 3.6-Dichlorderivat: p-Dichlorbenzol, AlCl_3 + Aethylen $125\text{—}150^\circ$.¹⁰

¹ Siehe Note 8 auf S. 424. ² BARBIER: Helv. chim. Acta **15**, 595 (1932).
³ HALSE: Journ. prakt. Chem. (2), **89**, 453 (1914).
⁴ MORGAN, HICKINBOTTOM: Journ. chem. Soc. London **119**, 1882 (1921).
⁵ SEŃKOWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 2413 (1890).
⁶ BOEDTKER: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 834 (1906).
⁷ BOEDTKER: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 969 (1904).
⁸ GALLE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**, 1745 (1883).
⁹ JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 2819 (1888).
¹⁰ ISTRATI: Ann. Chim. (6), **6**, 477, 485 (1885).

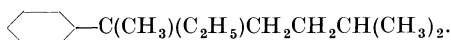
90. *p*-Octyltoluol

17 g *p*-Bromtoluol, 24 g Jodoctan, 7 g Na, 3 Vol. Ä Wb. A: gut.¹

91. *m*-Triäthylmethyl-*m*-xylol.

20 g Methyläthyläthylen, 60 g *m*-Xylol mit HCl sätt. + 0,5 g AlCl₃ 3 Stn. stehen, 1/2 St. Wb. A: 23 g.²

92. Methyläthylisooamylphenylmethan



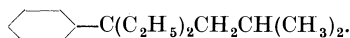
20 g 5-Chlor-2.5-dimethylheptan, Bzl, AlCl₃. A: 12 g.³

93. Äthyläthylpropylphenylmethan



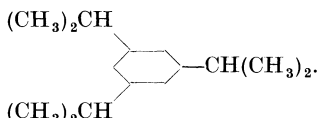
60 g 4-Chlor-4-äthylheptan, Bzl, AlCl₃. A: 51 g.³

94. Diäthylisobutylphenylmethan



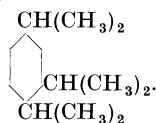
30 g Diäthylisobutylmethylchlorid, Bzl, AlCl₃. A: 15 g.³

95. 1.3.5-Trisopropylbenzol



6 Mol Isopropylchlorid(bromid) allm. in 2 Mol Bzl, 1 Mol AlCl₃(Br₃) —10°.⁴

95a. 1.3.4-Trisopropylbenzol



Benzol, Isopropylalkohol, 80proz. H₂SO₄.⁵

96. Propyläthylisooamylphenylmethan CH₃CH₂CH₂C(C₆H₅)[CH₂CH₂CH(CH₃)₂]₂.

65 g Propyläthylisooamylchloromethan, üb. Bzl, AlCl₃. A: 60 g.³

97. Tripropylphenylmethan



40 g Tripropylchloromethan, üb. Bzl, AlCl₃. A: 20 g.³

98. Methyläthylisobutylphenylmethan (CH₃)₂CHCH₂C(CH₃)(C₆H₅)CH₂CH(CH₃)₂.

30 g Methyläthylisobutylchloromethan, üb. Bzl, AlCl₃. A: 21 g.³

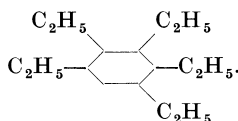
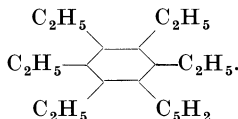
¹ LIPINSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 940 (1898).

² BATTEGAY, KAPPELER: Bull. Soc. chim. France (4), **35**, 992 (1924).

³ Siehe Note 3 auf S. 425.

⁴ GUSTAVSON: Journ. prakt. Chem. (2), **72**, 63 (1905).

⁵ HANS MEYER, BERNHAUER: Monatsh. Chem. **53/54**, 726 (1929).

99. *Pentaethylbenzol*Bzl, C_2H_5Br , $AlCl_3$.¹*Chlorderivat*: Chlorbenzol, $AlCl_3$ + Aethylen einl.²100. *Dipropylisobutylphenylmethan*30 g Dipropylisobutylchlormethan, üb. Bzl, $AlCl_3$. A: 17 g.³101. *Methyldiisoomylphenylmethan*60 g Methyldiisoomylchlormethan, üb. Bzl, $AlCl_3$. A: 42 g.³102. *1.2.4.5-Tetraisopropylbenzol*.10 ccm Bzl, 150 g Isopropylalkohol, 200 g H_2SO_4 mehrere Stn. stehen, + 200 g H_2SO_4 12 Stn. stehen. A: 18 g.⁴103. *Hexaethylbenzol*1. Bzl, \ddot{A} , $AlCl_3$. A: über 50%.⁵ Oder 20 ccm Bzl, 13 g $AlCl_3$ + 100 g C_2H_5Cl einl. 20 Stn. E.K. A: 43,4%.^{6, 7} Oder + C_2H_5Br 9 Stn. Rohr 100°.⁸ Oder Bzl, C_2H_5Br + Zirkonchlorid.⁹2. Pentaethylbenzol, 1 Vol H_2SO_4 schütteln, + Oleum bis klare Lösung, 5 T stehen 20°.¹⁰104. *Aethyldiisoomylphenylmethan*40 g Aethyl-diisoomylchlormethan, üb. Bzl, $AlCl_3$. A: 23 g.³105. *Isobutyldiisoomylphenylmethan* $(CH_3)_2CHCH_2C(C_6H_5)[CH_2CH_2CH(CH_3)_2]_2$.Isobutyldiisoomylmethylchlorid, üb. Bzl, $AlCl_3$.³106. *Cetylbenzol*Jodbenzol, Cetyljodid, Na.¹¹¹ JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 2814 (1888).² ISTRATI: Ann. Chim. (6), **6**, 428 (1885).³ HALSE: Journ. prakt. Chem. (2), **89**, 461 (1914).⁴ KIRRMANN, GRAVES: Bull. Soc. chim. France (5), **1**, 1494 (1934).⁵ JANNASCH, BARTELS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 1716 (1898). — Chem.-Ztg. **22**, 105 (1898).⁶ ALBRIGHT, MORGAN, WOOLWORTH: Compt. rend. Acad. Sciences **86**, 887 (1878).⁷ WERTYPOROCH, FIALA: Liebigs Ann. **500**, 293 (1933).⁸ GALLE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**, 1747 (1883).⁹ WERTYPOROCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1232 (1933).¹⁰ JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 2817 (1888).¹¹ KRAFFT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 2983 (1886).

107. *o*-, *m*-, *p*-Cetyltoluol $C_6H_4(CH_3)[CH_2]_{15}CH_3$.

34 g Bromtoluol, 48 g Cetyljodid, 10 g Na 140°. *o*-A: mangelhaft, *m*-A: mäßig, *p*-A: gut.¹

108. α -Phenyloctadecan

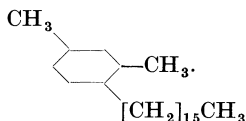


Üb. Jodbenzol, Octadecyljodid, Bzl, üb. Na 150°.²

108a. Hexapropylbenzol $C_6(C_3H_7)_6$.

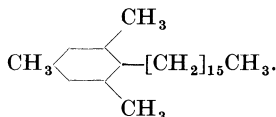
50 ccm Propylchlorid, 0,74 g $AlCl_3$, 2 ccm Dipropylbenzol 45 Stn. stehen. A: 0,3 g.¹⁰

109. 1,5-Dimethyl-2-cetylbenzol



4-Brom-1,3-dimethylbenzol, Cetyljodid, Na erhitzen.¹

110. Cetylmesitylen



Brommesitylen, Cetyljodid, Na erhitzen.¹

111. Laurylbenzol $C_6H_5[CH_2]_{11}CH_3$.

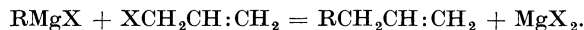
1 kg Dodecylchlorid, 3 l Bzl $\frac{1}{2}$ St. + 200 g $AlCl_3$ rühren. A: 233 g. Daneben 98 g Dilaurylbenzol.³

II. Einkernige Kohlenwasserstoffe mit ungesättigten Seitenketten.

a) Olefinbenzole.

Methode von GRIGNARD.

a) Aus Magnesiumverbindungen und ungesättigten Halogenalkylen.



Auch hier sind Bromide den Jodiden vorzuziehen.

α -Phenyl- α -propylen: α -Bromstyrol CH_3MgJ , \ddot{A} (2).

Allylbenzol: Allylbromid, PhenylMgBr, \ddot{A} ; *p*-Bromderivat: *p*-Bromphenyl-MgBr, \ddot{A} , Allylbromid (3).

m-Allyltoluol: *m*-Bromtoluol, Mg, \ddot{A} mit Allylchlorid (3 a).

p-Allyltoluol: analog (3 a).

δ -Phenyl- α -butylen: Allyljodid, BenzylMgCl, \ddot{A} (7).

β -Butenylbenzol: Butenylbromid, C_6H_5MgBr , \ddot{A} (8).

α -Phenylamylen: Cinnamylbromid, C_2H_5MgJ , \ddot{A} (11).

γ - γ -Dimethylallylbenzol: C_6H_5MgBr , \ddot{A} und Isoprenhydrobromid oder Dimethylallylbromid (18).

ε -Hexenylbenzol: γ -BrompropylphenylMg, \ddot{A} und Allylbromid (19).

β - γ -Trimethylallylbenzol: C_6H_5MgBr , \ddot{A} , Isohexenylbromid (22).

¹ KRAFFT, GÖTTIG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 3181 (1888).

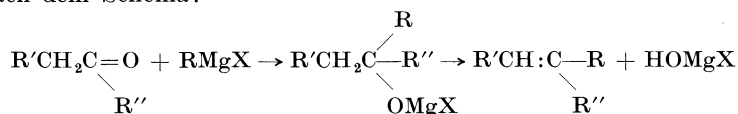
² Siehe Note 11 auf S. 427.

³ A. P. 2072061 (1937).

- o*-Phenyl- α -octylen: 2-Bromamylbenzol-Mg, Ä, Allylbromid (36).
1-Aethyl-2-benzylaethylen: Aethylallylbromid, C₆H₅MgBr, Ä (12a).
1-Phenyl-3-aethylpropylen-1: Phenylallylbromid, C₂H₅MgBr, Ä (12b).
p-Diallylbenzol: *p*-AllylphenylMgBr, Ä, Allylbromid (24a).
p-Propenylallylbenzol: *p*-PropenylMgBr, Ä, Allylbromid (24b).

b) Aus *Magnesiumverbindungen* und *Carbonyl-* oder *Carboxylverbindungen*.

Während diese Reaktion im allgemeinen zu Alkoholbildung führt, kann sie auch nach dem Schema:



ungesättigte Kohlenwasserstoffe liefern, wenn man bei höherer Temperatur arbeitet und (mindestens) 2 Mol GRIGNARDVERBINDUNG anwendet, welche die Abspaltungsreaktion katalysiert.¹

- Isopropenylbenzol*: C₆H₅MgBr, Ä, Aceton oder CH₃MgJ, Ä, Acetophenon (4).
 β -Phenyl- β -butylen: C₂H₅MgJ, Ä, Acetophenon. 4-Jodderivat analog (5).
 β -o-Tolylpropylen: CH₃MgJ, Ä, o-Toluylsäureester (9).
 β -p-Tolylpropylen: CH₃MgJ, Ä, p-Toluylsäureester oder Methyl-p-tolylketon (10).
 β -Phenylamylen: CH₃MgJ, Ä, Butyrylbenzol (12).
 γ -Methyl- α -phenyl- α -butylen: IsobutylMgJ, Ä, Benzaldehyd (13).
 γ -Phenyl- β -amylen: C₂H₅MgJ, Ä, C₆H₅COOMgBr, Ä (14).
 p -Isopropylstyrol: CH₃MgJ, Ä, Cuminaldehyd (17).
1.4-Diisopropenylcyclohexadien-1.4: CH₃MgJ, Ä, $\Delta^{1.4}$ -Dihydroterephthalsäureester (21).
 γ -Methyl- α -phenyl- α -amylen: AmylMgJ, Ä, Benzaldehyd (24).
 δ -Methyl- β -phenyl- β -amylen: IsobutylMgJ, Ä, Acetophenon oder C₆H₅MgBr, Ä, 2-Methylpentanon-4 (25).
 ε -Methyl- β -phenyl- β -hexylen: IsoamylMgJ, Ä, Acetophenon (27).
 β -(2.4.5-Trimethylphenyl- β -butylen: C₂H₅MgJ, Ä, 5-Acetylpsudocumol (28)

c) Aus *Magnesiumverbindungen* und *Polyhalogenalkyl*.

- ω -Fluorstyrol*: C₆H₅MgBr, Ä, 2.2-Difluor-1.1-dibromäthan (1).
3-Phenyl-2-brompropen-1: C₆H₅MgBr, Ä, 2.3-Dibrompropylen.²
3-Phenyl-1-chlorpropen-1: C₆H₅MgBr, Ä, 1.3-Dichlorpropylen. Analog *Homologe*.³
3-Phenyl-1-brompropen-1: C₆H₅MgBr, Ä, 1.3-Dibrompropylen.⁴

d) Aus *Magnesiumverbindungen* und *p-Toluolsulfosäureester*.

- 1-Phenyl-3.4-butylen*: BenzylMgCl, Ä, p-Toluolsulfosäureallylester.⁵

Aus *anderen Organometallverbindungen*.

- Allylbenzol*: Phenyl-Ag(Cu), Acetylchlorid (3).

¹ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2633, 3506 (1902); **36**, 1640 (1903); **37**, 2316 (1904). — PERKIN, PICKLES: Journ. chem. Soc. London **87**, 653 (1905). — TIFFENEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **143**, 650 (1906). — AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 2779 (1912).

² LESPIEAU: Bull. Soc. chim. France (4), **29**, 528 (1921).

³ BERT: Compt. rend. Acad. Sciences **180**, 1504 (1925).

⁴ BRAUN, KÜHN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 2171 (1925).

⁵ GILMAN, BEABER: Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 518 (1925).

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

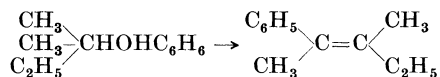
Styrol:¹ Benzol, Acetylen, AlCl_3 oder Benzol, Bromäthylen, AlCl_3 (1);

ω,ω -Dichlorstyrol: Benzol, Chloral, AlCl_3 (1).

Allylbenzol: Benzol, Allylalkohol, AlCl_3 (3).

Durch Umlagerung.

Beim Dehydrieren von primären Alkoholen, die ein tertiäres Radikal mit zwei gleichnamigen Resten enthalten, wechselt stets einer dieser Reste seinen Platz. Gleiches gilt vom tert. Amylphenylcarbinol:



Phenyl-2-methyl-3-penten-2: 17 g tert. Amylphenylcarbinol bei 80 mm und 140—160° auf 60 g KHSO_4 tropfen.²

Reaktion von WURTZ, FITTIG.

δ -Phenyl- α -butylen: Allylbromid,³ Benzylchlorid, Na (7).

δ -m-Tolyl- α -butylen: ω -Chlor-m-xylo, Allyljodid, Na (16).

β,ζ -Dimethyl- δ -phenyl- γ -heptylen: Benzoylchlorid, Isobutylbromid, Na (34).

Weitere Kondensationen mit Natrium.

5-Phenylpenten-2: Butadien, Toluol, Na (15).

2-Methyl-5-phenylpenten-2: Isopren, Toluol, Na (20).

PERKINSche Reaktion.

β -Methyl- α -phenyl- α -propylen: Benzaldehyd, Isobuttersäureanhydrid, isobuttersaures Na (6).

γ -Methyl- α -phenyl- α -butylen: Benzaldehyd, Isovaleriansäureanhydrid, isovaleriansaures Na (13).

Synthesen mit Zinkalkylen.

γ -Methyl- α -phenyl- α -butylen: Brom- α -phenyl- α -butylen, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ (13).

β -Phenyl- γ -hexylen: γ,δ -Dibrom- α -phenyl- α -butylen, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ (23).

Nitroderivate.

ω -Nitrostyrol: Benzaldehyd, Nitromethan mit ZnCl_2 , methylalk. NaOH oder Amylamin (1).⁴

4-Chlor- ω -nitrostyrol: p-Chlorbenzaldehyd, Nitromethan, 50proz. alk. KOH, A (1).

o(m)- ω -Dinitrostyrol: o(m)-Nitrobenzaldehyd, Nitromethan, ZnCl_2 oder methylalk. KOH (1).

p- ω -Dinitrostyrol: analog mit alk. KOH (1).

α -Benzal- α -nitroäthan: Benzaldehyd, Nitroäthan mit ZnCl_2 oder Aethyl-(Amyl)amin (2).

2,4-Dimethyl-6-tert.-butylstyrol, *2²-Nitroderivat*: 2,4-Dimethyl-6-tert.-butylbenzaldehyd, Nitromethan, ZnCl_2 (33).

¹ Styrol entsteht auch beim Leiten von Benzol, Äthylen durch ein glühendes Rohr (1).

² JAWORSKI, TICHOMLOW, RUSS: Journ. allg. Chem. 5, 1678 (1935).

³ Besser als Jodid.

⁴ Weniger gut Äthylamin. Diaethylamin, Piperidin sind unbrauchbar.

Cyclohexylbenzole usw.

Cyclohexylbenzol: Cyclohexylchlorid, Benzol, AlCl_3 (26)¹ oder Cyclohexanol, Benzol über Tonsil bei 250°.² Oder 82 g Cyclohexen, üb. Bzl, 98 g H_2SO_4 1/2 St. stehen. A: 115 g. Oder 3 T. Bzl, 0,5 T. AlCl_3 0°, Cyclohexen zutropfen. Daneben *1.4-Dicyclohexylbenzol*, *1.3.5-Tricyclohexylbenzol*.³

m(p)-Tolylcyclohexan: Chlorcyclohexan, Toluol, AlCl_3 (29).

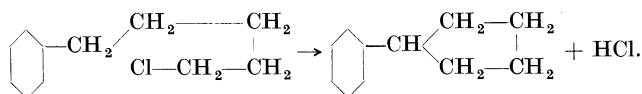
1-Methyl 3-phenylcyclohexan: 3-Chlor-1-methylcyclohexan, Benzol, AlCl_3 (30).

Phenyl-p-menthan: sek. Menthylchlorid, Benzol, AlCl_3 (31).

1.4-Dicyclohexylbenzol: Cyclohexylbromid, Benzol, AlCl_3 (31 a).

m-Cyclohexyl-m-xylol: Cyclohexylbromid, m-Xylol, FeCl_3 (35).^{2, 4}

Phenylcyclopentan: aus ϵ -Phenylamylchlorid, AlCl_3 .⁵



Hydrindene.

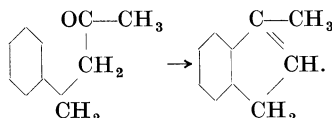
α -*Methylhydrinden*: γ -Chlorbutylbenzol, AlCl_3 (10 a).

Tert. Butylhydrinden: Hydrinden, Iso- oder tert. Butylchlorid, AlCl_3 (32).

Indene.

Durch Ringschluß.

1-Methylinden: Benzylaceton, H_2SO_4 (5).



Durch Alkylierung.

1-Methylinden: Inden, CH_3J , KOH (5).

Nach GRIGNARD.

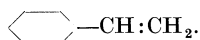
1.3-Dimethylinden: 3-Methylhydrindon-1, CH_3MgJ , Ä (8).

1-Butylinden: α -Hydrindon, ButylMgJ , Ä (15).

1-Phenylcyclopenten-1: aus Cyclopentanon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä, Ameisensäure (7).

Beschreibung der Synthesen.

1. Styrol



1. Bzl, Aethylen durch hellrotglühendes Rohr. A: gut.⁶
2. Bzl, AlCl_3 + Acetylen einl. mehrere Tage.⁷
3. 23 g Bzl, 2 g AlCl_3 , 50 g Bromäthylen Wb. A: gering.⁸

¹ Siehe dazu NEUNHOEFFER: Journ. prakt. Chem. (2), **133**, 95 (1932).

² Auch mit Cyclohexen. BODROUX: Ann. Chim. (10), **11**, 511 (1929).

³ NAMETKIN, POKROWSKAJA: Journ. Russ. allg. Chem. **7**, 962 (1937).

⁴ Über m-Substitution siehe S. 401, 403.

⁵ BRAUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 2557 (1927); **64**, 2869 (1931).

⁶ BERTHELOT: Liebigs Ann. **142**, 257 (1867).

⁷ VARET, VIENNE: Bull. Soc. chim. France (2), **47**, 918 (1887). — PARONE: L'Orosi **25**, 148 (1903).

⁸ ANSCHÜTZ: Liebigs Ann. **235**, 331 (1886).

ω-Fluorstyrol: etwas üb. PhenylMgBr, Ä; Ä abdest., + 2.2-Difluor-1.1-dibrom-
aethan in 2 Stn. 8 Stn. kochen.¹

ω-ω-Dichlorstyrol: Bzl, Chloral, AlCl₃.²

ω-Nitrostyrol: 1. Benzaldehyd, Nitromethan + mehrmals etwas ZnCl₂. Rohr
8 Stn. 160°. A: 60%.³

2. 5 g Benzaldehyd, 3 g Nitromethan, 8 Tr. Amylamin einige Tage stehen. A: 75%.
Mit Aethylamin A: 25%, Diaethylamin, Piperidin unbrauchbar.⁴

3. 305 g Nitromethan, 530 g Benzaldehyd, 1 l Methanol E.K. + 210 g NaOH,
700 ccm Wasser 0° einrühren. + 100 ccm Methanol 15 Min. stehen. A: 83%.⁵

4-Chlor-ω-nitrostyrol: p-Chlorbenzaldehyd, 1¹/₄ Mol Nitromethan, 2 Mol 50proz.
alk. KOH, 10 Vol. A —5°.⁶

o-ω-Dinitrostyrol: 5 g o-Nitrobenzaldehyd, 2 g Nitromethan, 0,5 g ZnCl₂ 8 Stn.
160°. ⁷

m-ω-Dinitrostyrol: 1. 5 g m-Nitrobenzaldehyd, 2 g Nitromethan, 0,5 g ZnCl₂
3 Stn. 150°. ⁷

2. m-Nitrobenzaldehyd, Nitromethan kühlen, 1 Mol methylalk. KOH zutr.
A: ausgezeichnet. ⁸

p-ω-Dinitrostyrol: p-Nitrobenzaldehyd, Nitromethan kühlen, + 1 Mol. alk. KOH.
A: sehr gut. ⁸

2. *α-Phenyl-α-propylen* C₆H₅CH:CHCH₃.

ω-Bromstyrol, CH₃MgJ, Ä. A: gering. ⁹

α-Benzal-α-nitroaethan: 3 g Benzaldehyd, 2,1 g Nitroaethan, 3 Tr. Aethyl(Amyl)-
amin 2 T stehen, + 2 Tr. Amin 14 T stehen. A: 76%.⁴ Mit ZnCl₂ Rohr 6 Stn.
130—140°. A: gering.¹⁰

3. *Allylbenzol* C₆H₅CH₂CH:CH₂.

1. Allylbromid, PhenylMgBr, Ä.¹¹

2. 87 g Allylalkohol, 585 g Bzl rühren, + 99 g AlCl₃ in 2—3 Stn. 20—25° 8 Stn.
rühren, 12 Stn. stehen. A: 45 g.¹²

3. Allylbromid, C₆H₅Cu(Ag).¹³

p-Bromderivat: p-BromphenylMgBr, Ä + Allylbromid. A: 70%.¹⁴

3a. *m-Allyltoluol* CH₃C₆H₄CH₂CH:CH₂.

m-Bromeoluol, Mg, Ä + Allylchlorid. Analog *p-Alltoluol*.¹⁵

4. *Isopropenylbenzol* C₆H₅C(CH₃):CH₂.

1. 2 Mol PhenylMgBr, Ä + Aceton Wb. A: 70%.¹⁶

2. Acetophenon + 2 Mol CH₃MgJ, Ä; Ä abdest., 6 Stn. 100°. ¹⁷

¹ SWARTS: Bull. Soc. chim. France (4), **25**, 152 (1919).

² BILTZ: Liebigs Ann. **296**, 259 (1897).

³ PRIEBIS: Liebigs Ann. **225**, 321 (1884).

⁴ KNOEVENAGEL, WALTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 4504 (1904).

⁵ Org.-Synth. I, 405 (1932).

⁶ REMFRY: Journ. chem. Soc. London **99**, 286 (1911).

⁷ POSNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 657 (1898).

⁸ THIELE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1294 (1899).

⁹ TIFFENEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **139**, 482 (1904).

¹⁰ PRIEBIS: Liebigs Ann. **225**, 354 (1884).

¹¹ TIFFENEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **139**, 482 (1904).

¹² GILMANN, STRALEY: Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **55**, 821 (1936).

¹³ HUSTON, SAGER: Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 1957 (1926).

¹⁴ QUELET: Compt. rend. Acad. Sciences **182**, 1283 (1926).

¹⁵ LEWINA, RUSS: Journ. allg. Chem. **7**, 684 (1937).

¹⁶ TIFFENEAU: Ann. Chim. (8), **10**, 155 (1907).

¹⁷ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2640 (1902).

5. *β-Phenyl-β-butylen* $C_6H_5C(CH_3):CHCH_3$.

10 g Acetophenon, 2 Mol C_2H_5MgJ , Ä kühlen. Ä abdest., 5 Stn. Wb. A: 6 g.¹
 4-Jodderivat: 23 g p-Jodacetophenon, 20 g Bzl + 5 g Mg, 32 g C_2H_5J , 30 ccm Ä
 5 Stn. Wb.¹

6. *β-Methyl-α-phenyl-α-propylen* $C_6H_5CH:C(CH_3)_2$.

40 g Benzaldehyd, 60 g Isobuttersäureanhydrid, 30 g isobuttersaures Na in
 2—3 Stn. auf 150—180°.²

7. *δ-Phenyl-α-butylen* $C_6H_5CH_2CH_2CH:CH_2$.

1. 60 g Allylbromid (besser als -jodid), 60 g Benzylchlorid, 3 Vol. Ä, + 60 g Na
 1 Woche stehen, + 40 g Na 1 Woche stehen, + 40 g Na wieder 1 Woche stehen.
 A: 38 g.³
 2. BenzylMgCl, Ä + Allyljodid. A: 65%.⁴

8. *β-Butenylbenzol* $C_6H_5CH_2CH:CHCH_3$.

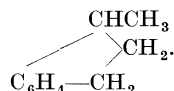
Butenylbromid, C_6H_5MgBr , Ä 1 St. Wb. A: 61%.⁵

9. *β-o-Tolylpropylen* $CH_3C_6H_4C(CH_3):CH_2$.

o-Toluylsäureester, 3 Mol CH_3MgJ , Ä Wb.⁶

10. *β-p-Tolylpropylen* $CH_3C_6H_4C(CH_3):CH_2$.

1. 33 g p-Toluylsäureester, (14 g Mg, 85 g CH_3J , Ä).⁷
 2. Methyl-p-tolylketon, 2½ Mol CH_3MgJ , Ä 9 Stn. Wb., 1 St. 100—110°.⁸

10 a. *α-Methylhydrinden*

10 g γ -Chlorbutylbenzol, 50 g Petroläther, 10 g $AlCl_3$ 4 Stn. Wb. A: 80%.⁹

11. *α-Phenylamylen* $C_6H_5CH:CHCH_2CH_2CH_3$.

Cinnamylbromid, C_2H_5MgJ , Ä 2 Stn. stehen.¹⁰

12. *β-Phenylamylen* $C_6H_5C(CH_3):CHCH_2CH_3$.

Butyrylbenzol, 2,5 Mol CH_3MgJ , Ä mehrere Stunden Wb.¹¹

12 a. *1-Aethyl-2-benzylaethylen* $C_2H_5CH:CHCH_2C_6H_5$.
 C_6H_5MgBr , Ä, Aethylallylbromid.¹²

12 b. *1-Phenyl-3-ethylpropylen-1* $C_6H_5CH:CHCH_2C_2H_5$.
 Phenylallylbromid, C_2H_5MgBr , Ä.¹²

¹ Siehe Note 17 auf S. 432.

² FITTIG, JAYNE: Liebigs Ann. **216**, 117 (1882).

³ RIIBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2393 (1911).

⁴ ANDRÉ: Bull. Soc. chim. France (4), **9**, 193 (1911).

⁵ BRAUN, SCHIRMACHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 543 (1923).

⁶ TIFFENEAU: Ann. Chim. (8), **10**, 196 (1907).

⁷ PERKIN, PICKLES: Journ. chem. Soc. London **87**, 653 (1905).

⁸ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 2779 (1912).

⁹ BRAUN, NEUMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 55 (1917).

¹⁰ BRAUN, KOEHLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 84 (1918).

¹¹ TIFFENEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **143**, 650 (1906).

¹² PRÉVOST, DAUJAT: Bull. Soc. chim. France (4), **47**, 588 (1930).

13. γ -Methyl- α -phenyl- α -butylen $C_6H_5CH:CHCH(CH_3)_2$.

1. Benzaldehyd, IsobutylMgJ, Ä. A: gering.¹
2. 15 g Benzaldehyd, 50 g Isovaleriansäureanhydrid, 45 g isovaleriansaures Na 30 Stn. 100–105°. A: 9,3 g.²
3. 10 g Brom- α -phenyl- α -butylen, 50 ccm Ä + 10 g $Zn(CH_3)_2$, 25 ccm Ä Rohr 15 Min. 100°. ³

14. γ -Phenyl- β -amylen $C_6H_5C(C_2H_5):CHCH_3$.

C_2H_5MgJ , Ä + $C_6H_5COOMgBr$, Ä. A: gering.⁴

15. 5-Phenylpenten-2 $C_6H_5CH_2CH_2CH:CHCH_3$.

10 g Butadien, 30–40 g Toluol, 3–4% Na Rohr 80–90°. ⁵

16. δ -m-Tolyl- α -butylen $CH_3C_6H_4CH_2CH_2CH:CH_2$.

ω -Chlor-m-xylol, Allyljodid, 4 At. Na, 2 Vol. Toluol 8 Stn. Wb. A: 20%. ⁶

17. p -Isopropylstyrol $(CH_3)_2CHC_6H_4CH:CH_2$.

(5 g Mg, 26 g CH_3J , 100 ccm Ä) + 25 g Cuminaldehyd 2 Stn. Wb. A: 18 g. ⁷

18. γ - γ -Dimethylallylbenzol $C_6H_5CH_2CH:C(CH_3)_2$.

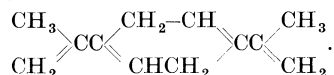
1. 44,7 g Isoprenhydrobromid, C_6H_5MgBr , Ä. A: 28 g. ⁸
2. 15,7 g Brombenzol, 2,7 g Mg, 15 ccm Ä + allm. 14,5 g Dimethylallylbromid, 50 ccm Ä. ⁹

19. ϵ -Hexenylbenzol $C_6H_5[CH_2]_4CH:CH_2$.

γ -BrompropylphenylMg, Ä + Allylbromid, Ä. A: 70%. ¹⁰

20. 2-Methyl-5-phenylpenten-2 $C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH:C(CH_3)_2$.

Isopren, 3–4fach. Üb. Toluol, Na Rohr 160°. ¹¹

21. 1.4-Diisopropenylcyclohexadien-1.4

12 g 1^{1.4}-Dihydroterephthalsäuremethylester + 6,5 g Mg, 38 g CH_3J , Ä. A: 79%. ¹²

22. β - γ -Trimethylallylbenzol $C_6H_5CH_2C(CH_3):C(CH_3)_2$.

Isohexenylbromid, C_6H_5MgBr , Ä. A: 80%. ⁸

23. β -Phenyl- γ -hexylen $C_6H_5CH(CH_3)CH:CHCH_2CH_3$.

10 g γ - δ -Dibrom- α -phenyl- α -butylen, 35 ccm Ä kühlen, auf 10 g $Zn(CH_3)_2$, 20 ccm Ä. $\frac{1}{4}$ St. Rohr 100°. A: 4 g. ¹³

24. γ -Methyl- α -phenyl- α -amylen $C_6H_5CH:CH(CH_3)CH_2CH_3$.

12 g Benzaldehyd, Ä auf 20 g Amyljodid, 2,4 g Mg, 60 g Ä 0°. A: 8 g. ¹⁴

¹ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2316 (1904).

² SCHAARSCHMIDT, GEORGEACOPOL, HERZENBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 1064 (1918). ³ RIIBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2977 (1911).

⁴ GRIGNARD: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 755 (1904).

⁵ Schw. P. 144850 (1931). ⁶ ARONHEIM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**, 1790 (1876).

⁷ KLAGES, KEIL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 1640 (1903).

⁸ CLAISEN: Journ. prakt. Chem. (2), **105**, 81 (1922).

⁹ STAUDINGER, KREIS, SCHILL: Helv. chim. Acta **5**, 750 (1922).

¹⁰ BRAUN, DEUTSCH, SCHMATLOCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1257 (1912).

¹¹ E. P. 315312 (1929).

¹² BOGERT, HARRIS: Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 1683 (1919).

¹³ RIIBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 1405 (1903).

¹⁴ KLAGES, SAUTTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 653 (1904).

- 24a.** *p*-Diallylbenzol $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.
p-AllylphenylMgBr, Ä, Allylbromid.¹
- 24b.** *p*-Propenylallylbenzol $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.
p-PropenylphenylMgBr, Ä, Allylbromid.¹
- 25.** δ -Methyl- β -phenyl- β -amylen $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$.
 1. Acetophenon, IsobutylMgJ, Ä.²
 2. 2-Methylpentanon-4, PhenylMgBr, Ä.³
- 26.** Cyclohexylbenzol $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}$.
 1. 50 g Cyclohexylchlorid auf 100 g Bzl, 10 g AlCl_3 0°, bis HCl-Entw. beend. bei 20° stehen. A: 34 g.⁴
 2. Cyclohexanol, Bzl, Tonsil Rohr 250°.⁵
- 27.** ε -Methyl- β -phenyl- β -hexylen $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
 Acetophenon, 2 Mol IsoamylMgJ, Ä. Ä abdest., 100°.⁶
- 28.** β -(2.4.5-Trimethylphenyl)- β -butylen $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHCH}_3$.
 5-Acetylpsudocumol, 2 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä. Ä abdest., 100°. A: gut.⁶
- 29.** *m*-Tolylcyclohexan $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.
 Chlorcyclohexan, Toluol, AlCl_3 . Daneben *p*-Tolylcyclohexan.⁷
- 30.** 1-Methyl-3-phenylcyclohexan $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{10}\text{C}_6\text{H}_5$.
 3-Chlor-1-methylcyclohexan, Bzl, AlCl_3 .⁷
- 31.** Phenyl-*p*-menthan $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{19}$.
 20 g sek. Menthylchlorid, 400 g Bzl, 2 g AlCl_3 — 10°.⁸
- 31 a.** 1.4-Dicyclohexylbenzol.
 1900 g Bzl, 1000 g CS_2 , 10 g AlCl_3 + 1000 g Cyclohexylbromid + gleichz. allm. 10 g AlCl_3 . 50° stehen. A: 60%.⁹
- 32.** Tert. Butylhydrinden
- $$\begin{array}{c}
 \text{CH}_2 \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 (\text{CH}_3)_3\text{CC}_6\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2
 \end{array}$$
- 30 g Hydrinden, 10 g Iso- oder tert. Butylchlorid, 7 g AlCl_3 Wb. bis Ende der HCl-Entwicklung.¹⁰
- 33.** 2.4-Dimethyl-6-tert.-butylstyrol $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}:\text{CH}_2)\text{C}(\text{CH}_3)_2$.
 2-Nitroderivat: 2.4-Dimethyl-6-tert.-butylbenzaldehyd, Nitromethan, ZnCl_2 erhitzen.¹¹
- 34.** β - ζ -Dimethyl- δ -phenyl- γ -heptylen $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]:\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$.
 60 g Benzoylchlorid, 60 g Isobutylbromid, 120 g Bzl kühlen, + 20 g Na. Mehrere Stunden 110°, 12 Stn. 20°.¹²

¹ QUELET: Bull. Soc. chim. France (4), **45**, 255 (1929).² KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2307 (1904).³ BODROUX, TABOURY: Bull. Soc. chim. France (4), **5**, 813 (1909).⁴ KURSSANOW: Liebigs Ann. **318**, 311 (1901). ⁵ E. P. 319 205 (1929).⁶ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2635, 2644 (1902).⁷ KURSSANOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **38**, 1305 (1906).⁸ KONOWALOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **27**, 458 (1895).⁹ BRAUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1180 (1927).¹⁰ D. R. P. 80 158 (1888).¹¹ D. R. P. 94 019 (1897).¹² SCHORIGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3114 (1907).

35. *m*-Cyclohexyl-*m*-xylol.

55 g Cyclohexylbromid, 100 g *m*-Xylol, 4 g $FeCl_3$ 3 Stn. 30°, 1 St. 50°. A: 90%.¹

36. *o*-Phenyl- α -octylen $C_6H_5[CH_2]_6CH:CH_2$.

ϵ -BromamylbenzolMg, \ddot{A} + Allylbromid. A: 55%.²

b) Acetylenbenzole.³

Durch Alkylierung von Phenylacetylen-Na(K).

α -Phenylallylen: Phenylacetylen-K, CH_3J (1).

Aethylphenylacetylen: Phenylacetylen-Na, C_2H_5J (2).

Durch Einwirkung von Zinkalkyl auf Phenyljodacetylen.

Aethylphenylacetylen: Phenyljodacetylen, $Zn(C_2H_5)_2$ (2).

Durch Umlagerung.

α -Phenylallylen: aus α -Brom- β -phenyl- α -propylen in der Kalischmelze oder aus α -Brom- β -phenyl- α -propylenMg, \ddot{A} beim Zersetzen durch Wasser (1).

c) Diolefinbenzole.

Nach GRIGNARD.

Aus ungesättigten Aldehyden oder Ketonen oder Estern mit einem großen Überschuß von Magnesylverbindung, wobei auch hier die Bromide den Jodiden vorzuziehen sind.⁴

α -Phenyl- α - γ -butadien:⁵ Zimtaldehyd, $CH_3MgBr(J)$, \ddot{A} (3).

δ -Phenylisopren: Benzalacetone, CH_3MgJ , \ddot{A} (6).

α -Phenyl- α - γ -hexadien: Zimtaldehyd, $PropylMgBr(J)$, \ddot{A} (9).

γ -Methyl- α -phenyl- α - γ -pentadien: Benzalacetone, C_2H_5MgJ , \ddot{A} (10).

Trimethylphenylallen: C_6H_5MgBr , \ddot{A} , Mesityloxyd (12).

β - γ -Dimethyl- α -phenyl- α - γ -butadien: α -Methylzimtsäureester, CH_3MgJ , \ddot{A} (13).

ϵ -Methyl- α -phenyl- α - γ -hexadien: Zimtaldehyd, $IsobutylMgBr$, \ddot{A} (14).

ζ -Methyl- α -phenyl- α - γ -heptadien: Zimtaldehyd, $IsoamylMgBr$, \ddot{A} (16).

Nach der Methode von PERKIN.

δ -Methyl- α -phenyl- α - γ -pentadien: Zimtaldehyd, Isobuttersäureanhydrid, isobuttersaures Na (11).

Nitroderivate. *1,2-Dinitro-1,4-divinylbenzol*: Terephthalaldehyd, Nitromethan, methylalk. KOH (4).

Beschreibung der Synthesen.

1. α -Phenylallylen $C_6H_5C:CCH_3$.

1. 25 g Phenylacetylen, 1,25 Mol CH_3J , 3,75 Mol KOH 140°. A: 30%.⁶

2. α -Brom- β -phenyl- α -propylen umlag. d. Kalischmelze 180°,⁷ oder + Mg, \ddot{A} , zers. d. Wasser.⁸

¹ BATTEGAY, KAPPELER: Bull. Soc. chim. France (4), **35**, 992 (1924).

² BRAUN, DEUTSCH, SCHMATLOCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1258 (1912).

³ BOURGEL: Compt. rend. Acad. Sciences **192**, 686 (1931).

⁴ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2309 (1904); **40**, 1770 (1907).

⁵ Siehe auch MUSKAT, HERRMANN: Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 252 (1931).

⁶ NEF: Liebigs Ann. **310**, 333 (1899).

⁷ TIFFENEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **135**, 1347 (1902).

⁸ TIFFENEAU: Ann. Chim. (8), **10**, 171 (1907).

2. *Aethylphenylacetylen* $C_6H_5C:CCH_2CH_3$.

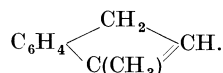
1. Phenylacetylen-Na, C_2H_5J 120—140°.¹
2. Phenyljodacetylen, $Zn(C_2H_5)_2$, Ä, Rohr 120°.²

3. *α-Phenyl-α.γ-butadien* $C_6H_5CH:CHCH:CH_2$.

100 g Zimtaldehyd, 100 g Ä + üb. CH_3MgBr (besser als J), Ä 0°. A: 72 g.³

4. *1.4-Divinylbenzol* $CH_2:CHC_6H_4CH:CH_2$.

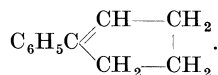
1.2.4-Dinitroderivat: 3 g Terephtthalaldehyd, 3 g Nitromethan, 50 ccm A + 2 Mol methylalk. KOH.⁴

5. *1-Methylinden*

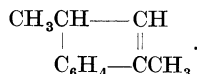
1. 45 g Benzylaceton, 360 g H_2SO_4 24 Stn. stehen. A: 1,5 g.⁵
2. 10 g Inden (65proz.), 15 g CH_3J , 15 g KOH 6 Stn. 160—170°. A: 3 g.⁶

6. *δ-Phenylisopren* $C_6H_5CH:CHC(CH_3):CH_2$.

15 g Benzalaceton, Ä auf 5 g Mg, 32 g CH_3J , 50 g Ä E.K. 1/2 St. stehen.⁷

7. *1-Phenylcyclopenten-1*

Cyclopentanon, PhenylMgBr, Ä + konz. Ameisensäure.⁸

8. *1.3-Dimethylinden*

3-Methylhydrindon-1, CH_3MgJ , Ä, dest. A: 80%.⁹

9. *α-Phenyl-α.γ-hexadien* $C_6H_5CH:CHCH:CHCH_2CH_3$.

Zimtaldehyd langsam auf PropylMgBr (besser als J), Ä kurz Wb.¹⁰

10. *γ-Methyl-α-phenyl-α.γ-pentadien* $C_6H_5CH:CHC(CH_3):CHCH_3$.

60 g Benzalaceton + 18 g Mg, C_2H_5J , Ä E.K. A: gering.¹¹

11. *δ-Methyl-α-phenyl-α.γ-pentadien* $C_6H_5CH:CHCH:C(CH_3)_2$.

10 g Zimtaldehyd, 15 g Isobuttersäureanhydrid, 7,5 g isobuttersaures Na 2 Stn. 150°. A: sehr gut.¹²

12. *Trimethylphenylallen* $C_6H_5C(CH_3):C:C(CH_3)_2$.

38 g Brombenzol, 6 g Mg, Ä + allm. 25 g Mesityloxyd 2 Stn. Wb.¹³ A: 18 g.

¹ MORGAN: Journ. chem. Soc. London **29**, 162 (1876).

² PERATONER: Gazz. chim. Ital. **22 II**, 98 (1892).

³ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2309 (1904). — VON DER HEIDE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2103 (1904).

⁴ THIELE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1295 (1899).

⁵ MILLER, RÖHDE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 1883 (1890).

⁶ THIELE, BÜHNER: Liebigs Ann. **347**, 266 (1906).

⁷ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2651 (1902).

⁸ BAUER: Ann. Chim. (9), **1**, 367 (1914).

⁹ BRAUN, KIRSCHBAUM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 3047 (1913).

¹⁰ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 1770 (1907).

¹¹ KOHLER: Amer. chem. Journ. **38**, 530 (1907).

¹² PERKIN: Journ. chem. Soc. London **35**, 141 (1879).

¹³ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2305 (1904).

13. β - γ -Dimethyl- α -phenyl- α - γ -butadien $C_6H_5CH:C(CH_3)C(CH_3):CH_2$.
 α -Methylzimtsäureester, 2 Mol CH_3MgJ , Ä. Im Vakuum auf 150° .¹

14. ε -Methyl- α -phenyl- α - γ -hexadien $C_6H_5CH:CHCH:CHCH(CH_3)CH_3$.
 40 g Isobutylbromid, 8 g Mg, Ä + allm. 26 g Zimtaldehyd. Kurz stehen. In kalte 30proz. H_2SO_4 .²

15. 1-Butylinden

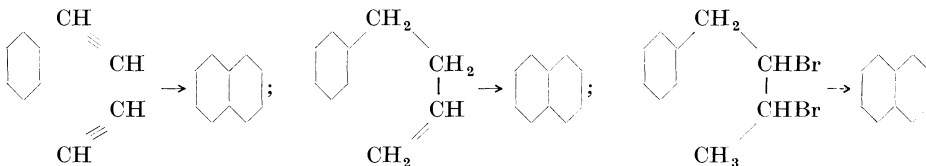


α -Hydrindon, $ButylMgJ$, Ä E.K.³

16. ζ -Methyl- α -phenyl- α - γ -heptadien $C_6H_5CH:CHCH:CHCH_2CH(CH_3)_2$.
 Zimtaldehyd, IsoamylMgBr, Ä kurz stehen. In 30proz. H_2SO_4 0° .⁴

III. Naphthalingruppe.

Naphthalin entsteht durch pyrogene Reaktionen aus Substanzen, die schon einen Benzolkern vorgebildet enthalten:



So aus Benzol, Acetylen, oder Styrol, Acetylen (Aethylen), oder α -Phenyl- α - γ -butadien, oder Cyclopentadien bei Glühhitze. Aus Isobutylbenzol über erhitztem PbO oder aus Dibrombutylbenzol mit Kalk (1).

Homologe des Naphthalins werden erhalten:

Nach der Reaktion von WURTZ, FITTIG.

α -Methylnaphthalin: α -Bromnaphthalin, CH_3J , Na (2).

α -Aethylnaphthalin: α -Bromnaphthalin, C_2H_5Br , Na (5).

β -Aethylnaphthalin: β -Bromnaphthalin, C_2H_5Br , Na (6).

1,4-Dimethylnaphthalin: 1,4-Dibromnaphthalin, CH_3J , Na (7).

α -Isoamylnaphthalin: α -Bromnaphthalin, Isoamylbromid, Na (15).

β -Isoamylnaphthalin: β -Bromnaphthalin, Isoamylbromid, Na (16).

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

α -Methylnaphthalin: Naphthalin, Methylbromid, $AlCl_3$ (2).

β -Methylnaphthalin: Naphthalin, $AlCl_3$ und Methylchlorid oder Aethylenchlorid (bromid). Aus Naphthalin, $AlCl_3$ und CH_3Cl .⁵

β -Aethylnaphthalin: Naphthalin, C_2H_5Cl (Br, J), $AlCl_3$ (5).

β -Isopropylnaphthalin: Naphthalin, Propylbromid, $AlCl_3$ (13).

β -Isoamylnaphthalin: Naphthalin, Isoamylchlorid, $AlCl_3$ (16).

¹ KOHLER: Amer. chem. Journ. **36**, 538 (1906).

² KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 1771 (1907).

³ BRAUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 1661 (1917).

⁴ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 1772 (1907).

⁵ A: 10,7% fast reine β -Verbindung. Mit CH_3Br A: 8% gleicher Teile α - und β -Derivat. Mit CH_3J A: 5% des Gemisches.

Methode von GRIGNARD.

α-Methylnaphthalin: NaphthylMgBr, Ä, Dimethylsulfat (2).

1.2-Dimethylnaphthalin: 1-Brom-2-methylnaphthalin, Mg, Ä mit Dimethylsulfat (8).

α-tert. Butylnaphthalin: *α*-Bromnaphthalin, Mg, Ä, tert. Butylbromid (12).

Methode von HANS MEYER, BERNHAUER.¹

In der Naphthalinreihe geht der Reaktion fast stets Sulfurierung voraus und daher ist es hier auch insbesondere die Sulfogruppe, die auf die Stellung der Alkylgruppen Einfluß nimmt. Beispielsweise wird aus *α*-Naphthalinsulfosäure vorwiegend ein *β*-Isopropylnaphthalin erhalten und aus *β*-Sulfosäure ein *α*-Derivat.

Im übrigen sind die Verhältnisse beim Naphthalin recht kompliziert. Es konnten bisher nur einige Regelmäßigkeiten beobachtet werden.

Das Verfahren wird durch folgendes Beispiel illustriert:

Zu einem Gemenge von 500 ccm 80proz. Schwefelsäure und 60 g Naphthalin wurden unter lebhaftem Rühren im Verlaufe von 2¹/₂ Stunden 45 g Isopropylalkohol bei 80° Badtemperatur zutropfen gelassen und dann noch eine weitere ¹/₂ Stunde bei der gleichen Temperatur gerührt.

Es stellte sich heraus, daß unter diesen Bedingungen das Naphthalin bzw. die Alkylnaphthaline zum größten Teil sulfuriert werden. Bei späteren Versuchen wurde deshalb öfter von reiner *α*-Naphthalinsulfosäure ausgegangen und hierbei dieselben Resultate erhalten.

Zur Gewinnung der Kohlenwasserstoffe wurde die Schwefelsäure auf einen Gehalt von 60% verdünnt und mit überhitztem Wasserdampf destilliert. Die übergegangenen Öle wurden dann nochmals mit ungespanntem Wasserdampf behandelt, wobei die Hauptmenge des unveränderten Naphthalins abgelassen wurde. Die zurückgebliebenen Öle wurden unter Anwendung eines Aufsatzes viermal im Vakuum der Wasserstrahlpumpe fraktioniert, dadurch der Rest des Naphthalins entfernt und eine ziemlich weitgehende Zerlegung des Produktes in Einzelbestandteile erreicht. Insgesamt wurden 1046 g Öl gewonnen. Die Fraktionen 144—149° (265 g) erwiesen sich als Monoisopropylnaphthaline, die Fraktionen zwischen 166—180° (407 g) als Diisopropylnaphthaline, die zwischen 188—201° (146 g) als Triisopropylnaphthaline, aus den höchsten Fraktionen wurde ein festes Tetraisopropylnaphthalin erhalten.

α-Isopropylnaphthalin: aus der 4-Isopropylnaphthalin-1-sulfosäure durch Kochen mit Na-Amalgam und Wasser (14).

β-Isopropylnaphthalin: ebenso, nach Abtrennen der *α*-Verbindung (13).

1.6-Diisopropylnaphthalin: aus der Fraktion 164—176° durch Ausfrieren (17).

2.6- und 2.7-Diisopropylnaphthalin: aus Fraktion 176—178° (17).

Durch Umlagerung.

β-Methylnaphthalin: aus *α*-Methylnaphthalin über *Silicagel* bei 420° (3).

β-Aethylnaphthalin: ebenso aus *α*-Aethylnaphthalin (6).

2.6-Dimethylnaphthalin: ebenso aus 1.6-Dimethylnaphthalin (9).

Hexahydro-1-methylhydrinden gibt bei der *katalytischen Dehydrierung* 5% *Naphthalin*.²

¹ Siehe S. 405.

² NENITZESCU, CIORANESCU: Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 1041 (1936).

Chlormethylnaphthaline.

Mit Formaldehyd-Salzsäure.

α -(Chlormethyl)naphthalin: Trioxymethylen, Eg, HCl, Naphthalin. Noch besser α -(Brommethyl)naphthalin (2).

Ungesättigte Indene.

1-Methyl-3-methyleninden: 1-Methylinden, Trioxymethylen, methylalk. KOH (4).

Isopropylideninden: Inden, Aceton, methylalk. KOH (10).

3- α -Methylpropylideninden: Inden, Methylaethylketon, alk. KOH (11).

Dodecahydrotriphenylen: aus 1,2-Dibromcyclohexen-1, Na oder Cyclohexanon, H₂SO₄, Methanol oder KOH (18).

Tetralinderivate.

β -Aethyltetralin: Tetralin, C₂H₅Br,¹ AlCl₃ (242).

β -Isopropyltetralin: Tetralin, Propylchlorid, AlCl₃ (243).

β -tert. Butyltetralin: Tetralin, tert. Butylchlorid, AlCl₃ (244).

β -tert. Amyltetralin: Tetralin, tert. Amylchlorid, AlCl₃ (245).

β -Phenylaethyltetralin: Phenylpropylalkohol, ZnCl₂ (41a).

Octaline.

$\Delta^9,^{10}$ -Octalin: 1- Δ^8 -Butenylcyclohexanol mit P₂O₅ und sirupöser Phosphorsäure 3 Stn. 160°, + P₂O₅ 140°.²

Beschreibung der Synthesen.

1. Naphthalin



1. Benzol, Aethylen durch hellrotglühendes Rohr. A: gut.³ Oder Styrol + Acetylen oder Aethylen.³ Oder α -Phenyl- α,γ -butadien. A: gut.⁴ Oder Cyclopentadien durch schwach glühendes Rohr. A: gut.⁵

2. Isobutylbenzol über erhitztes PbO.⁶

3. Dibrombutylbenzol + Kalk dest.⁷

2. α -Methylnaphthalin



1. Naphthalin, Aethylenbromid, AlCl₃.⁸

2. α -Bromnaphthalin, CH₃J, Na kühlen. Lange stehen.⁹

¹ Methylierung und Butylierung gelingt *nicht*!

² LINSTEAD, WANG, WILLIAMS: Journ. chem. Soc. London 1937, 1136.

³ BERTHELOT: Liebigs Ann. 142, 257 (1867).

⁴ LIEBERMANN, RIIBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 35, 2697 (1902).

⁵ WEGER: Ztschr. angew. Chem. 22, 344 (1909).

⁶ WREDEN, ZNATOVICZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 9, 1606 (1876).

⁷ RADZISZEWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. 9, 261 (1876).

⁸ ROUX: Ann. Chim. (6), 12, 297 (1887).

⁹ FITTIG, REMSEN: Liebigs Ann. 155, 114 (1870).

3. NaphthylMgBr, Ä + Dimethylsulfat.¹

α -[Chlor(Brom)methyl]naphthalin: 40 g Trioxymethylen, 512 g Eg, 55 g HCl einl. + 128 g Naphthalin verschlossen 20 Stn. 60°. A: 95%.²

3. β -Methylnaphthalin

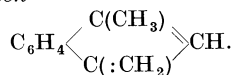
1. 150 g Naphthalin, 100 g Methylenchlorid, 10 g AlCl₃ schwach anw. Nach Reaktion Wb. + 3 × 5 g AlCl₃ in 1½ Stn. A: 10 g.³

2. 250 g Naphthalin, 150 g Aethylidenchlorid(bromid), 15 g AlCl₃ Wb. 4 Stn. A: über 20 g.^{3, 4, 5}

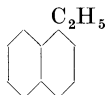
3. 20 g α -Methylnaphthalin im langsamen N₂-Strom über Silicagel, 420°, 1 Tr. in 10 Sek. A: 7,8 g.⁶

4. Naphthalin, CH₃Cl, AlCl₃ bei gew. Temperatur. A: 10,7%.⁷

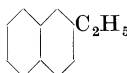
4. 1-Methyl-3-methyleninden



5 g 1-Methylinde, 3 g Trioxymethylen, 20 ccm A, 15 ccm 28proz. methylalk. KOH 12 Min. kochen. A: 4 g.⁸

5. α -Aethylnaphthalin

100 g α -Bromnaphthalin, C₂H₅Br, Na. A: 20 g.⁹

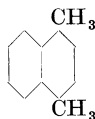
6. β -Aethylnaphthalin

1. 100 g Naphthalin, 50 g C₂H₅Cl (J, besser Br) + HCl-Gas + allm. 15 g AlCl₃.^{4, 10}

2. 24 g β -Bromnaphthalin, C₂H₅Br, üb. Na 60° + allm. viel C₂H₅Br. A: 13 g.¹⁰

3. α -Aethylnaphthalin im langsamen N₂-Strom, 420° über Silicagel, 1 Tr. in 10 Sek.⁶

7. 1.4-Dimethylnaphthalin



1.4-Dibromnaphthalin, CH₃J, Na, Toluol.¹¹

1-Methyl-4-(chlormethyl)naphthalin: analog α -(Chlormethyl)naphthalin aus α -Methylnaphthalin. A: vorzüglich.²

¹ POMMEREAU: Compt. rend. Acad. Sciences **172**, 1503 (1921).

² MAYER, SIEGLITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 1852 (1922).

³ BODROUX: Bull. Soc. chim. France (3), **25**, 492, 496 (1901).

⁴ Siehe Note 8 auf S. 440.

⁵ HOMER: Journ. chem. Soc. London **97**, 1142 (1910).

⁶ MAYER, SCHIFFNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **67**, 68 (1934).

⁷ TCHOUFAKI, FU: Contr. Inst. Chem., Nat. Acad. Peiping **2**, 127, 149 (1936).

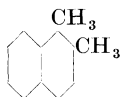
⁸ WÜEST: Liebigs Ann. **415**, 308 (1918).

⁹ Siehe Note 9 auf S. 440.

¹⁰ BRUNEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 1779 (1884).

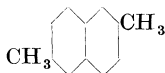
¹¹ MORO, GIOVANNOZZI: Gazz. chim. Ital. **12**, 412 (1882).

8. 1.2-Dimethylnaphthalin



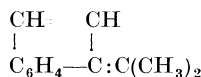
44 g 1-Brom-2-methylnaphthalin, 4,8 g Mg, 80 g Ä 0° + 25 g Dimethylsulfat, Ä.¹
 1-(Chlormethyl)-2-methylnaphthalin: analog 1-Methyl-4-(chlormethyl)naphthalin.
 A: vorzüglich.¹

9. 2.6-Dimethylnaphthalin



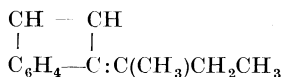
20 g 1.5-Dimethylnaphthalin 400—420° über Silicagel. A: 4 g.²

10. 3-Isopropylideninden



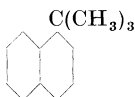
25 g Inden, 100 ccm Aceton, 5 ccm 28proz. methylalk. KOH 2 Stn. kochen.
 A: 20 g.³

11. 3-α-Methylpropylideninden



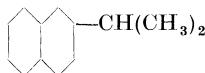
58 g Inden, 150 ccm Methylaethylketon, 50 ccm 28proz. alk. KOH. 5 Stn. kochen.⁴

12. α-tert. Butylnaphthalin



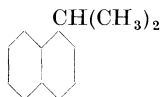
2,43 g Mg, 20,7 g α-Bromnaphthalin, 300 ccm Ä. Ä abdest. + 13,7 g tert. Butylbromid 24 Stn. Wb. A: sehr gering.⁵

13. β-Isopropyl-naphthalin



1. 350 g Naphthalin, 200 g Propylbromid kochen + allm. 20 g AlCl₃.⁶
 2. Naphthalin, Isopropylalkohol H₂SO₄ wie die α-Verbindung.⁷

14. α-Isopropyl-naphthalin



Naphthalin, 80proz. H₂SO₄, Isopropylalkohol 3 Stn. 80°. Trennung von der β-Verbindung über die α-Sulfosäure.⁷

¹ Siehe Note 2 auf S. 441.

² Siehe Note 6 auf S. 441.

³ THIELE, MERCK: Liebigs Ann. 415, 262 (1918).

⁴ WÜEST: Liebigs Ann. 415, 328 (1918).

⁵ SPÄTH: Monatsh. Chem. 34, 2013 (1913).

⁶ Siehe Note 8 auf S. 440.

⁷ HANS MEYER, BERNHAUER: Monatsh. Chem. 53/54, 743 (1929).

15. α -Isoamylnaphthalin $C_{10}H_7 \cdot C_5H_{11}$.

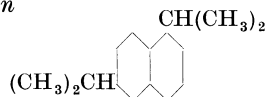
40 g α -Bromnaphthalin + etw. üb. Isoamylbromid + 15 g Na, 200 g Ä kühlen, 2 Stn. stehen, 8 Stn. Wb., 24 Stn. stehen.¹

16. β -Isoamylnaphthalin $C_{10}H_7 \cdot C_5H_{11}$.

1. Naphthalin, Isoamylchlorid, $AlCl_3$.²

2. 40 g β -Bromnaphthalin, 200 g Ä, 35 g Isoamylbromid, 15 g Na 6 Stn. Wb.³

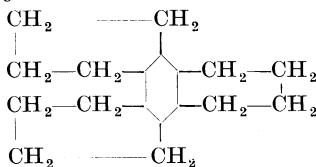
17. 1.6-Diisopropylnaphthalin



Naphthalin, Isopropylalkohol 80proz. H_2SO_4 3 Stn. 80° . Ausfrieren der Fraktion 164— 172° .⁴

2.6- und 2.7-Diisopropylnaphthalin: aus der Fraktion 176— 178° .⁴

18. Dodecahydrotriphenylen



1. 1,2-Dibromcyclohexen-1 + 3fach. Üb. Na, Ä Rohr 7 T stehen.⁵

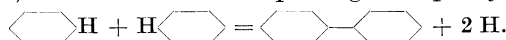
2. 100 g Cyclohexanon auf 100 g H_2SO_4 , 250 g Methanol. 12 Stn. kochen, stehen. A: 6 g.⁶

3. 100 g Cyclohexanon, 200 g KOH Rohr 24 Stn. 180 — 190° .⁴

IV. Diphenylgruppe.

Pyrochemische Synthesen.

Wie BERTHELOT⁷ gefunden hat, geht Benzol beim Erhitzen auf hohe Temperatur (500 — 700°) unter Wasserstoffabspaltung in Diphenyl über:



Die Reaktion ist auch auf die Homologen des Benzols übertragbar, es lassen sich auch auf diese Art zwei verschieden substituierte Benzolkerne miteinander verknüpfen.⁸

Zur Ausführung des Verfahrens kann man den Kohlenwasserstoff oder das Kohlenwasserstoffgemisch wiederholt durch glühende, mit Bimsstein gefüllte Röhren schicken. Um den entstehenden Wasserstoff, der störend wirkt, zu binden, hat man verschiedene Zusätze⁹ versucht, z. B. Zinntetrachlorid, das dabei zu Zinnchlorür reduziert wird.¹⁰

¹ LEONE: Gazz. chim. Ital. **12**, 210 (1882).

² ROUX: Ann. Chim. (6), **12**, 319 (1887).

³ ODDO, BARABINI: Gazz. chim. Ital. **20**, 719 (1890).

⁴ HANS MEYER, BERNHAUER: Monatsh. Chem. **53/54**, 745 (1929).

⁵ FAWORSKI, BOSHOWSKI: Liebigs Ann. **390**, 127 (1912).

⁶ MANNICH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 154 (1907).

⁷ BERTHELOT: Ztschr. Chem. **1866**, 707.

⁸ CARNELLEY: Journ. chem. Soc. London **37**, 705 (1880).

⁹ PbO. BEHR, VAN DORP: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 754 (1873). — SbS_3 . MERZ, WEITH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **4**, 394 (1871). — $AsCl_3$. LA COSTE, MICHAELIS: Liebigs Ann. **201**, 194 (1880). — Luft, Vanadinverbindungen. D. R. P. 168 291 (1906).

¹⁰ ARONHEIM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**, 1898 (1876). — Liebigs Ann. **194**, 145 (1878). — SMITH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 722 (1879).

Wesentlich besser ist es, die Dämpfe an einem glühenden Draht reagieren zu lassen.¹

Auch *stille elektrische Entladungen*² führen Benzol in Diphenyl über.

Sowie das Benzol selbst durch Wasserstoffabspaltung, kann *Chlorbenzol*^{3,4} durch Verlust von Halogen, *Azobenzol*¹ unter Stickstoffabgabe in Diphenyl verwandelt werden. *Benzoessäure* spaltet bei 550° die Carboxylgruppe ab.

Diphenyl: durch alle oben angegebenen Reaktionen. *4.4'-Dichlor(brom)-diphenyl*, *2.5.2'.5'-Tetrachlordiphenyl*: am glühenden Draht. Ebenso *4.4'-Difluordiphenyl* (1).

4-Methyldiphenyl: Benzol, Toluol durch ein glühendes Rohr (7).

o.p-Ditolyl: ebenso (19).

Aus Metallverbindungen.

Diphenyl: aus *Zinntriaethylphenyl* mit AgNO₃, Alkohol (1). Als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Wasser auf *Phenylkalium*.⁵

Aus *Quecksilberdiphenyl* beim Überhitzen (1).

Aus C₆H₅Cu mit Wasser, aus C₆H₅Ag mit Acetylchlorid oder Allylbromid (1).

2.5.2'.5'-Tetramethyldiphenyl: Destillieren von Hg(C₆H₅)₂ (48).

Methode von WURTZ, FITTIG.

An Stelle von Natrium haben *Lithium*,⁶ *Calcium*,^{6,7} *Magnesium*,^{8,9} *Aluminium*¹⁰ und *Kupfer* Verwendung gefunden. Nur das letztere hat sich bewährt (siehe Methode von ULLMANN). Als Lösungsmittel dienen Aether, Petroläther und ar. Kohlenwasserstoffe.

Diphenyl: aus Chlor (Brombenzol) mit Na, Li, Ca, Mg, Al, Cu; *4.4'-Difluordiphenyl*: aus p-Fluorbrombenzol, Na (1).

3-Methyldiphenyl: m-Bromtoluol, Brombenzol, Na (6).

4-Methyldiphenyl: p-Bromtoluol, Brombenzol, Na (7).

o.p-Ditolyl: p-Bromtoluol, Brombenzol, Na (19).

m.m-Ditolyl: m-Jod(Brom)toluol, Na. Oder 1-Methyl-3.5-dibrombenzol, Na (20).

p.p-Ditolyl: Brom(Chlor)toluol mit Na, Li, Mg (21).

2.4.2'.4'-Tetramethyldiphenyl: 4-Brom-m-xylol, Na (46).

Methode von ULLMANN.^{12, 13}

Bei der Verwendung von *Kupferbronze*¹⁴ für die FITTIGSchen Reaktion werden meist viel bessere Ausbeuten erhalten als mit Natrium.

¹ HANS MEYER, HOFMANN: Monatsh. Chem. **37**, 684 (1916). — ZANETTI, EGLOFF: Ind. engin. Chem. **9**, 350 (1917).

² LOSANITSCH: Bulet. Chim. pura aplicata, Bukarest **23**, 3 (1914).

³ KRAMERS: Liebigs Ann. **189**, 135 (1877).

⁴ In der Hauptsache entsteht *4.4'-Dichlordiphenyl*. HANS MEYER, HOFMANN: Monatsh. Chem. **38**, 143 (1917). ⁵ ABELJANZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**, 12 (1876).

⁶ SPENCER, PRICE: Journ. chem. Soc. London **97**, 388 (1910).

⁷ LAL, DUTT: Journ. Indian chem. Soc. **9**, 565 (1932).

⁸ KALISCHEW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 447 (1914).

⁹ RUPE, BÜRGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44** 1219 (1911).

¹⁰ RAY, DUTT: Journ. Indian chem. Soc. **5**, 103 (1928).

¹¹ DARZENS, LÉVY: Compt. rend. Acad. Sciences **202**, 73 (1936).

¹² ULLMANN, MEYER: Liebigs Ann. **332**, 41 (1904).

¹³ ULLMANN, BIELECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2176 (1901).

¹⁴ Manche käufliche Cu-Bronze ist wirkungslos. MARLER, TURNER: Journ. chem. Soc. London **1932**, 2391.

Unsymmetrische Substanzen sind allerdings nicht immer nach diesem Verfahren erhältlich,¹ auch bei sehr hochmolekularen Verbindungen versagt sie gelegentlich. In letzterem Falle kann man mit *Silber* zum Ziele gelangen.² Nach GATTERMANN gefälltes *Cu-Pulver* ist noch wirksamer als die beste Cu-Bronze.³ Man verwendet am besten Jodderivate. Als Verdünnungsmittel dient *Sand*⁴ oder *Nitrobenzol*.^{4, 5} Öfters ist die Anwendung eines Lösungsmittels (Nitrobenzol) unerlässlich.⁶

Diphenyl: Jodbenzol, Cu; *4.4'-Dichlorderivat*: p-Chlorjodbenzol, Cu; analog *3.3'-Dichlordiphenyl*, *2.4.2'.4'-Tetrachlordiphenyl*, *2.4.6.2'.4'.6'-Hexachlordiphenyl*; *2.2'-Dinitrodiphenyl*: o-Brom(Chlor)nitrobenzol, Cu; *2.4-Dinitrodiphenyl*: Jodbenzol, 1-Chlor-2.4-dinitrobenzol, Cu; *3.3'-Dinitrodiphenyl*: m-Jodnitrobenzol, Cu; *4.4'-Dinitrodiphenyl*: p-Jodnitrobenzol, Cu; *4.4'-Dichlor-2.2'-dinitrodiphenyl*: 2.5-Dichlor-1-nitrobenzol, Cu; *4.4'-Dibrom-2.2'-dinitrodiphenyl*: 2.5-Dibrom-1-nitrobenzol, Cu; *2.4.6-Trinitrodiphenyl*: Pikrylchlorid, Jodbenzol, Cu; *2.4.2'.4'-Tetranitrodiphenyl*: Brom(Chlor)-1,3-dinitrobenzol, Cu; *3.4.3'.4'-Tetranitrodiphenyl*: 4-Jod-1.2-dinitrobenzol, Cu; *2.6.2'.6'-Tetranitrodiphenyl*: 2-Chlor-1.3-dinitrobenzol, Cu; *2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitrodiphenyl*: Pikrylchlorid, Cu (1).

o.o-Ditolyl: o-Jodtoluol, Cu; *6.6'-Dinitroderivat*: 2-Chlor-3-nitrotoluol, Cu (18).

m.m-Ditolyl: m-Jodtoluol, Cu (20).

p.p-Ditolyl: p-Jodtoluol, Cu; *2.2'-Dinitroderivat*: 4-Chlor-3-nitrotoluol, Cu (21).

4.4'-Diaethyldiphenyl: 4-Jod-1-aethylbenzol, Cu (45).

2.4.2'.4'-Tetramethyldiphenyl: 4-Jod-m-xylol, Cu (46).

3.4.3'.4'-Tetramethyldiphenyl: 4-Jod-1.2-dimethylbenzol, Cu (47).

2.5.2'.5'-Tetramethyldiphenyl: 2-Jod-1.4-dimethylbenzol, Cu (48).

4.4'-Diisopropyldiphenyl: 4-Jodisopropylbenzol, Cu (59).

2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethyldiphenyl: 5-Jod-1.2.4-trimethylbenzol, Cu (63).

2.4.6.2'.4'.6'-Hexamethyldiphenyl: Jodmesitylen, Cu (64).

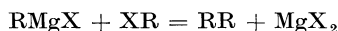
3.4.5.3'.4'.5'-Hexamethyldiphenyl: 5-Jod-1.2.3-trimethylbenzol, Cu (65).

4.4'-Di-tert.-butyldiphenyl: 4-Jod-1-tert.-butylbenzol, Cu (75).

2.2'.6.6'-Tetrafluor-3.3'.5.5'-tetramethyldiphenyl: 1-Jod-2.6-difluor-3.5-dimethylbenzol, aktives Cu (47a).

Methode von GRIGNARD.

Für das Zustandekommen der Reaktion:



sorgt man durch Zugabe geeigneter Katalysatoren, von denen CuCl_2 und FeCl_3 die wirksamsten sind. Auch AgBr und MoCl_5 führen zu guten Ausbeuten, ebenso CrO_3 . Mit AgBr rührt man $\frac{1}{2}$ St. und kocht dann $\frac{1}{2}$ St.⁷

Diphenyl: mit fast allen genannten Katalysatoren aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. (1).

p.p-Ditolyl: TolylMgJ , Ä und CrO_3 oder TolylMgBr , Ä und AgBr , MoCl_5 oder CuCl_2 . Entsteht auch aus TolylMgBr , Ä und Kohlenoxysulfid (21).

Dicymyl: CymylMgCl , Ä (48a).⁸

¹ MAYER, FREITAG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 356 (1921). — SPÄTH, GIBIAN: Monatsh. Chem. **55**, 342 (1930). — KENNER, SHAW: Journ. chem. Soc. London **1931**, 769. Die Methode versagt auch bei 1.2-Dichlor-4.6-Dinitrobenzol. VAN ALPHEN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **51**, 453 (1932).

² PUMMERER, BITTNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 85 (1924).

³ RULE, PURSELL: Journ. chem. Soc. London **1935**, 571.

⁴ Siehe Note 13 auf S. 444.

⁵ BORSCHÉ, RANTSCHÉFF: Liebigs Ann. **379**, 176 (1911).

⁶ YUAN, TSAO: Journ. chin. chem. s. **3**, 358 (1935).

⁷ GARDNER, BORGSTROM: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 3377 (1929).

⁸ Mg mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ angeätzt.

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.¹

Die Methode kann zur Alkylierung von Diphenylen dienen.

3-Methyldiphenyl: Diphenyl, CH₃Cl, AlCl₃ (6).

3-Aethyldiphenyl: Diphenyl, C₂H₅Br, AlCl₃ (17).

Aus *Diazverbindungen* entstehen Diphenyle:

Nach der Methode von MÖHLAU, BERGER.²

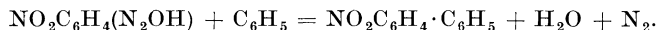
Festes Diazoniumchlorid(sulfat) wird mit üb. Kohlenwasserstoff, evtl. unter Zusatz von etwas AlCl₃ erwärmt:



Oder³ man erwärmt festes Benzoldiazoniumnitrat gelinde mit Na₂CO₃ und Methanol.⁴

Methode von BAMBERGER.⁵

Die freien Isodiazobenzolhydrate gestatten schon in der Kälte und ohne Kondensationsmittel den Ersatz der Isodiazogruppe durch Aryle:



Dem Isodiazobenzol analog verhalten sich Nitrosoacetanilid⁶ und Nitrosoacettoluid.⁷

3. Mit guter Ausbeute entsteht ferner Diphenyl aus zwei Molekülen Benzoldiazoniumsulfat und Acetanhydrid.⁸ Es entsteht ferner⁹ aus Benzoldiazoniumformiat mit SnCl₂.

4. Aus Isodiazoverbindungen, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Säurechloriden:¹⁰



5. Ebenso wird die Bildung von Diphenylen bei der Einwirkung von Cu oder Zn auf eine wässrig-alkoholische Lösung von Diazobenzolsulfat, bei der Oxydation von alkalischer Diazobenzollösung durch Ferricyankalium und bei der Einwirkung von Na-Alkoholat auf Diazobenzoessäure¹¹ beobachtet. Man kann so auch unsymmetrische Verbindungen darstellen.

Diphenyl: Nach den oben beschriebenen Methoden; *2,2'-Dinitrodiphenyl*: o-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, Wasser, Cu. *4,4'-Dinitrodiphenyl*: p-Nitrobenzoldiazoniumsulfat, CuCl, HCl oder Chlorid mit amm. CuOH. Oder p-Nitroisodiazobenzol, Nitrobenzol (1).

4,4'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenyl: 4-Chlor-2-nitrodiazoniumchlorid, HCl, CuCl.

5,5'-Dichlor-2,2'-dinitrodiphenyl: 2-Nitro-5-chlordiazoniumchlorid, HCl, CuCl (1).

¹ Siehe Note 5 auf S. 445.

² MÖHLAU, BERGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 1994 (1893).

³ BEESON: Amer. chem. Journ. **16**, 253 (1894).

⁴ Besser als Aethylalkohol.

⁵ BAMBERGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 403 (1895).

⁶ BAMBERGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 368 (1897).

⁷ KLIEGL, HUBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 1655 (1920).

⁸ KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2049 (1895).

⁹ CULMANN, GASPAROWSKI: Journ. prakt. Chem. (2), **40**, 107 (1889).

¹⁰ KÜHLING: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 41 (1895); **29**, 105 (1896).

¹¹ GRIES: Liebigs Ann. **137**, 79 (1866). — GATTERMANN, EHRHARDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 1226 (1890). — ODDO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24** R, 369 (1891). — BAMBERGER, STORCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 476 (1893).

2-Methyldiphenyl: Benzol- und o-Toluoldiazoniumchloridlösungen in Na-Aethylat oder diazotiertes o-Toluidin, NaOH, Benzol. Oder Nitrosoacetanilid, Toluol kochen (5).

4-Nitroderivat: 5-Nitrotoluol-2-isodiazoxyhydroxyd, Benzol (5).

3-Methyldiphenyl: diazotiertes Toluidin, NaOH, Benzol (6).

4-Methyldiphenyl: diazotiertes p-Toluidin, NaOH, Benzol. Nitrosoacetanilid, Toluol oder Nitrosoacet-p-toluid, Benzol. Diazobenzolchlorid, Toluol, AlCl₃ oder Benzol- und p-Toluoldiazoniumchloridlösungen, Na-Alkoholat (7).

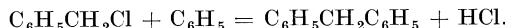
o.o-Ditolyl-4.4'-Dinitroderivat: 5-Nitrotoluol-2-diazoniumsulfat, HCl, CuCl;
5.5'-Dinitroderivat: o-Nitrotoluoldiazoniumsulfat, CuCl, HCl (18).

p.p-Ditolyl-2.2'-Dinitroderivat: diazotiertes 3-Nitro-4-aminotoluol, Cu. *3.3'-Dinitroderivat*: diazotiertes 2-Nitrotoluol, HCl, CuCl (21).

V. Diphenylmethangruppe (Ditane).

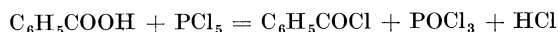
Methode von ZINCKE.¹

Beim Eintragen von etwas Zinkstaub in das angewärmte Gemisch von aromatischem Kohlenwasserstoff und Benzylhalogen tritt unter lebhafter Salzsäureentwicklung Kondensation ein:



Das Zink ist nur zur Einleitung der Reaktion notwendig. Hat diese begonnen, so kann es aus dem Gemisch entfernt werden.² Wenn die Reaktion erlahmt, wird sie durch erneuten Zusatz kleiner Zinkmengen wieder aufgefrischt.

An Stelle des Zinks kann, aber mit geringerem Erfolg, *Eisen*, ausnahmsweise auch *Kupfer*, *Silber* oder *Titan*³ benutzt werden. Dagegen ist amalgamiertes *Aluminium* gut brauchbar. Man hat auch *Silbersulfat*,⁴ *methionsaures Silber*,⁵ *Aluminiumamalgam*⁶ und *Chrom*⁶ angewendet. Das bei der Reaktion entstehende ZnCl₂ ist nicht als das eigentliche Kondensationsmittel zu betrachten, denn gerade in den Fällen, wo durch Zinkstaub gute Ausbeuten erzielt werden, läßt er sich nicht durch Chlorzink ersetzen, und ebenso umgekehrt. Einen Fingerzeig für die Wirkungsweise des Zinks gibt eine Beobachtung von GRUCAREVIC und MERZ.⁷ Naphthalin und Benzoylchlorid reagieren nicht miteinander, auch nicht auf Zusatz von Benzoesäure oder PCl₅. Läßt man aber Spuren dieser beiden Substanzen gleichzeitig zutreten, dann erfolgt Salzsäureabspaltung und Bildung von Keton. Wie beim Zinkstaub, kann die erlahmende Reaktion wieder durch Zugabe von etwas Säure und PCl₅ in lebhaften Gang gebracht werden. Als Katalysator ist also hier (und analog beim Zinkstaub) die nach der Gleichung:



im Entstehungszustande befindliche Salzsäure zu betrachten.

Das Zink wird meist in Form von Zinkstaub benutzt, doch kann man auch Zinkkörnchen benutzen oder einen schmalen Zinkstreifen an einem Kupferdrahte in die erhitzte Mischung hängen. An Wert als Darstellungsmethode hat das ZINCKESCHE Verfahren durch die Auffindung anderer Synthesen, die

¹ ZINCKE: Liebigs Ann. **159**, 374 (1871). — ELBS, Kohlenstoffverbindungen II, 123 (1891). ² ZINCKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 137 (1873).

³ SHARMA, DUTT: Journ. Indian chem. Soc. **12**, 774 (1935).

⁴ SCHROETER: Liebigs Ann. **418**, 198 (1919).

⁵ CHAKRABARTY, DUTT: Journ. Indian chem. Soc. **5**, 513 (1928).

⁶ HIRST, COHEN: Journ. chem. Soc. London **67**, 827 (1895).

⁷ GRUCAREVIC, MERZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 1238 (1873).

allgemeiner anwendbar sind und meist bessere Ausbeuten geben, beträchtlich eingebüßt, doch hat es in einzelnen Fällen auch jetzt noch Bedeutung. Die Benzylgruppe geht in *p*- oder in *o*-Stellung zu einer schon vorhandenen Seitenkette.

Diphenylmethan(Ditan): nach allen angeführten Methoden (4).

o-Benzyltoluol: *o*-Xylylchlorid, Benzol, Zinkstaub. Oder Benzylchlorid, Toluol, Zinkstaub (14).

p-Benzyltoluol: Benzylchlorid, Toluol, Zinkstaub oder Al-Amalgam (16).

Methylphenyl-p-tolylmethan: α -Bromaethylbenzol, Toluol, Zinkstaub (26).

4-Aethyllditan: Benzylchlorid, Aethylbenzol, Zinkstaub (27).

2.4-Dimethyllditan: Benzylchlorid, *m*-Xylol, Zinkstaub oder Cu-Pulver (28).

2.5-Dimethyllditan: Benzylchlorid, *p*-Xylol, Zinkstaub (29).

α -Methyl-4-aethyllditan: α -Bromaethylbenzol, Aethylbenzol, Zinkstaub (39).

Reaktion von WURTZ, FITTIG.

Die Reaktion wird mit *Natrium*, *Natriumphenyl*¹ oder *Magnesiumamalgam*² ausgeführt.

Ditan: Benzylchlorid, Brombenzol, Mg-Amalgam oder Benzylchlorid, Na-Phenyl (4).

p-Benzyltoluol: *p*-Bromtoluol, Benzol oder Toluol, Na (16).

Pentamethyllditan: Mesitylbromid, Mesitylen, Na (62).

Methode von GRIGNARD.

Ditan: C_6H_5MgBr , Methylbenzylaether (4).

As. Diphenylaethan: CH_3MgBr , Ä, Diphenylbrommethan (13).

α -Aethyllditan: C_2H_5MgBr ,³ Ä, Diphenylbrommethan oder C_2H_5MgJ , Ä, Butylbenzhydrylaether (25).

Methylphenyl-p-tolylmethan, β,β -Dichlorderivat: $BenzylMgBr$, Ä, 1-Methyl-1-Dichlormethylcyclohexadien-2.5-on-4 (26).

α -Propyllditan: $PropylMgJ$, Ä, Toluol mit Butylbenzhydrylaether (38).

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

An Stelle von fertigem Aluminiumchlorid, das als Katalysator wirkt, kann man metallisches Aluminium verwenden und entweder Salzsäure einleiten, oder Sublimat zugeben. Gelegentlich wird statt $AlCl_3$ $FeCl_3$ ⁴ oder $SnCl_4$ ⁵ benutzt. Die Reaktion kann in verschiedener Weise zur Ausführung gelangen.

1. Benzylchlorid(bromid)⁶ oder seine Homologen kommen auf aromatische Kohlenwasserstoffe zur Einwirkung. Verdünnen mit CS_2 ist vorteilhaft.

Ditan: Benzylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ oder Al und HCl oder $HgCl_2$; oder mit $SnCl_4$. An Stelle von Benzylchlorid kann auch Benzalchlorid treten; *2-Nitroditan*: Benzol, *o*-Nitrobenzylchlorid, $AlCl_3$. Analog *4-Nitroditan*, *4'-Brom-4-nitroditan* (4).

As. Diphenylaethan: α -Chloraethylbenzol, Benzol, $AlCl_3$ (13).⁷

¹ ACREE: Amer. chem. Journ. **29**, 593 (1903).

² MEUNIER: Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 1175 (1903).

³ Besser als C_2H_5MgJ , Ä.

⁴ Oder Eisenbromid im Dunkeln. HOLLEMAN, POLAK, VAN DER LAAN, EUWES: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **27**, 443 (1908).

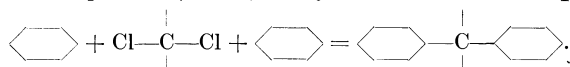
⁵ ZONEW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **48**, 564 (1916).

⁶ Oder entsprechende ungesättigte Verbindungen.

⁷ Analog reagiert Acetaldehyd. BODENDORF: Journ. prakt. Chem. (2), **129**, 337 (1931) und Chloral (13).

- m*-Benzyltoluol: *m*-Xylylchlorid, Benzol, AlCl_3 (15).
*Di*xylylpropan: Chloracetol oder β -Chlorpropylen, *m*-Xylol, AlCl_3 (44).
p-Benzyltoluol: Benzylbromid, Toluol, FeBr_3 ; *2'*-Nitroderivat: *o*-Nitrobenzylchlorid, Toluol, AlCl_3 (16).
2.4.6-Trimethylditan: Benzylchlorid, Mesitylen, AlCl_3 (43).
Tetramethylbenzylbenzol: Benzylchlorid, Durol, AlCl_3 (52).
Pentaaethylbenzylbenzol: Benzylchlorid, Pentasethylbenzol, AlCl_3 (78).

2. Zwei aromatische Kohlenwasserstoffe werden durch Methylenchlorid (bromid), Chloroform, CCl_4 , Chlor(Brom)methylaether usw. verknüpft:



An Stelle von Aluminiumchlorid wird gelegentlich AlBr_3 ¹ oder SnCl_4 ² benutzt.

Ditan: Benzol, CHCl_3 (oder CH_2Cl_2), AlCl_3 . Oder mit Chlormethylaether, Dichloräther, AlCl_3 , oder mit Dibromdimethylaether, AlBr_3 . *Hexachlorditan*: Dichlorbenzol, CCl_4 , AlCl_3 (4).

As. Diphenyläthan: Benzol, Äthylidenbromid (Vinylchlorid) mit AlCl_3 oder Al, HgCl_2 .

α,α -Dimethylditan: Benzol, β,β -Dichlorpropan (β -Chlorpropylen) AlCl_3 (24).

4.4'-Dimethylditan: Toluol, CHCl_3 oder CH_2Cl_2 , AlCl_3 ; α,α -Dichlorderivat: Toluol, CCl_4 , AlCl_3 (31).

4.4'- α -Trimethylditan: Äthylidenchlorid,³ Toluol, AlCl_3 (42).

Dipseudocumylmethan: Pseudocumol, CH_2Cl_2 , AlCl_3 (66).

α -Hexylditan: Benzol, Oenanthylidenchlorid, AlCl_3 (67).

Dimesitylmethan: Mesitylen, Methylenbromid oder *Chlormethylacetat*, AlCl_3 (68).

Benzophenonchlorid: Benzol, CCl_4 , AlCl_3 (4).

α,α -Bis(2.4-dimethylphenyl)äthan: *m*-Xylol, Äthylidenchlorid, AlCl_3 (60).

Synthesen mit Phosphorpentoxyd.

Ditan: Benzylchlorid, Benzol, P_2O_5 . *4-Chlorditan*: Äthyl-4-chlorbenzyläther, Benzol, P_2O_5 (4).

p-Benzyltoluol: Äthylbenzyläther, Toluol, P_2O_5 ,⁴

Reaktion von FÖLDI.⁵

Sulfosäureester zerfallen in der Hitze in Sulfosäure und Kohlenwasserstoffradikale. Letztere lagern sich unter intermediärer Bildung eines bicyclischen Cyclopropan an den Benzolkern:



Ditan: Benzolsulfosäurebenzylester, Benzol kochen. A: 80% (4).⁶

p-Benzyltoluol: Toluolsulfosäurebenzylester, Toluol kochen (16).

Methode von BAEYER.⁷

Aromatische Kohlenwasserstoffe und ihre durch Halogen oder die Nitrogruppe

¹ RABZEWITSCH-SUBKOWSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 700 (1914).

² Siehe Note 5 auf S. 448.

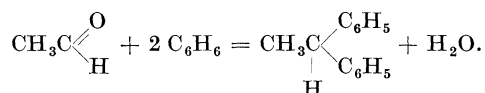
³ Besser als Äthylidenbromid.

⁴ Auch mit SnCl_4 . ⁵ FÖLDI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1604 (1928).

⁶ Daneben 18% *o*-Dibenzylbenzol.

⁷ BAEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**, 1094 (1872). — ELBS: Kohlenstoffverbindungen II, 194 (1891).

substituierten Derivate reagieren unter der Einwirkung von Kondensationsmitteln mit Aldehyden nach dem Schema:



Als *Kondensationsmittel* dient zumeist konz. Schwefelsäure,¹ deren Wirkung durch Zusatz von Eisessig gemildert, oder von SO₃ verstärkt werden kann.

Seltener werden SnCl₄, AlCl₃, HCl und Kaliumbisulfat benutzt.

Von *Aldehyden* kommen Formaldehyd (am besten als Trioxymethylen), Acetaldehyd (Paraldehyd), Mono- und Dichloracetaldehyd, Chloral, Bromal, Crotonaldehyd und ihre Derivate: Methylal, Methylendiacetat, Acetal, Dichloracetal hauptsächlich in Betracht.

Ausführung der Synthesen. 2 Mol Kohlenwasserstoff und ein Molekül Aldehyd werden in Eisessig, oder, wenn die Kondensation schwierig erfolgt, in Chloroform gelöst.² Dann wird unter gutem Rühren die Schwefelsäure in solchem Tempo zugesetzt, daß die Temperatur nicht über 40° steigt. Eventuell muß gekühlt werden.

Nach Beendigung der Reaktion — was man meist daran erkennt, daß weiterer Säurezusatz keine Erwärmung mehr hervorruft — wird in viel Eiswasser gegossen. Zum Umkristallisieren dienen Alkohol, Aether oder Benzol. Die Ausbeuten liegen meist zwischen 60 und 90%. Bei Verwendung von AlCl₃ löst man in CS₂ oder verzichtet auf das Lösungsmittel.

Ditan: Benzol, Formalin oder Methylal, H₂SO₄. Oder Benzol, Trioxymethylen, CS₂, AlCl₃; *4.4'-Dichlorditan:* Chlorbenzol, Formalin, H₂SO₄; *3.3'-Dinitroditan:* Nitrobenzol, Formalin, H₂SO₄ (4).

As. Diphenylaethan: Benzol, Paraldehyd, H₂SO₄; *β.β-Dichlorderivat:* Benzol, Dichloracetal oder Dichloracetaldehyd, AlCl₃; *β.β.β-Trichlorderivat:* Benzol, Chloral(hydrat), AlCl₃ oder H₂SO₄; *β.β.β-Tribromderivat:* Benzol, Bromal mit H₂SO₄ oder AlCl₃ (13).

2.2'-Dimethylditan, 5.5'-Dinitroderivat: p-Nitrotoluol, Formaldehyd, H₂SO₄ (30).

4.4'-Dimethylditan: Toluol, Trioxymethylen, AlCl₃ oder H₂SO₄. Auch mit Methylal; *3.3'-Dinitroderivat:* o-Nitrotoluol, Formalin, H₂SO₄ (31).

α-Propylditan, β.β.γ-Trichlorderivat: Benzol, Butyrchloralhydrat, Oleum (38).

4.4'-α-Trimethylditan: Toluol, Paraldehyd, H₂SO₄; *β.β-Dichlorderivat:* Toluol, Dichloracetal, H₂SO₄; *β.β.β-Trichlorderivat:* Toluol, Chloral mit AlCl₃ oder H₂SO₄. Analog *Tribromderivat* (42).

Di-o-xylolmethan: o-Xylol, Trioxymethylen, AlCl₃ (54).

Di-p-xylolmethan: p-Xylol, Trioxymethylen, AlCl₃ (55).

Dipseudocumylmethan: Pseudocumol, Methylal, H₂SO₄ (66).

Dimesitylmethan: Mesitylen mit Methylendiacetat, H₂SO₄ oder mit Trioxymethylen, AlCl₃ (68).

β.β.β-Trichlor-α.α-bis-(2.4-dimethylphenyl)aethan: m-Xylol, Chloralhydrat, AlCl₃ (60). Analog das *Derivat der 2.5-Verbindung* (61).

α.α-Dipseudocumylaethan: Pseudocumol, Paraldehyd, H₂SO₄; *β.β.β-Trichlorderivat:* Pseudocumol, Chloralhydrat H₂SO₄ (74).

¹ Seltener 73proz. H₂SO₄.

² Bei Anwendung von Formalin oder Paraldehyd arbeitet man ohne Lösungsmittel.

Kondensationen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

As. Diphenylaethan: Benzol, (+ HgSO₄), H₂SO₄, Acetylen; *p.p-Dichlorderivat*: Chlorbenzol, AlCl₃, Acetylen. Oder Benzol, Styrol, AlCl₃ (13).

Methylphenyl-p-tolylmethan: Toluol, Styrol, H₂SO₄ (26).

2.4-α-Trimethylditan: m-Xylol, Styrol, H₂SO₄ (40).

2.5-α-Trimethylditan: p-Xylol, Styrol, H₂SO₄ (41).

α-Phenyl-α-pseudocumylaethan: Pseudocumol, Styrol, H₂SO₄ (50).

Mit Braunstein und Schwefelsäure.

o-Benzyltoluol: Toluol, MnO₂, H₂SO₄ (14).

p-Benzyltoluol: ebenso (16).

Pentamethylditan: Mesitylen, Eg, Braunstein, H₂SO₄ (62).

Mit Quecksilberoxyd und Schwefelsäure.

Aethyliden-bis-propylbenzol: Propylbenzol, HgO, H₂SO₄, Acetylen. *Analog Homologe*. (32a).

Methode von V. MEYER, WURSTER.¹

Benzylalkohol (Nitrobenzylalkohol usw.) kondensiert sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure, AlCl₃ usw. Der Eintritt des Benzylrestes erfolgt in p-Stellung zu einer schon vorhandenen Seitenkette.

An Stelle von Benzylalkohol kann Aethylbenzylaether oder Benzylbenzoat oder Nitrobenzylacetat treten. Statt Schwefelsäure wird manchmal SnCl₄, AlCl₃² oder P₂O₅ verwendet. Als Verdünnungsmittel dient Eisessig.

Ditan: Benzol, Benzylalkohol (Aethylbenzylaether, Benzylbenzoat) mit AlCl₃, SnCl₄ oder P₂O₅, oder mit H₂SO₄-Eg; *3-Nitroditan*: m-Nitrobenzylalkohol, Benzol, H₂SO₄, analog die *4-Nitroverbindung*; *3.4'-Dinitroditan*: p-Nitrobenzylacetat, Nitrobenzol, H₂SO₄ (4).

As. Diphenylaethan: Benzol, Methylphenylcarbinol, AlCl₃ (13).³

o-Benzyltoluol, 5.4'-Dinitroderivat: p-Nitrobenzylalkohol, p-Nitrotoluol, H₂SO₄ (14).

p-Benzyltoluol, 3.3' (4'), Dinitroderivat: m(p)-Nitrobenzylalkohol, o-Nitrotoluol, H₂SO₄ (16).

α-Aethylditan: Benzol, Aethylphenylcarbinol, AlCl₃ (25).

Methode von HANS MEYER, BERNHAUER.⁴

Ditan: Benzylalkohol, Benzol, 70proz. H₂SO₄ (4).

p-Benzyltoluol: Benzylalkohol, Toluol, 70proz. H₂SO₄ (16).

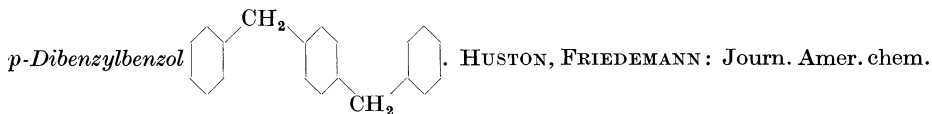
m-Benzyl-o-xylol: Benzylalkohol, o-Xylol, 70proz. H₂SO₄ (27a).

2.4-Dimethylditan: Benzylalkohol, m-Xylol, 70proz. H₂SO₄ (28).

2.5-Dimethylditan: Benzylalkohol, p-Xylol, 70proz. H₂SO₄ (29).

¹ V. MEYER, WURSTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 964 (1873).

² Aus Benzylalkohol, Benzol und AlCl₃ entsteht außer *Ditan* (4) auch etwas



³ Überschuß an AlCl₃ ist bei derartigen Synthesen zu vermeiden, weil leicht Spaltungen eintreten.

⁴ Siehe S. 405.

VI. Dibenzylgruppe.

Pyrochemische Kondensationen.¹

Der Apparat zum Überhitzen der Dämpfe besteht aus einem KJELDAHL-Kolben von zirka 35 ccm Inhalt, 30 mm Halsdurchmesser und Halslänge von 0,3—1,00 m. Auf den Hals kann noch ein Kühler gezogen werden.

Durch einen aufgesetzten Kork, der mit Chromgelatine gedichtet ist, wird noch ein Steigrohr geführt. Außerdem sind zwei Kupferdrähte durchgezogen, $d = 1,7$ mm, deren einer mit einer Glasröhre überzogen und durch Eisendrahtschlingen an den anderen befestigt wird. Die Drähte ragen bis in die Mitte des Kolbenbauches, sind hier auseinandergebogen, an den Enden hakig gekrümmt und tragen Glasrohrstückchen, die einer direkten Berührung des Metalls mit der Glaswand vorbeugen sollen.

Die Drahtenden verbindet ein über einen Bleistift od. dgl. zur Spirale gewundener Platindraht von 0,2—0,3 mm Durchmesser und 25 cm Länge. Die einzelnen Schlingen der Spirale dürfen einander natürlich nicht berühren.

Die oberen, herabgebogenen Enden der Kupferdrähte werden durch Klemmschrauben mit dem Stromkreis verbunden. Man arbeitet mit Wechselstrom von 100—120 Volt und Widerständen, die gestatten, den Draht allmählich bis zur Gelbglut zu erhitzen. Man kann ganz gut mehrere gleichartig gebaute Apparate hintereinanderschalten, wenn man gleichdimensionierte Drahtspiralen benutzt.

Die Temperatur wird so gewählt, daß, wie aus einem Vorversuche zu ersehen, eben die Zersetzung statthat, sekundäre Zerfallsreaktionen aber noch tunlichst vermieden werden können.

Der Draht hat meist 700—800°, entsprechend mehr oder weniger heller Rotglut.

Das Material, aus dem der glühende Draht besteht, ist für die Versuchsergebnisse gleichgültig, da sich seine Oberfläche sofort mit einer ganz dünnen, festhaftenden Kohlenstoffschicht bedeckt. LÖB² verwendet deshalb direkt Kohlenfäden. Am besten nimmt man aber Platindraht, an dem der Kohlenstoff, der zum eigentlichen Stromleiter wird, in glatter, gleichmäßig starker, nicht abblättrender Schicht haftet. Andere Metalle, wie Eisen oder Nickel, oder Legierungen, wie Nichrom, leisten nicht so gute Dienste.

Als Bad wird WOODSche Legierung oder Blei benutzt, in manchen Fällen auch mit direkter Flamme erhitzt.

Man muß sehr darauf achten, daß der Strom nicht eingeschaltet wird, bevor der Siedering sich (mindestens 1 cm) *über* der Drahtspirale befindet, weil sonst Explosionen unvermeidlich sind.

Dibenzyl: Toluol am glühenden Draht; analog *3,3'-Difluordibenzyl* aus m-Fluortoluol, *4,4'-Dichlordibenzyl* aus p-Chlortoluol, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -*Tetrachlordibenzyl* aus Benzotrichlorid (12).

4,4'-Dimethyldibenzyl: p-Xylol am glühenden Draht (37).

3,5,3',5'-Tetramethyldibenzyl: Mesitylen am rotglühenden Draht (58).

Oxydation von Benzolhomologen.

Einzelne Abkömmlinge des Benzols können durch direkte Oxydation unter Abspaltung von Wasserstoff aus der α -Stellung der Seitenkette kondensiert

¹ HANS MEYER, HOFMANN: Monatsh. Chem. **37**, 681 (1916).

² LÖB: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 915 (1901). — Ztschr. Elektrochem. **7**, 903 (1901).

werden. Als Oxydationsmittel werden *Chromsäure*, $KMnO_4$, am besten *Persulfate* verwendet.¹

- Dibenzyl*: Toluol, Wasser, Kaliumpersulfat, CrO_3 oder $KMnO_4$ (12).
 α,α' -Dimethyldibenzyl: Aethylbenzol, Kaliumpersulfat, Wasser (34).
2,2'-Dimethyldibenzyl: o-Xylol, Kaliumpersulfat, Wasser (35).
3,3'-Dimethyldibenzyl: m-Xylol, Kaliumpersulfat, Wasser (36).
4,4'-Dimethyldibenzyl: p-Xylol, Kaliumpersulfat, Wasser (37).
 α,α' -Diaethyldibenzyl: Propylbenzol, Kaliumpersulfatlösung (57).
3,5,3',5'-Tetramethyldibenzyl: Mesitylen, Kaliumpersulfatlösung (58).
3,3'-Di-tert.-butyldibenzyl: m-tert.-Butyltoluol, Kaliumpersulfatlösung (76).

Ähnlich kann *Schwefel* als wasserstoffentziehendes Mittel wirken.

- 3,3'-Dimethyldibenzyl*: m-Xylol (oder 1,3-Dimethylcyclohexan), Schwefel 200° (36).
4,4'-Dimethyldibenzyl: p-Xylol, Schwefel 200—210° (37).

Einwirkung des Lichts

kann die gleichen Oxydationswirkungen hervorrufen, namentlich in Gegenwart eines Acceptors für den abgespaltenen Wasserstoff. Für diesen Zweck sind Ketone (Benzophenon, Aceton) geeignet.

- Dibenzyl*: Toluol bei Gegenwart von Aceton oder Benzophenon belichten (12).
 α,α' -Dimethyldibenzyl: Aethylbenzol, Benzophenon belichten (34).
4,4'-Dimethyldibenzyl: p-Xylol, Benzophenon belichten (37).
Dicuminyl: Cymol, Benzophenon belichten (69).

Oxydation durch Chlor.

Octachlordibenzyl: Chlor in siedendes 3,4-Dichlortoluol leiten (12).

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

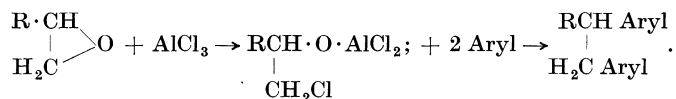
Dibenzyl: Benzol mit Aethylenchlorid, Dichloraether, Trichloraethan oder Acetylen und $AlCl_3$. Oder mit Acetylendibromid und $AlBr_3$,² oder mit α,β -Dichloraethylen, Al und $HgCl_2$. Oder mit β -Chloraethylbenzol oder Styrol-dibromid, $AlCl_3$ (12).

α -Methyldibenzyl: Benzol, Propylenchlorid oder Allylchlorid, $AlCl_3$ (23).

α,α -Dimethyldibenzyl: Benzol, Isobutylenbromid, $AlCl_3$ (32).

α,β -Dimesitylaethan: Mesitylen, Aethylenbromid, $AlCl_3$ (73).

Verbindungen vom Typus des *Aethylenoxyds* reagieren nach dem Schema:



So wird *Dibenzyl* aus Aethylenoxyd, Benzol, HCl und $AlCl_3$ erhalten.³

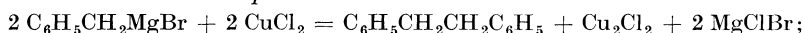
¹ MORITZ, WOLFFENSTEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 433 (1899).

² KRITSCHESKY, TURNER: Journ. chem. Soc. London **115**, 559 (1919). — SAKEL-LARIOS, KYRIMIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 322 (1924).

³ SCHAARSCHMIDT, HOMANN, SZEMZÖ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 1914 (1925). — SMITH, NATELSON: Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 3476 (1931).

Methode von GRIGNARD.¹

Wenn man auf die Magnesiumverbindungen Metallsalze wirken läßt, die ein gewisses Oxydationsvermögen besitzen, wird die Radikalverknüpfung zur Hauptreaktion. So wirken *Cuprichlorid*.²



Chromichlorid.³



Silberbromid,^{4, 5} das zu Silber reduziert wird. Dagegen ist *Silberchlorid* wirkungslos.⁴ Brauchbar sind ferner: Cupricyanid, Silbercyanid, Mercuricyanid, Nickelcyanid, Silbercyanat, Cuprorhodanid, Silberrhodanid, Silbercarbonat, tertiäres Silberphosphat und Silbercitronat, Eisenchlorid,⁵ Quecksilberbromid,⁵ Molybdänpentachlorid.⁶

Dibenzyl: BenzylMgBr (Cl, J), Ä für sich, besser mit CuCl_2 , CrCl_3 , MoCl_5 , AgBr oder FeCl_3 , HgBr_2 (12).⁷

2.2'-Dimethyldibenzyl: o-Xylylbromid, Ä, Mg (35).

2.3-Diphenylbutan: α -Bromaethylbenzol, Ä, Mg, Wb. (35a).

4.4'-Dimethyldibenzyl: p-Xylylbromid, Ä, Mg (37).

α . α' -Diaethyldibenzyl: α -Brompropylbenzol oder Benzaldazin und $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (57).

3.5.3'.5'-Tetramethyldibenzyl: MesitylMgBr, Ä und Trioxymethylen (58).

Diphenyldiisopropylaethan: PhenylisopropylmethylMgBr, Ä, CuCl_2 . Analog *Diphenyldibutylaethan*, *Diphenyldi-tert.-butylaethan* (75 a).

Methode von WURTZ, FITTIG.

An Stelle von Natrium wird gelegentlich *Kupfer*, *Silber*, *Magnesium*, *Zink* oder *Aluminium* verwendet.

Dibenzyl: Benzalbromid, Na oder Benzylchlorid mit Na, Cu oder Al;

2.2'- α . α' -Tetrachlordibenzyl: o-Chlorbenzalchlorid, Ag; *α . α . α' . α' -Tetrachlordibenzyl*: Benzotrichlorid, Cu, analog *Hexachlordibenzyl*; *4.4'-Dibromdibenzyl*: p-Brombenzylbromid, Mg (12).

α . α' -Dimethyldibenzyl: α -Chlor(Brom)aethylbenzol mit Na, Zn oder Mg (34).

3.5.3'.5'-Tetramethyldibenzyl: Brommesitylen, Na (58).

Dicuminyl: Cuminylchlorid, Na (69).

Kondensation bei Reduktionen.

Dibenzyl: Benzylalkohol oder Benzaldehyd, Fe, Wasserstoff unter Druck;

α . α . α' . α' -Tetrachlordibenzyl: Benzotrichlorid katalytisch reduzieren; *4.4'-Dibromdibenzyl*: p-Brombenzylbromid, Zinkstaub, Wasser; *4.4'-Dinitrodibenzyl*: p-Nitrobenzylchlorid, SnCl_2 , Lauge (12).

α -Methyldibenzyl: Benzol, Allylbromid, Zinkstaub (23).

α . α' -Dimethyldibenzyl, *Dinitroderivat*: ω -Nitrostyrol katalytisch reduzieren (34).

¹ Benzalchlorid gibt mit CH_3MgJ , Ä *α -Stilbendichlorid*: $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2 + 2 \text{CH}_3\text{MgJ} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CHClCHClC}_6\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{MgJ}_2 + \text{MgCl}_2$. Mit CH_3MgCl , Ä entsteht dagegen *Cumol*, *1.2-Diphenyl-1-chlorpropan* und 2-Formen von *2.4-Diphenylbutan*. Analoge Resultate erhält man mit p-Chlorbenzalchlorid. ELLINGSBOE, FUSON: Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 2960 (1933).

² Siehe Note 2 auf S. 453.

³ BENNET, TURNER: Journ. chem. Soc. London **105**, 1057 (1914).

⁴ GARDNER, BORGSTROM: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 3375 (1929).

⁵ MICHAILENKO, PROTASSOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **53**, 347 (1921).

⁶ GASOPOULOS: Praktika **7**, 180 (1932).

⁷ Auch aus BenzylMgCl, Ä, p-Toluolsulfosäurebenzylester. A: 55%. GILMAN, BEABER: Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 518 (1925).

α,β -Ditolylpropan: Toluol, Allylbromid, Zinkstaub (49).

Bei der Reduktion von Nitroverbindungen,¹ deren NO₂ zu Methyl in o- oder p-Stellung steht, mit alkoholischen Alkalien usw. erhält man Nitrodibenzyle:²

2.2'-Dinitrodibenzyl: o-Nitrotoluol-Ameisenester, Na-Aethylat; 4.4'-Dinitrodibenzyl: p-Nitrotoluol, Oxalester, Na-Aethylat oder mit methylalkoholischer Lauge (12).

2.2'-Dimethyldibenzyl, 4.4'-Dinitroderivat: Nitro-o-xylol, methylalkoholisches KOH (35).

Dibenzyl entsteht ferner beim Destillieren von Di(Tri)benzylamin oder Benzylhydrazin; aus as. Dibenzylhydrazin beim Erwärmen mit HgO; aus Dibenzylquecksilber beim Erhitzen und beim Erhitzen von ω -Azotoluoldampf (12).

2.2'-Dinitrodibenzyl: aus α,α -Bis-(2-nitrobenzyl)hydrazin und HgO, analog die 4.4'-Dinitroverbindung (12).

Hexanitrodibenzyl: aus 2.4.6-Trinitrotoluol mit Alkali und Oxydationsmitteln (12).

α -Chlordibenzyl: Benzylalkohol, ZnCl₂, HCl (12).

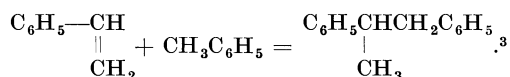
Durch Ringsprengung

entsteht α -Brom- α -methyldibenzyl aus 1.2-Diphenylcyclopropan mit Eg-BrH (23).

Nach der Methode von GUERBET.

Dibenzyl: Benzylalkohol, Na (12).

Aromatische Kohlenwasserstoffe addieren sich unter der Einwirkung von Schwefelsäure an Styrol:



Analog addieren sich Kohlenwasserstoffe unter der Einwirkung von Schwefelsäure und HgSO₄ an Acetylen.⁴

VII. Diphenylpropangruppe.

Dibenzylmethan: Benzol, Trichlor(brom)hydrin, AlCl₃ (22).

Aus Phenylacetaldehyd mit Lauge:⁵

Bis-(2-Nitrobenzyl)nitromethan: o-Nitrobenzylchlorid, Na-Nitromethan (22).

α -Phenyl- γ -(3.4-dimethylphenyl)propan: γ -Chlorpropylbenzol, o-Xylol, AlCl₃ (53).

¹ O. FISCHER, HEPP: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 2231 (1893). — NOELTING, STRICKER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 3144 (1888). — LAPWORTH: Journ. chem. Soc. London **79**, 1275 (1901). — REISSERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1053 (1897). — GREEN, DAVIS, HORSFALL: Journ. chem. Soc. London **91**, 2080 (1907).

² Eventuell muß durch Sauerstoff mitentstandene Nitrosoverbindung aufoxydiert werden.

³ KRÄMER, SPILKER, EBERHARDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 3271 (1890).

⁴ 500 ccm Benzol, 50 ccm H₂SO₄, 5 g HgSO₄ + Acetylen einleiten bei 10–20° 3 Stn. As. Diphenylaethan, A: 50%; analog Ditolylaethan, A: 50%; Dixylylaethan, A: 55%; Dimesitylaethan, A: 55%; Aethyliden-bis-aethylbenzol, A: 25%. REICHERT, NIEUWLAND: Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 3090 (1923).

⁵ STOERMER, THIER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 2607 (1925).

VIII. Verbindungen, in denen zwei Benzolkerne durch mehr als drei Kohlenstoffe miteinander verknüpft sind.

- α.δ-Diphenylbutan*: Phenylacetylen mit Wasserstoff über Cu 190—250° (33).
α.ε-Diphenylpentan: ε-Chloramylbenzol, Benzol, AlCl₃ (51).
α.ζ-Diphenylhexan: γ-Chlorpropylbenzol, Na (56).
β.ε-Dibenzylhexan: 1³-Brom-1-isobutylbenzol, Na (72).
β.η-Diphenyloctan: γ-Brom-sek.-butylbenzol, Na oder Mg (71).
α.θ-Diphenyloctan: δ-Chlorbutylbenzol, Na (70).
α.κ-Diphenyldecan: ε-Chloramylbenzol, Na (77).
α.μ-Diphenyldodecan: ζ-Chlorhexylbenzol, Na (79).
α.ξ-Diphenyltetradecan: η-Chlorheptylbenzol, Na (80).
α.δ-Diphenyl-α.γ-butadien: Styrol-ω-MgBr, Ä mit CuCl₂; oder Phenyl-essigsäure, Zimtaldehyd, Acetanhydrid, PbO (43a).

Diphenyloctatetraen: Bernsteinsäure, Zimtaldehyd, Acetanhydrid, PbO (46a).

o-Diphenylen: aus 2.2'-Dibromdiphenyl, Na (81).

IX. Fluorengruppe.

Fluoren entsteht:

Beim Leiten von Ditan durch glühende Röhren oder besser beim Erhitzen am glühenden Pt-Draht.

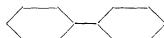
Aus 2.2'-Dibromdiphenyl, Methylchlorid, Na oder aus Diphenyl, Methylchlorid und AlCl₃.

Durch Verkochen von diazotiertem 2-Aminoditan in schwefelsaurer Lösung (82).

Ringschluß ist nur möglich und erfolgt mit guten Ausbeuten, wenn keine Substituenten in 6.6' vorhanden sind. Die Ausbeuten sind schlecht, wenn eine der beiden 6.6'-Stellen besetzt ist.¹

Beschreibung der Synthesen.

1. Diphenyl



1. Benzol auf (500—)750°,² auch mit Zusätzen: PbO,³ SbS₃,⁴ SnCl₄,⁵ AsCl₃,⁶ Luft, Wasser, Vanadverbindungen (500°).⁷ Ebenso mit Chlorbenzol,⁸ Azobenzol.⁹ Mit K 240—250°.¹⁰ Oder Phenol, K 240°.¹¹
2. Benzol, stille el. Entladungen.¹²
3. Überhitzen von Quecksilberdiphenyl.¹³
4. Zinntriaethylphenyl, AgNO₃, A Wb.¹⁴

¹ MASCARELLI: Gazz. chim. Ital. **66**, 843 (1936).

² HANS MEYER, HOFMANN: Monatsh. Chem. **37**, 684 (1916). — ZANETTI, EGLOFF: Ind. engin. Chem. **9**, 350 (1917).

³ BEHR, VAN DORP: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 754 (1873).

⁴ MERZ, WEITH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **4**, 394 (1871).

⁵ ARONHEIM: Liebigs Ann. **194**, 146 (1878).

⁶ LA COSTE, MICHAELIS: Liebigs Ann. **201**, 194 (1880).

⁷ D. R. P. 168 291 (1906). ⁸ KRAMERS: Liebigs Ann. **189**, 135 (1877).

⁹ CLAUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**, 37 (1875).

¹⁰ SCHLENK, MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 4060 (1913).

¹¹ CHRISTOMANOS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**, 83 (1876).

¹² LOSANITSCH: Bulet. Chim. pura aplicata, Bukarest **23**, 3 (1914).

¹³ DREHER, OTTO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **2**, 545 (1869).

¹⁴ LADENBURG: Liebigs Ann. **159**, 253 (1871).

5. Benzoesäure, Benzoesäureester 550°.¹
6. Benzoldiazoniumformiat (besser als Chlorid) + $\frac{1}{2}$ Mol SnCl₂.² Benzoldiazoniumsulfat, wenig Acetanhydrid. 50%.³ Festes Benzoldiazoniumnitrat, Na₂CO₃, Methyl(besser als Aethyl)alkohol unter 30°. A: 21%.⁴ Festes Sulfat, Benzol Wb. A: 22%.¹⁸ Chlorid, Bzl, AlCl₃. A: 33%.⁵ Alkal. Diazobenzollösung, Ferricyankalium.⁶ Oder 3 g Isodiazobenzol-K, 3 g (Eg + Bzl) 12 Stn. stehen. A: gut.⁷
7. Chlorbenzol, CCl₄, Bzl, Na;⁸ oder Brombenzol, Na. A: gut.⁹ 20 g Jodbenzol, 20 g Cu Rohr 3 Stn. 230°. A: 82%.¹⁰ Brom(Jod)benzol, Li oder Ca 6 Stn. 250°. A: gering.¹¹ Oder mit Mg.¹² Mit Al 3 Stn. 250°.¹³ Mit Ca-Pulver.¹⁴
8. Kl. Üb. C₆H₅MgBr, Ä + allm. MoCl₅. A: gut.¹⁵ Mit FeCl₃. A: 89%.^{16, 17} Mit AgBr, Ä $\frac{1}{2}$ St. röhren, $\frac{1}{2}$ St. Wb. A: 66%.¹⁸ 4,8 g Mg, 31,4 g Brombenzol, 80 ccm Ä auf 27 g CuCl₂, 100 ccm Ä E.K. tropfen, 1 St. Wb. A: 90%.¹⁹
9. Aus C₆H₅Cu mit Wasser, aus C₆H₅Ag mit Acetylchlorid (Hauptprodukt) oder mit Allylbromid.²⁰
- 4.4'-Difluordiphenyl: p-Fluorbrombenzol, Ä, Na 8 T stehen.²¹ Oder Fluorbenzol am glühenden Pt-Draht.²²
- 4-Chlordiphenyl: p-Chlordiazobenzolanhydrid, Bzl.²³
- 4.4'-Dichlordiphenyl: Chlorbenzol am glühenden Draht 12 Stn. A: gut.²² 35 g p-Chlorjodbenzol, 35 g Cu-Pulver 200—250°. A: 82%.²⁴
- 3.3'-Dichlordiphenyl: 35 g m-Chlorjodbenzol, 35 g Cu-Pulver 250°. A: 67%.²⁴
- 2.4.2'.4'-Tetrachlordiphenyl: 10 g 2.4-Dichlor-1-jodbenzol, 10 g Cu-Pulver 200—270°. A: 53%.²⁴
- 2.5.2'.5'-Tetrachlordiphenyl: p-Dichlorbenzol am hellrotglühenden Draht.²²
- 2.4.6.2'.4'.6'-Hexachlordiphenyl: 6 g Trichlorjodbenzol, 6 g Cu-Pulver 220—230°. A: 52,5%.²⁴
- 4.4'-Dibromdiphenyl: p-Dibrombenzol am rotglühenden Draht.²²
- 2.2'-Dinitrodiphenyl: 1. 5 g o-Bromnitrobenzol, 50 g Sand, 3 g Cu-Bronze 200°. A: 76%. Mit o-Chlornitrobenzol 240—250°. A: 60%.²⁵

¹ HANS MEYER, HOFMANN: Monatsh. Chem. **38**, 352 (1917).

² CULMANN, GASIAROWSKI: Journ. prakt. Chem. (2), **40**, 107 (1889).

³ KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2049 (1895).

⁴ BEESON: Amer. chem. Journ. **16**, 253 (1894).

⁵ MÖSLAU, BERGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 1996 (1893).

⁶ BAMBERGER, STORCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 476 (1893).

⁷ BAMBERGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 406 (1895).

⁸ SCHMIDLIN: Compt. rend. Acad. Sciences **137**, 59 (1903).

⁹ SCHULTZ: Liebigs Ann. **174**, 202 (1874).

¹⁰ ULLMANN, MEYER: Liebigs Ann. **332**, 41 (1904).

¹¹ SPENCER, PRICE: Journ. chem. Soc. London **97**, 388 (1910).

¹² KALISCHEW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 447 (1914).

¹³ RAY, DUTT: Journ. Indian chem. Soc. **5**, 103 (1928).

¹⁴ LAL, DUTT: Journ. Indian chem. Soc. **9**, 565 (1932).

¹⁵ GASOPOULOS: Praktika **7**, 180 (1932).

¹⁶ CHAMPETIER: Bull. Soc. chim. France (4), **47**, 1134 (1930). — LIN: Thèse Nancy 1931.

¹⁷ Mit 4% FeCl₃ A: quant. MICHAILENKO: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **53**, 343 (1921).

¹⁸ GARDNER, BORGSTROM: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 3377 (1929).

¹⁹ KYRIMIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 324 (1924).

²⁰ GILMAN, STRALEY: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **55**, 821 (1936).

²¹ WALLACH, HEUSLER: Liebigs Ann. **243**, 244 (1888).

²² HANS MEYER, HOFMANN: Monatsh. Chem. **38**, 143 (1917).

²³ BAMBERGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 465 (1896).

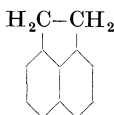
²⁴ ULLMANN: Liebigs Ann. **332**, 54 (1904).

²⁵ ULLMANN, BIELECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2176 (1901).

2. o-Nitrobenzoldiazoniumchlorid, Wasser, Cu-Paste rühren. A: über 60%.¹
 2.4-Dinitrodiphenyl: 21 g Jodbenzol, 20 g 1-Chlor-2.4-dinitrobenzol 210° + allm.
 40 g Cu-Bronze langsam auf 225°, 10 Min. 230°. A: 5 g.²
 2.4'-Dinitrodiphenyl: p-Nitroisodiazobenzol-Na, Nitrobenzol, Eg.³
 3.3'-Dinitrodiphenyl: 8 g m-Jodnitrobenzol, 6 g Cu-Bronze rühren, 20 Min.
 220—225°. A: 52%.⁴
 4.4'-Dinitrodiphenyl: 9 g p-Jodnitrobenzol, 6 g Cu-Bronze 220—230°. A: 52%.⁴
 p-Nitrobenzoldiazoniumsulfat, CuCl, konz. HCl oder Chloridlösung + amm.
 CuOH,⁵ p-Nitroisodiazobenzol-Na, Nitrobenzol, Eg.³
 4.4'-Dichlor-2.2'-dinitrodiphenyl: 5 g 2.5-Dichlor-1-nitrobenzol, 3,3 g Cu-Bronze
 240°. A: 42%.⁴ 4-Chlor-2-nitrodiazoniumchlorid, HCl-CuCl-Lösung. A: 59%.⁶
 5.5'-Dichlor-2.2'-dinitrodiphenyl: 2-Nitro-5-chlordiazoniumchlorid, HCl-CuCl-
 Lösung, kühlen. A: 50%.⁶
 4.4'-Dibrom-2.2'-dinitrodiphenyl: 5 g 2.5-Dibrom-1-nitrobenzol, 2,2 g Cu-Bronze
 190—225°. A: 65%.⁴
 2.4.6-Trinitrodiphenyl: 30 g Pikrylchlorid, 30 g Jodbenzol 195—200° + allm.
 25 g Cu-Bronze 200—205°. ²
 2.4.2'.4'-Tetranitrodiphenyl: 25 g Brom-1.3-dinitrobenzol, 25 g Cu-Bronze,
 50 ccm Nitrobenzol 1 St. kochen. A: 65%. Mit Chlor-A: 60%.⁴
 3.4.3'.4'-Tetranitrodiphenyl: 3 g 4-Jod-1.2-dinitrobenzol, Cu-Bronze kurz 230 bis
 250°. A: 47%.⁴
 2.6.2'.6'-Tetranitrodiphenyl: 10 g 2-Chlor-1.3-dinitrobenzol, 30 ccm Nitrobenzol,
 10 g Cu-Pulver 2 Stn. kochen. A: gering.⁷
 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitrodiphenyl: 20 g Pikrylchlorid, 15 g Cu-Bronze, 200 ccm
 Nitrobenzol 10 Stn. kochen. A: 55%.⁴

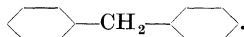
2. α -Naphthylaethylen $C_{10}H_{17}CH:CH_2$.
 α -NaphthylMgBr, Ä, Acetaldehyd.⁸

3. Acenaphthen



1. Naphthalin, Aethylen Rotglut. A: gering.⁹
2. α -Aethylnaphthalin durch hellrotglühendes Rohr.¹⁰
3. α -Aethylnaphthalin, 2 Atome Brom 180° + alk. KOH 100°. ¹¹

4. Diphenylmethan



1. 700 g Bzl, 700 g $CHCl_3$ (oder Methylenchlorid) + allm. $AlCl_3$, 8 Stn. 20°,
 30 Stn. 60°. A: 200 g.¹²

¹ WOHLFAHRT: Journ. prakt. Chem. (2), **65**, 296 (1902).

² GULL, TURNER: Journ. chem. Soc. London **1929**, 496.

³ KÜHLING: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 165 (1896).

⁴ Siehe Note 25 auf S. 457.

⁵ ULLMANN, FRENTZEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 726 (1905). — WILLSTÄTTER, KALB: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 3478 (1906).

⁶ ULLMANN, FORGAN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 3803 (1901).

⁷ BORSCHKE, RANTSCHKEFF: Liebigs Ann. **379**, 176 (1911).

⁸ TIFFENEAU, DAUDEL: Compt. rend. Acad. Sciences **147**, 679 (1908).

⁹ FERKO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 662 (1887).

¹⁰ BERTHELOT, BARDY: Liebigs Ann. **166**, 135 (1873).

¹¹ BERTHELOT, BARDY: Compt. rend. Acad. Sciences **74**, 1464 (1872).

¹² BÖESEKEN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **22**, 303 (1903).

2. 200 ccm Bzl, 100 ccm Formalin, 100 ccm H₂SO₄ 3 Stn. Wb. A: 25 g.¹
3. 120 g Bzl, 40 g Methylal, (400 g Eg + 1 Vol. H₂SO₄) 24 Stn. stehen, kühlen, + allm. 2 kg H₂SO₄ mehrere Stunden stehen. A: 15 g.²
4. Chlormethylaether 0° auf 1 l Bzl, 1 Mol AlCl₃ *unter Evakuieren* tropfen. A: fast quant.³
5. 500 ccm Bzl, 50 g Trioxymethylen (oder Chlormethylaether), CS₂ 0° rühren + 170 g AlCl₃ 10 Stn. 10°. A: sehr gut.⁴
6. Bzl, sym. Dibromdimethylaether, AlBr₃.⁵ Mit Dichloraether, AlCl₃.⁶
7. 100 g Benzylchlorid, 500 g Bzl + allm. 30—40 g AlCl₃ mehrere Stunden kochen. A: 60 g.⁷ Oder mit Al + HCl oder Al + HgCl₂⁸ oder amalg. Al.⁹
8. 12,6 g Benzylchlorid, 47 g Bzl, 0,3 g P₂O₅ 7 Stn. 230° Rohr. A: 80%.¹⁰ Oder mit SnCl₄,¹¹ Silbersulfat oder methionsaurem Ag,¹² Zn-Staub oder ZnCl₂.¹³ Mit Cr A: 42%.¹⁴ Mit Na-Phenyl, Ligroin.¹⁵
- 8a. 2 kg Benzol, 10 g amalg. Al kochen, + 500 g Benzylchlorid in 1 St. 15 Min. kochen. A: 52,5%.¹⁶
9. Benzylchlorid, Brombenzol, Mg-Amalgam 6 Stn. Wb. A: sehr gut.¹⁷
10. Bzl, Benzylalkohol (oder Aethylbenzylaether, Benzylbenzoat), AlCl₃.⁴,¹⁸ SnCl₄¹¹ oder P₂O₅. Wb.¹⁸
11. 12 g Benzylalkohol, 30 g Bzl, 100 g Eg + H₂SO₄-Eg (gl. Vol.) kühlen, 12 Stn. stehen + 500 ccm H₂SO₄ mehrere Stunden stehen.¹⁹ Mit 70proz. H₂SO₄ 3 Stn. 40°. ²⁰
12. 30 g Benzalchlorid, Bzl, AlCl₃. A: 3 g.²¹
13. 2,43 g Mg, 15,7 g Brombenzol, Ä bei 120° konz. + 8,1 g Methylbenzylaether 6 Stn. 170—180°. A: 14%.²²
14. 50 g Benzolsulfosäurebenzylester, 200 ccm Bzl 1/2 St. kochen. A: 80%.²³
4-Chlorditan: Aethyl-4-chlorbenzylaether, Bzl, P₂O₅.²⁴
4,4'-Dichlorditan: 100 ccm Chlorbenzol, 100 ccm Formalin, 200 ccm H₂SO₄.²⁵
Benzophenonchlorid: Benzol auf üb. CCl₄, AlCl₃ tropfen, mit Wasser zerlegen.²⁶, ²⁷
2,5,2',5'-α,α-Hexachlorditan: 20 g p-Dichlorbenzol, 10 g CCl₄, 20 g AlCl₃, 50 ccm CS₂ 3 Stn. Wb. A: 18 g.²⁸

¹ NASTJUKOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **40**, 1377 (1908).

² BAEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 221 (1873).

³ VERLEY: Bull. Soc. chim. France (3), **17**, 914 (1897).

⁴ FRANKFORDER, KOKATNUR: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 1531 (1914). — HUSTON, FRIEDEMANN: Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 2530 (1916).

⁵ RABZEWITSCH-SUBKOWSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 700 (1914).

⁶ GARDENER: Bull. Acad. Roy. Belg. (3), **34**, 920 (1898).

⁷ LAVAUX, LOMBARD: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 540 (1910).

⁸ RADZIEWANOWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 1136 (1895).

⁹ HIRST, COHEN: Journ. chem. Soc. London **67**, 827 (1895).

¹⁰ D. R. P. 281 802 (1914). ¹¹ ZONEW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **48**, 564 (1916).

¹² SCHROETER: Liebigs Ann. **418**, 198 (1919).

¹³ ZINCKE: Liebigs Ann. **159**, 374 (1871).

¹⁴ CHAKRABARTY, DUTT: Journ. Indian chem. Soc. **5**, 513 (1928).

¹⁵ ACREE: Amer. chem. Journ. **29**, 593 (1903). ¹⁶ Org.-Synth. **14**, 34 (1934).

¹⁷ MEUNIER: Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 1175 (1903).

¹⁸ NEF: Liebigs Ann. **298**, 255 (1897). ¹⁹ M. J. II, **2**, 83 (1903).

²⁰ HANS MEYER, BERNHAUER: Monatsh. Chem. **53/54**, 725 (1829).

²¹ BÖESEKEN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **22**, 311 (1903).

²² SPÄTH: Monatsh. Chem. **35**, 329 (1914).

²³ FÖLDI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1612 (1928).

²⁴ E. v. MEYER: Journ. prakt. Chem. (2), **82**, 539 (1910).

²⁵ NASTJUKOW, ANDREJEW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 553 (1915).

²⁶ BÖESEKEN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **24**, 2 (1905).

²⁷ BÖESEKEN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **23**, 101 (1904).

²⁸ NORRIS, TWIEG: Amer. chem. Journ. **30**, 398 (1903).

2-Nitroditan: 20 g o-Nitrobenzylchlorid, 300 g Bzl + 20 g AlCl₃, 300 g Bzl 24 Stn. stehen, 1/2 St. kochen. A: 54%.¹

3-Nitroditan: 10 g m-Nitrobenzylalkohol, 100 g Bzl kühlen, allm. u. Schütteln in 200 g H₂SO₄. A: 75%.²

4-Nitroditan: 1. 10 g p-Nitrobenzylalkohol, 200 g Bzl, 100 g H₂SO₄ 10 Min. schütteln.³

2. 20 g p-Nitrobenzylchlorid, 400 ccm Bzl, Wb. + allm. 40 g AlCl₃ kochen bis HCl-Entw. beendet. A: 78%.⁴

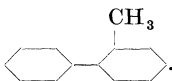
4'-Brom-4-nitroditan: 34 g p-Nitrobenzylchlorid, 40 ccm Brombenzol, 30 g AlCl₃, 100 ccm CS₂ 24 Stn. 60°. ^{4, 5}

3,3'-Dinitroditan: 1. 23 g Formalin, 24 g Nitrobenzol, 100 ccm H₂SO₄ rühren, 3 Stn. Wb. A: gut.⁶

2. 100 g m-Nitrobenzylalkohol, 300 g Nitrobenzol, 2 kg H₂SO₄ 42 Stn. 100°. A: 30%.⁷

3,4'-Dinitroditan: 8 g p-Nitrobenzylacetat, 24 g Nitrobenzol, 160 g H₂SO₄ 1 1/2 Stn. 130—140°. ⁸

5. 2-Methyldiphenyl



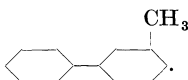
1. Benzoldiazoniumchlorid- + o-Toluoldiazoniumchloridlösung in Na-Aethylat eintragen.⁹

2. 107 g o-Toluidin, 185 ccm HCl 1,2 bei 0° mit kl. Üb. NaNO₂, Wasser diaz., in 2—3 Min. auf 275 ccm 40proz. NaOH, Eis, 600 ccm Bzl, rühren 1 St. 5°, 4 Stn. 20°. A: 8%.¹⁰

3. 20 g Nitrosoacetanilid u. Kühlen allm. auf Toluol. Kurz kochen.¹¹

4-Nitroderivat: 5-Nitrotoluol-2-isodiazohydroxyd in erwärmtem Bzl.¹²

6. 3-Methyldiphenyl

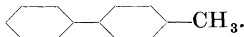


1. Wie bei 2-Methyldiphenyl aus m-Toluidin. A: 28%.¹⁰

2. 15 g Diphenyl, CH₃Cl, 1 g AlCl₃.¹³

3. m-Bromtoluol, Brombenzol, Ä, üb. Na 5 Stn. 40—50°. ¹⁴

7. 4-Methyldiphenyl



1. Wie bei 2-Methyldiphenyl aus p-Toluidin. A: 22%.¹⁵

2. Benzol, Toluol durch rotglühendes Rohr.¹⁶

¹ SCHORLEMMER: Journ. prakt. Chem. (2), **65**, 305 (1902).

² BECKER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**, 2091 (1882).

³ BASLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**, 2716 (1883).

⁴ Siehe Note 27 auf S. 459.

⁵ MONTAGNE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 2250 (1916).

⁶ NASTJUKOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **40**, 1379 (1908).

⁷ THORP, WILDMAN: Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 373 (1915).

⁸ GATTERMANN, RÜDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 2293 (1894).

⁹ ODDO, CURATOLO: Gazz. chim. Ital. **25 I**, 132 (1895).

¹⁰ GOMBERG, PERNERT: Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 1375 (1926).

¹¹ BAMBERGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 369 (1897).

¹² BAMBERGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 405 (1895).

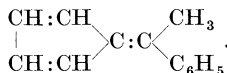
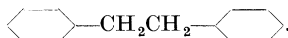
¹³ ADAM: Bull. Soc. chim. France (2), **49**, 98 (1888).

¹⁴ PERRIER: Bull. Soc. chim. France (3), **7**, 181 (1892).

¹⁵ GOMBERG, PERNERT: Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 1375 (1926).

¹⁶ CARNELLY: Journ. chem. Soc. London **37**, 706 (1880).

3. Nitrosoacetanilid u. Kühlen allm. auf Toluol, einige Minuten kochen,¹ oder 60 g Nitrosoacet-p-toluol langsam in Bzl. 1 T stehen. A: über 14 g.²
4. 70 g Diazobenzolchlorid, 200 g Toluol, 50 g AlCl₃ 70° 1 St. rühren, 1 St. kochen. A: 30%.³
5. Benzoldiazoniumchlorid, p-Toluoldiazoniumchlorid Lösungen in Na-Aethylat. eintragen.⁴
6. p-Bromtoluol, Brombenzol, 2 Vol Ä, Na.⁵

8. *ω*-Methyl-*ω*-phenylfulvenCyclopentadien, Acetophenon, Na-Aethylat wenige Minuten 30—40°.⁶9. *1-Propenyl-naphthalin* C₁₀H₇CH:CHCH₃.10 g *α*-Naphthaldehyd, 30 g Propionsäureanhydrid, 10 g Na-Propionat erhitzen.⁷10. *1-Allylnaphthalin* C₁₀H₇CH₂CH:CH₂.Allylbromid, *α*-NaphthylMgBr, Ä.⁸*ω*-Chlorderivat: 24 g Mg, 207 g *α*-Bromnaphthalin, 300 g Ä, 500 ccm Toluol. Ä abdest., rühren + 0,75 Mol Dichlor-1.3-propen zutr. Wb. A: 50%.⁹11. *2-Isopropenyl-naphthalin* C₁₀H₇C(:CH₂)CH₃.Methyl-*β*-naphthylketon, Ä auf CH₃MgJ, Ä.¹⁰12. *Dibenzyl*

1. 200 g Bzl, 50 g AlCl₃ 50 Stn. Acetylen einleiten.¹¹
2. Bzl + Acetylendibromid, AlBr₃ (besser als AlCl₃) gelinde erwärmen.¹² Oder mit Aethylenchlorid,¹³ Dichloraether,¹⁴ 1.1.2-Trichloraethan.¹⁵
3. Bzl., *α.β*-Dichloraethylen, HgCl₂, Al-Pulver 3 Stn. 0°.¹⁶
4. Toluol 700—800° am glühenden Draht.¹⁷
5. Toluol, Aceton (oder Benzophenon) belichten.¹⁸
6. 30 g Toluol, 44 g Kaliumpersulfat, 550 g Wasser 3—4 Stn. Wb. rühren. A: 4,6 g. Oder mit CrO₃ oder KMnO₄ ox.¹⁹
7. *ω*-Azotoluol 180° im Vakuum. A: gut.²⁰

¹ BAMBERGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 369 (1897).² KLEI, HUBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 1655 (1920).³ KNOWLES: Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 897 (1921).⁴ ODDO, CURATOLO: Gazz. chim. Ital. **25** I, 130 (1895).⁵ CARNELLY: Jahresber. Chem. **1876**, 419.⁶ THIELE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 672 (1900).⁷ ROUSSET: Bull. Soc. chim. France (3), **17**, 813 (1897).⁸ TIFFENEAU, DAUDET: Compt. rend. Acad. Sciences **147**, 678 (1908).⁹ BERT, DORIER: Bull. Soc. chim. France (4), **37**, 1601 (1925).¹⁰ GRIGNARD: Bull. Soc. chim. France (3), **25**, 498 (1901).¹¹ PARONE: L'Orosi **25**, 148 (1902).¹² ANSCHÜTZ: Liebigs Ann. **235**, 154 (1886).¹³ SILVA: Jahresber. Chem. **1879**, 380.¹⁴ RAWITZER: Bull. Soc. chim. France (3), **17**, 477 (1897).¹⁵ KUNTZE-FECHNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 474 (1903).¹⁶ BÖESEKEN, BASTET: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **32**, 199 (1913).¹⁷ HANS MEYER, HOFMANN: Monatsh. Chem. **37**, 685 (1916).¹⁸ CIAMICIAN, SILBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1537 (1910).¹⁹ MORITZ, WOLFFENSTEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 433 (1899). — BOEDTKER: Bull. Soc. chim. France (3), **25**, 852 (1901).²⁰ THIELE: Liebigs Ann. **376**, 267 (1910).

8. 50 g Benzylchlorid + 12 g Na 3—4 Stn. kochen.¹ Oder mit Cu 12 Stn. Rohr 150—160°.² Mit $\frac{1}{2}$ T. akt. Al 1 St. 200°. A: gut.³
9. 50 g Benzylbromid, 7 g Mg, Ä.⁴ Mit CuCl₂ A: 83,5%.⁵ Mit CrCl₃.⁶ Mit AgBr.⁷
10. 50 g Benzylalkohol + Fe, + Wasserstoff 6 Stn. 350—360°, 96 at. A: 9 g. Oder mit Benzaldehyd 12 Stn. 280°, 100 at.⁸
11. 200 g Benzylalkohol + 14 g Na, Benzylalkohol 220—230° 24 Stn.⁹
12. Benzalbromid, Na, 180°, dann dest.¹⁰
13. Di(Tri)benzylamin oder Benzylhydrazin dest.¹¹
14. Dibenzyl-Hg, Diphenyl-Hg 15 Min. 110°.¹²
15. As. Dibenzylhydrazin, HgO, A gelinde erwärmen. A: sehr gut.¹³
16. 10 g β -Chloräthylbenzol (oder 5 g Styroidibromid), 80 (40) g Bzl, 20 g CS₂, 10 g AlCl₃ 12 Stn. stehen, kurz kochen.¹⁴
17. Benzylchlorid (jodid), CH₃MgCl(Br, J), Ä 100°.¹⁵
18. 5,25 g Mg, 50 g Benzylbromid, Ä + 0,01—0,04 Mol FeCl₃. A: quant.¹⁶ Oder mit 31,6 g CrCl₃, Ä 4 Stn. kochen. A: 28 g.¹⁷ Mit AgBr $\frac{1}{2}$ St. rühren, $\frac{1}{2}$ St. kochen. A: 71%.¹⁸ Mit MoCl₅ A: gut.¹⁹ Mit CuCl₂, HgBr₂ A: quant.¹⁶
19. ω -Azotoluoldampf bei 10 mm auf 187—238°.²⁰
- 3.3'-Difluorderivat: m-Fluortoluol am rotglühenden Draht.²¹
- 4.4'-Dichlorderivat: p-Chlortoluol am rotglühenden Pt-Draht.²¹
- 2.2'- α . α' -Tetrachlorderivat: 15 g o-Chlorbenzalchlorid, 70 g Methanol, 25 g Ag-Staub, 25 g Sand 6 Stn. Rohr 95°. A: 8%.²²
- α -Chlorderivat: 25 g Benzylalkohol, 100 g ZnCl₂, 100 cem konz. HCl 5 $\frac{1}{2}$ Stn. schütteln, Wb. A: 8,6 g.²³
- α . α . α' . α' -Tetrachlorderivat: 1. Benzotrichlorid am glühenden Pt-Draht.²⁴
2. Benzotrichlorid, Bzl, Cu-Pulver 100°.²⁵
3. Benzotrichlorid, A mit Wasserstoff und koll. Pd oder Pd-CaCO₃. A: sehr gut.²⁶
- 4.4'- α . α . α' . α' -Hexachlorderivat: 40 g p-Chlorbenzotrichlorid, 60 g Bzl, 30 g Cu-Pulver 6 Stn. kochen. A: 22 g.²⁷

¹ COMEY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 1115 (1890).

² ONUFROWITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 836 (1884).

³ RAY, DUTT: Journ. Indian chem. Soc. **5**, 103 (1928).

⁴ HOUBEN, KESSELKAUL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2522 (1902).

⁵ SAKELLARIOS, KYRIMIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 322 (1924).

⁶ BENNETT, TURNER: Journ. chem. Soc. London **105**, 1057 (1914).

⁷ GILMAN, KIRBY: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 155 (1929).

⁸ IPATIEW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 994 (1908).

⁹ GUERBET: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 501 (1908).

¹⁰ STELLING, FITTIG: Liebigs Ann. **137**, 273 (1866).

¹¹ BRUNNER: Liebigs Ann. **151**, 133 (1869). — WOHL, OESTERLIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 2740 (1900).

¹² KOZESCHKOW, NESMLJANOW, PETROSOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **67**, 1142 (1934).

¹³ BUSCH, WEISS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 2704 (1900).

¹⁴ ANSCHÜTZ: Liebigs Ann. **235**, 329 (1886). — SCHRAMM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 1707 (1893).

¹⁵ SPÄTH: Monatsh. Chem. **34**, 1992 (1913).

¹⁶ MICHAILENKO, PROTASSOWA: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **53**, 347 (1921).

¹⁷ BENNETT, TURNER: Journ. chem. Soc. London **105**, 1061 (1914).

¹⁸ GARDNER, BORGSTROM: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 3377 (1929).

¹⁹ GASOPOULOS: Praktika **7**, 180 (1932).

²⁰ WILLIAM, STUART, LAWRENCE: Proceed. Roy. Soc. London A **156**, 455 (1936).

²¹ HANS MEYER, HOFMANN: Monatsh. Chem. **38**, 151, 155 (1917).

²² GILL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 651 (1893).

²³ STEINKOPF, WOLFRAM: Liebigs Ann. **430**, 134 (1923).

²⁴ LOEB: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 3060 (1903).

²⁵ EILVART: Amer. chem. Journ. **12**, 131 (1890).

²⁶ BUSCH, STÖVE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 1067 (1916).

²⁷ KENNER, WITHAM: Journ. chem. Soc. London **97**, 1964 (1910).

3.4.3'.4'- $\alpha.\alpha.\alpha'.$ α' -Octachlordibenzyl: Chlor in siedendes 3.4-Dichlortoluol leiten.¹
4.4'-Dibromderivat: p-Brombenzylbromid, Zn-Staub, Wasser kochen.² Oder mit Mg, Ä ohne Kühlung.^{3, 4}

2.2'-Dinitroderivat: 1. o-Nitrotoluol, Alkylformiat, Na-Aethylat stehen.⁵

2. 30 g $\alpha.\alpha$ -Bis-[2-nitrobenzyl]hydrazin, 125 ccm CHCl_3 , 50 g gelbes HgO . A: 53,4%.⁶

4.4'-Dinitroderivat: 1. 10 g p-Nitrotoluol, 200 ccm 33proz. methylalk. KOH 15 Min. schütteln. A: sehr gut.⁷

2. 2 Mol p-Nitrotoluol, Ä, Oxalester, 2 Mol Na-Aethylat.⁸

3. 10 g p-Nitrobenzylchlorid + 10 g SnCl_2 , 50 g konz. NaOH 1 St. 80—90°. A: sehr gut.⁹

4. $\alpha.\alpha$ -Bis-[4-nitrobenzyl]hydrazin, CHCl_3 , gelbes HgO . A: gut.¹⁰

2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitroderivat: 2.4.6-Trinitrotoluol + Alkali + Oxydationsmittel.¹¹

13. *As. Diphenylaethan* (C_6H_5)₂CHCH₃.

1. Bzl, AlCl_3 (oder HgCl_2 + Al), Aethylidenbromid (Vinylchlorid) kochen.¹²

2. Methylphenylcarbinol, Bzl, AlCl_3 .¹³

3. 7,2 g Diphenylbrommethan langsam auf 1 g Mg, 4 g CH_3Br , Ä tropfen. A: 85%.¹⁴

4. 1,5 g Paraldehyd in 100 g H_2SO_4 + etwas üb. Bzl tropfen, schütteln, E.K., mehrere Stunden stehen.¹⁵

5. α -Chloraethylbenzol (Styrol), 3 T. Bzl, AlCl_3 0°. A: gut.¹⁶

6. 200 g Bzl, 50 g AlCl_3 , 20 g Acetylen 3 Stn. stehen. A: 15 g.¹⁷ Oder 500 ccm Bzl, 50 ccm H_2SO_4 , 5 g HgSO_4 , Acetylen einl. 3 Stn. 10—20°. A: 50%.¹⁸

p.p-Dichlorderivat: 200 g Chlorbenzol, 50 g AlCl_3 , Acetylen Wb. A: 25 g.¹⁷

β -Chlorderivat: Dichloräther, 2 Mol Bzl, H_2SO_4 schütteln, 1 T stehen.¹⁹

$\beta.\beta$ -Dichlordiphenylaethan: 1500 ccm H_2SO_4 , 500 g Dichloracetal, 420 g Bzl.²⁰ Oder Bzl, Dichloracetaldehyd, AlCl_3 .²¹

$\beta.\beta.\beta$ -Trichlorderivat: 50 g Bzl, 57 g Chloralhydrat, 175 g AlCl_3 24 Stn. 0°. ²² Oder mit üb. H_2SO_4 .⁶⁰ Oder wie Tribrom-(2). A: 80%.⁴

$\beta.\beta.\beta$ -Tribromderivat: 1. Bromal, 2 Mol Bzl, 2 Vol. H_2SO_4 mehrere Tage stehen.²⁴

2. 2 Mol Bzl, 1,2 Mol Bromal, 0,2 Mol AlCl_3 .²²

¹ ARMSTRONG, WYNNE: Journ. chem. Soc. London **97**, 1964 (1910).

² ERRERA: Gazz. chim. Ital. **18**, 237 (1888).

³ QUELET: Compt. rend. Acad. Sciences **184**, 888 (1927).

⁴ HARRIS, FRANKFORTER: Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 3144 (1926).

⁵ LAPWORTH: Journ. chem. Soc. London **79**, 1275 (1901).

⁶ DUVAL: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 729 (1910).

⁷ GREEN, DAVIES, HORSFALL: Journ. chem. Soc. London **91**, 2079 (1907).

⁸ REISSERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1053 (1897).

⁹ ROSER: Liebigs Ann. **238**, 364 (1887). ¹⁰ Siehe Note 13 auf S. 462.

¹¹ WILL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 712 (1914). ¹² Siehe Note 16 auf S. 461.

¹³ HUSTON, FRIEDEMANN: Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 785 (1918).

¹⁴ Siehe Note 15 auf S. 462.

¹⁵ BAEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**, 1190 (1874).

¹⁶ SCHRAMM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 1706 (1893).

¹⁷ COOK, CHAMBERS: Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 336 (1921).

¹⁸ REICHERT, NIEUWLAND: Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 3090 (1923).

¹⁹ HEPP: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 1439 (1873).

²⁰ BUTTENBERG: Liebigs Ann. **279**, 324 (1894).

²¹ DELACRE: Bull. Soc. chim. France (3), **13**, 858 (1895).

²² FRANKFORTER, KRITSCHESKY: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 1516 (1914).

²³ BAEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**, 1098 (1872).

²⁴ GOLDSCHMIEDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 985 (1873).

14. *o*-Benzyltoluol $C_6H_5CH_2C_6H_4CH_3$.1. Toluol, MnO_2 , H_2SO_4 , Eg.¹2. Toluol, Benzylchlorid, Zn-Staub erhitzen. A: gering.²3. *o*-Xylolchlorid, Bzl, Zn-Staub.³5.4'-Dinitroderivat: 5 g *p*-Nitrobenzylalkohol, 7 g *p*-Nitrotoluol, 30 ccm H_2SO_4 120—130°, bis beim Verdünnen in A schwer löslich.⁴15. *m*-Benzyltoluol $C_6H_5CH_2C_6H_4CH_3$.60 g *m*-Xylolchlorid, 300 g Bzl, 6 g $AlCl_3$ 6 Stn. Wb. A: 38 g.⁵16. *p*-Benzyltoluol $C_6H_5CH_2C_6H_4CH_3$.1. Aethylbenzyläther, Toluol + P_2O_5 (oder $SnCl_4$). A: gut.⁶2. Toluol, MnO_2 , H_2SO_4 , Eg.¹3. 100 g Benzylchlorid, 72 g Toluol, 30 g Zn-Staub andauernd kochen. A: 50 g.⁷4. 10 g Benzylchlorid, Toluol, Al-Amalgam 3 Stn. stehen, 24 Stn. Wb. A: 5,78 g.⁸5. 50 g Benzylbromid, 250 g Toluol, 0,38 g $FeBr_3$ 50° 3 T im Dunkeln. A: 34 g.⁹6. *p*-Bromtoluol, Bzl (oder Toluol) + Na.¹⁰7. Benzylalkohol, Toluol, 70proz. H_2SO_4 .¹¹8. Toluolsulfosäurebenzylester, Toluol kochen. A: 85%.¹²2'-Nitroderivat: 50 g *o*-Nitrobenzylchlorid, 1 kg Toluol, 50 g $AlCl_3$ 2 T schütteln. A: 50 g.¹³3.3'-Dinitroderivat: 8 g *m*-Nitrobenzylalkohol, 24 g *o*-Nitrotoluol 1½ St. + 160 ccm H_2SO_4 140°.¹⁴3.4'-Dinitroderivat: 8 g *p*-Nitrobenzylalkohol, 24 g *o*-Nitrotoluol, 160 ccm H_2SO_4 ¾ Stn. 135°.¹⁴17. 3-Aethyldiphenyl $CH_3CH_2C_6H_4C_6H_5$.8 g C_2H_5Br in 10 g Diphenyl, 1 g $AlCl_3$ tröpfeln.¹⁵18. *o,o*-Ditolyl $CH_3C_6H_4C_6H_4CH_3$.18 g *o*-Jodtoluol, 18 g Cu 3 Stn. Rohr 230°. A: 63%.¹⁶4.4'-Dinitroderivat: 13,5 g 5-Nitrotoluol-2-diazoniumsulfat, 75 ccm HCl, 9 g CuCl. A: 54%.¹⁷5.5'-Dinitroderivat: 30 g *o*-Nitrotoluidin in H_2SO_4 diaz., + 28 g CuCl, 200 ccm HCl. A: 60%.¹⁷6.6'-Dinitroderivat: 6 g 2-Chlor-3-nitrotoluol, Cu. A: 66%.¹⁷¹ WEILER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 464 (1900).² ZINCKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 906 (1873).³ BARBIER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**, 1544 (1873).⁴ GATTERMANN, KOPPERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 2811 (1893).⁵ SENFT: Liebigs Ann. **220**, 230 (1883).⁶ E. v. MEYER: Journ. prakt. Chem. (2), **82**, 539 (1910). — ZONEW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **48**, 571 (1916).⁷ PLASENDA, ZINCKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 906 (1873).⁸ HIRST, COHEN: Journ. chem. Soc. London **67**, 828 (1895).⁹ HOLLEMAN, POLAK, VAN DER LAAN, EUWES: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **27**, 443 (1908). ¹⁰ WEILER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1056 (1899).¹¹ HANS MEYER, BERNHAUER: Monatsh. Chem. **53/54**, 728 (1929).¹² FÖLDI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1612 (1928).¹³ KLIEGL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 1847 (1908).¹⁴ GATTERMANN, RÜDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 2296 (1894).¹⁵ ADAM: Bull. Soc. chim. France (2), **47**, 689 (1887).¹⁶ ULLMANN, MEYER: Liebigs Ann. **332**, 42 (1902).¹⁷ ULLMANN, FRENZEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 727 (1905).

19. *o.p-Ditolyl* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

1. Brombenzol, p-Bromtoluol, Petroleum (oder Bzl, Toluol) + Na.¹
2. Toluol, Benzol durch glühende Röhre.²

20. *m.m-Ditolyl* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

1. 13 g m-Jod(Brom)toluol, 25 g Na, 25 ccm Ä 0° 12 Stn. stehen. A: gering.³
2. m-Jodtoluol 205—208° + Cu-Pulver, dann 250°. A: 35%.⁴
3. 30 g Methyl-1-dibrom-3.5-benzol, 5 g Na, Ä 73 Stn. kochen. A: 0,9 g.⁵

21. *p.p-Ditolyl* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

1. p-Bromtoluol, Toluol (oder Petroleum), Na. A: 11,4%.⁶ Oder p-Chlortoluol, Li 4½ Stn. 150°. A: gering.⁷ Oder p-Bromtoluol, akt. Mg, Ä.⁸
 2. p-Jodtoluol 210° + Cu-Pulver, dann 260°. A: 54%.⁴
 3. 1,2 g Mg, J, 9,5 g Tolylbromid, 20 g Ä + 2,2 g Kohlenoxysulfid. A: 22%.⁹
 4. 21,3 g Jodtoluol, 2,2 g Mg, Ä + 14 g CrCl₃. A: 85%.¹⁰ Bromtoluol, Mg, Ä + AgBr ½ St. rühren, ½ St. kochen. A: 72%.¹¹ Mit MoCl₅ A: gut,¹² mit CuCl₂ A: 84%.¹³
- 2,2'-Dinitroderivat: 1. 4-Chlor-3-nitrotoluol + etwas üb. Cu-Pulver bis nahe zum Sieden.¹⁴
2. 8,3 g 3-Nitro-4-aminotoluol in verd. H₂SO₄ diaz., + 5 g Cu-Paste. A: 88%.¹⁵
- 3,3'-Dinitroderivat: In 2-Nitrotoluol-4-diazoniumsulfatlösung HCl-CuCl-Lösung langsam einr. A: 61%.¹⁶

22. *Dibenzylmethan* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

Bzl, Trichlor(brom)hydrin, AlCl₃. A: mäßig.¹⁷

Bis-(2-nitrobenzyl)nitromethan: 8,6 g o-Nitrobenzylchlorid, 20 ccm A + 1,2 g Na, 20 ccm A + 3 g Nitromethan ¼ St. Wb.¹⁸

23. *α-Methyldibenzyl* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

1. Bzl, Propylenchlorid (Allylchlorid), AlCl₃. A: 54%.¹⁹
2. Bzl, Allylbromid, Zn-Staub.²⁰

α-Bromderivat: 1.2-Diphenylcyclopropan, Eg, BrH 100° Rohr.²¹

24. *α.α-Dimethylditan* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

β.β-Dichlorpropan (oder *β-Chlorpropylen*), Bzl, AlCl₃.²²

¹ LUGININ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **4**, 515 (1871).

² CARNELLY: Journ. chem. Soc. London **37**, 707 (1880).

³ SCHULTZ, RÖHDE, VICARI: Liebigs Ann. **352**, 112 (1907).

⁴ Siehe Note 16 auf S. 464.

⁵ FUCHS, METZL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 746 (1922).

⁶ Siehe Note 10 auf S. 464.

⁷ SPENCER, PRICE: Journ. chem. Soc. London **97**, 388 (1910).

⁸ RUPE, BÜRGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1219 (1911).

⁹ WEIGERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 1011 (1903).

¹⁰ BENNETT, TURNER: Journ. chem. Soc. London **105**, 1061 (1914).

¹¹ GARDNER, BORGSTROM: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 3377 (1929).

¹² GASOPOULOS: Praktika **7**, 180 (1932).

¹³ KYRIMIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 324 (1924).

¹⁴ MASCARELLI: Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (5), **18 II**, 193 (1909).

¹⁵ NIEMENTOWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 3332 (1901).

¹⁶ Siehe Note 17 auf S. 466.

¹⁷ CLAU, MERCKLIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 2935 (1885). — KONOWALOW, DOBROWOLSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 548 (1905).

¹⁸ POSNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 657 (1898).

¹⁹ KONOWALOW, DOBROWOLSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 548 (1905).

²⁰ SHUKOWSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **27**, 298 (1895).

²¹ KISHNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 1106 (1915).

²² SABATIER, MURAT: Compt. rend. Acad. Sciences **155**, 388 (1912).

25. α -Aethylditan $(C_6H_5)_2CHCH_2CH_3$.

1. Aethylphenylcarbinol, 5 Mol Bzl, $AlCl_3$. A: gering.¹
2. 0,6 g Mg, etwas üb. C_2H_5Br , \ddot{A} + allm. 5 g Diphenylbrommethan. A: 30%, mit C_2H_5J A: 15,7%.²
3. 1,2 g Mg, 9 g C_2H_5J , 40 ccm \ddot{A} + 12 g Butylbenzhydrylaether, 10 ccm \ddot{A} 0°, 2 Stn. Wb.³

26. Methylphenyl-p-tolylmethan $C_6H_5CH(CH_3)C_6H_4CH_3$.

1. α -Bromaethylbenzol, Toluol, Zn-Staub.⁴
 2. 40 g Styrol, 500 g Toluol E.K., H_2SO_4 eintropfen. A: 35 g.⁵
- β,β -Dichlorderivat: BenzylMgBr, \ddot{A} auf 1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2.5-on-4 Wb.⁶

27. 4-Aethylditan $C_6H_5CH_2C_6H_4CH_2CH_3$.

- 154 g Aethylbenzol, 300 g Benzylchlorid, Zn-Staub kochen bis Ende der HCl-Entw. A: 105 g.⁷

27a. m-Benzyl-o-xylol $C_6H_5CH_2C_6H_3(CH_3)_2$.

Benzylalkohol, o-Xylol, 70proz. H_2SO_4 .⁸

28. 2.4-Dimethylditan $C_6H_5CH_2C_6H_3(CH_3)_2$.

1. Benzylchlorid, m-Xylol, Zn-Staub oder Cu-Pulver.^{9, 10}
2. Benzylalkohol, m-Xylol, 70proz. H_2SO_4 .⁸

29. 2.5-Dimethylditan $C_6H_5CH_2C_6H_3(CH_3)_2$.

1. Benzylchlorid, p-Xylol, Zn-Staub.¹⁰
2. Benzylalkohol, p-Xylol, 70proz. H_2SO_4 .⁸

30. 2.2'-Dimethylditan $CH_3C_6H_4CH_2C_6H_4CH_3$.

5.5'-Dinitroderivat: p-Nitrotoluol, Formaldehyd in 7 T. H_2SO_4 66 Bé 8 T stehen. A: 60%.¹¹

31. 4.4'-Dimethylditan $CH_3C_6H_4CH_2C_6H_4CH_3$.

1. Toluol, $CHCl_3$, $AlCl_3$.¹² Oder 350 g Toluol, 90 g Methylenchlorid, 50 g $AlCl_3$ rühren. A: ziemlich gut.¹³
 2. 400 ccm Toluol, 50 g Trioxymethylen + allm. 100 g $AlCl_3$ 65°. ¹⁴ Oder 250 g Toluol, 100 g Trioxymethylen (oder Methylenal) kühlen, 1½ Stn. mit 1 kg 73proz. H_2SO_4 bei 10–15° schütteln, mehrere Stunden stehen. A: 110 g.¹⁵
- α,α -Dichlorderivat: Toluol, CCl_4 , $AlCl_3$ 40°. ¹⁶
- 3.3'-Dinitroderivat: o-Nitrotoluol, Formalin, H_2SO_4 .¹⁷

¹ HUSTON, FRIEDEMANN: Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 787 (1918).

² SPÄTH: Monatsh. Chem. **34**, 2012 (1913).

³ STADNIKOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2500 (1913).

⁴ BANDROWSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**, 1016 (1874).

⁵ KRAEMER, SPILKER, EBERHARDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 3274 (1890).

⁶ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 2401 (1916).

⁷ WALKER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**, 686 (1872).

⁸ HANS MEYER, BERNHAUER: Monatsh. Chem. **53/54**, 731 (1929).

⁹ ZINCKE, BLATZBECKER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**, 1761 (1876).

¹⁰ ZINCKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**, 799 (1872).

¹¹ WEIL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 3314 (1894).

¹² FRIEDEL, CRAFTS: Bull. Soc. chim. France (2), **43**, 50 (1885).

¹³ LAVAUX: Compt. rend. Acad. Sciences **139**, 976 (1904).

¹⁴ FRANKFORTER, KOKATNUR: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 1533 (1914).

¹⁵ FISCHER: Journ. prakt. Chem. (2), **79**, 557 (1909).

¹⁶ COHEN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **38**, 118 (1909).

¹⁷ D. R. P. 67001 (1893).

32. α,α -Dimethyldibenzyl $C_6H_5CH_2C(CH_3)_2C_6H_5$.
Benzol, Isobutylbromid, $AlCl_3$.¹

32a. Aethyliden-bis-propylbenzol: $CH_3CH(C_6H_4CH_2CH_2CH_3)_2$.
130 g Propylbenzol, 25 g H_2SO_4 , 5 g HgO unterhalb 10° . $\frac{3}{4}$ Mol Acetylen einleiten. *Analog Homologe*.²

33. α,δ -Diphenylbutan $C_6H_5[CH_2]_4C_6H_5$.
Phenylacetylen, übersch. Wasserstoff üb. red. Cu $190-250^\circ$.³

34. α,α' -Dimethyldibenzyl $C_6H_5CH(CH_3)CH(CH_3)C_6H_5$.
1. 30 g Aethylbenzol, 48 g Kaliumpersulfat, 550 g Wasser 4 Stn. rühren Wb.⁴
2. Aethylbenzol, Benzophenon belichten.⁵
3. α -Chlor(Brom)aethylbenzol + Na, Ä (oder Bzl)⁶ oder + Zn-Staub, Bzl. A: gut.^{7,8} Oder + Mg, Ä. A: gut.⁹
 α,δ -Dinitroderivat: 15 g ω -Nitrostyrol, 30 cem A (oder Eg) 4 Stn. bei $\frac{1}{4}$ at Überdruck mit 0,75 g Pt-Schwarz red. A: 2,8 g.¹⁰

35. 2,2'-Dimethyldibenzyl $CH_3C_6H_4CH_2CH_2C_6H_4CH_3$.
1. 30 g o-Xylol, 44 g Kaliumpersulfat, 550 g Wasser 4 Stn. Wb. A: 15%.¹¹
2. o-Xylylbromid, Ä, Mg. A: sehr gering.¹²
4,4'-Dinitroderivat: 5 g 4-Nitro-o-xylol, 100 cem 33proz. methylalk. KOH in der Kälte mit Sauerstoff schütteln. A: fast quant.¹³

36. 3,3'-Dimethyldibenzyl $CH_3C_6H_4CH_2CH_2C_6H_4CH_3$.
1. 30 g m-Xylol, 44 g Kaliumpersulfat, 550 g Wasser 4 Stn. Wb. A: 15%.¹⁴
2. 30 g m-Xylol (oder 1,3-Dimethylcyclohexan), 1 g Schwefel Rohr 70 Stn. 200° .¹⁵

37. 4,4'-Dimethyldibenzyl $CH_3C_6H_4CH_2CH_2C_6H_4CH_3$.
1. p-Xylol am hellrotglühenden Pt-Draht. A: sehr gut.¹⁶
2. p-Xylol, Benzophenon belichten.¹⁷
3. 30 g p-Xylol, 44 g Kaliumpersulfat, 550 g Wasser 4 Stn. Wb. A: 15%.¹⁴
4. 30 g p-Xylol, 1 g S Rohr 120—160 Stn. $200-210^\circ$.¹⁵
5. p-Xylylbromid, Ä, Mg.¹⁸

38. α -Propylditan $(C_6H_5)_2CHCH_2CH_2CH_3$.
10 g Propyljodid, 1,2 g Mg, Ä, Toluol + 12 g Butylbenzhydrylaether schütteln, kühlen.¹⁹

¹ BODROUX: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 1335 (1901).

² REILLY, NIEUWLAND: Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 2565 (1928).

³ SABATIER, SENDERENS: Compt. rend. Acad. Sciences **135**, 89 (1902).

⁴ MORITZ, WOLFFENSTEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 434 (1899).

⁵ PATERNO, CHIEFFI: Gazz. chim. Ital. **39 II**, 426 (1909).

⁶ ENGLER, BETHKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**, 1127 (1874).

⁷ RADZISZEWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**, 142 (1874).

⁸ + Eg, kühlen. KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2639 (1902).

⁹ BRAUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1280 (1913). — LEPIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 1190 (1912).

¹⁰ SONN, SCHELLENBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 1515 (1917).

¹¹ MORITZ, WOLFFENSTEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2531 (1899).

¹² CARRÉ: Bull. Soc. chim. France (4), **5**, 489 (1909).

¹³ GREEN, DAVIES, HORSFALL: Journ. chem. Soc. London **91**, 2080 (1907).

¹⁴ MORITZ, WOLFFENSTEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2532 (1899).

¹⁵ ARONSTEIN, VAN NIEROP: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **21**, 455 (1902). — FRIEDMANN: Petroleum **11**, 978 (1916).

¹⁶ HANS MEYER, HOFMANN: Monatsh. Chem. **37**, 690 (1916).

¹⁷ PATERNO, CHIEFFI: Gazz. chim. Ital. **39 II**, 428 (1909).

¹⁸ CARRÉ: Bull. Soc. chim. France (4), **5**, 489 (1909).

¹⁹ STADNIKOW: Journ. prakt. Chem. (2), **88**, 7 (1913).

β.β.γ-Trichlorderivat: 4 g Bzl, 5 g Butyrylchloralhydrat, 3 Vol. H₂SO₄, Oleum (1 : 1) 1 T schütteln. A: fast quant.¹

39. α-Methyl-4-äthyliditan C₆H₅CH(CH₃)C₆H₄C₂H₅.
α-Bromaethylbenzol, Äethylbenzol, Zn-Staub.²

40. 2.4-α-Trimethyliditan C₆H₅CH(CH₃)C₆H₃(CH₃)₂.
500 g m-Xylol, 30 g Styrol, 30 g H₂SO₄ unter 30°, schütteln. A: 38 g.³

41. 2.5-α-Trimethyliditan C₆H₅CH(CH₃)C₆H₃(CH₃)₂.
500 g p-Xylol, 30 g Styrol, 30 g H₂SO₄ unter 30° schütteln.³

42. 4.4'-α-Trimethyliditan CH₃C₆H₄CH(CH₃)C₆H₄CH₃.
1. 30 g Äethylidenchlorid (besser als Bromid), 180 g Toluol, 20 g AlCl₃ 12 Stn. stehen.⁴
2. 100 g Paraldehyd, 250 g Toluol, H₂SO₄ (60 Bé) E.K. 1½ Stn. schütteln.⁵
3. 606 g Toluol, 70 ccm H₂SO₄, 7 g HgSO₄ 10° rühren, 60 g Acetylen in 2 Stn. einl. (10—15°). A: 64%.⁶

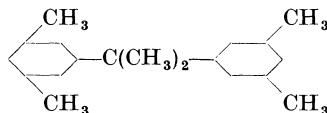
β.β-Dichlorderivat: 500 g Dichloracetal, 420 g Toluol + allm. 1500 ccm H₂SO₄.⁷

β.β.β-Trichlorderivat: 300 g Chloral, 300 g Toluol, 175 g AlCl₃ kühlen, schütteln, 48 Stn. stehen.⁸ Mit CS₂. A: 80%.⁹ Oder mit H₂SO₄.¹⁰

β.β.β-Tribromderivat: 2 Mol Toluol, 10 T. CS₂ 0° + 1,2 Mol Bromal + 0,1—0,2 Mol AlCl₃. A: 85%.¹⁰

43. 2.4.6-Trimethyliditan C₆H₅CH₂C₆H₂(CH₃)₂.
20 g Benzylchlorid, 120 g Mesitylen + 1—2 g AlCl₃ langsam bei 98—100°. ¹¹

44. Dixilylpropan



1. 40 g Chloracetal, 76 g m-Xylol, —10° + 10 g AlCl₃ in ½ Stn. 6 Stn. 30°, dann 70°. A: 27%.

2. 28 g β-Chlorpropylen, 78 g m-Xylol, 6 g AlCl₃ —10° in 1 Stn., 5 Stn. 10°, dann 80°. A: 25%.¹²

45. 4.4'-Diaethylidiphenyl C₂H₅C₆H₄C₆H₄C₂H₅.
25 g 4 Jod-1-äethylbenzol, 25 g Cu-Pulver 3 Stn. kochen. A: 6 g.¹³

46. 2.4.2'.4'-Tetramethylidiphenyl (CH₃)₂C₆H₃C₆H₃(CH₃)₂.
1. 4-Brom-m-xylol, 2 Vol. m-Xylol + Na Wb.¹⁴
2. 4-Jod-m-xylol, 40 g Cu-Pulver 25 Min. 260°. (Langsam anwärmen.) A: 86%.¹⁵

¹ HEPP: Ber. Dtsch. chem. Ges. 7, 1420 (1874).
² RADZISZEWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. 6, 494 (1873).
³ KRAEMER, SPILKER, EBERHARDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 23, 3271 (1890).
⁴ ANSCHÜTZ: Liebigs Ann. 235, 313 (1886).
⁵ FISCHER: Journ. prakt. Chem. (2), 79, 557 (1909).
⁶ REICHERT, NIEUWLAND: Journ. Amer. chem. Soc. 45, 3090 (1928). — Org.-Synth. I, 221 (1932).
⁷ BUTTENBERG: Liebigs Ann. 279, 334 (1894).
⁸ FRANKFORTER, KRITSCHESKY: Journ. Amer. chem. Soc. 36, 1518 (1914).
⁹ HARRIS, FRANKFORTER: Journ. Amer. chem. Soc. 48, 3144 (1926).
¹⁰ FISCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 7, 1191 (1874).
¹¹ LOUISE: Ann. Chim. (6), 6, 177 (1885).
¹² GOUDET, SCHENKER: Helv. chim. Acta 10, 138 (1927).
¹³ SCHREINER: Journ. prakt. Chem. (2), 81, 422 (1910).
¹⁴ FITTIG: Liebigs Ann. 147, 38 (1868). — OLIVERI: Gazz. chim. Ital. 12, 158 (1882).
¹⁵ ULLMANN, MEYER: Liebigs Ann. 332, 45 (1904). — SCHOLL, LIESE, MICHELSON, GRUNEWALD: Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 513 (1910).

47. 3.4.3'.4'-Tetramethyldiphenyl $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$.

5 g 4-Jod-1.2-dimethylbenzol, 5 g Cu-Pulver langsam 220—268°, 25 Min. 268°. A: 0,5 g.¹

47a. 3.3'.5.5'-Tetramethyldiphenyl $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$.

2.2'.6.6'-Tetrafluorderivat: 2 g 1-Jod-2.6-difluor-3.5-Dimethylbenzol, 2 g akt. Cu 2 Stn. 200°. A: 60%.²

48. 2.5.2'.5'-Tetramethyldiphenyl $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$.

1. Quecksilber-di-p-xylyl dest.³

2. 15 g 2-Jod-1.4-dimethylbenzol, 15 g Cu-Pulver 25 Min. 230—260°. A: 3,1 g.¹⁸

48a. Dicymyl.

CymylMgCl, Ä 1 St. kochen. A: 40%.⁴

49. α . β -Ditolylpropan $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

Allylbromid, Toluol, Zinkstaub kochen.⁵

50. α -Phenyl- α -pseudocumylaethan $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$.

500 g Pseudocumol, 50 g Styrol, 30 g H_2SO_4 unter 30°, schütteln. A: 70 g.⁶

51. α . ϵ -Diphenylpentan $\text{C}_6\text{H}_5[\text{CH}_2]_5\text{C}_6\text{H}_5$.

ϵ -Chloramylbenzol, Bzl, AlCl_3 .⁷

52. Tetramethylbenzylbenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4$.

10 g Durol, 7 g Benzylehlorid, 50 g CS_2 , wenig AlCl_3 11 Stn. kochen.⁸

53. α -Phenyl- γ -(3.4-dimethylphenyl)propan $\text{C}_6\text{H}_5[\text{CH}_2]_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$.

γ -Chlorpropylbenzol, o-Xylol, CS_2 (oder Ligroin), AlCl_3 . A: 60%.⁹

54. Di-o-xylylmethan $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$.

500 g o-Xylol, 50 g Trioxymethylen, 100 g AlCl_3 rühren, 3 T stehen.¹⁰

55. Di-p-xylylmethan $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$.

50 g p-Xylol, 12 g Trioxymethylen, + in 1 St. 20 g AlCl_3 bei 45° einrühren. A: 4,2 g.¹¹

56. α . ζ -Diphenylhexan $\text{C}_6\text{H}_5[\text{CH}_2]_6\text{C}_6\text{H}_5$.

γ -Chlorpropylbenzol, 2 T. Na, Ä (oder Bzl) kühlen, 24 Stn. stehen. A: 70%.⁷

57. α . α' -Diaethylidibenzyl $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$.

1. Propylbenzol, Kaliumpersulfat.¹²

2. 2,7 g Mg, 12 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, Ä + 12 g α -Brompropylbenzol kochen.¹³

3. 4 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä + Benzaldazin.¹⁴

4. α -Brompropylbenzol, Bzl, Na.¹⁵

¹ CROSSLEY, HAMPSHIRE: Journ. chem. Soc. London **99**, 726 (1911).

³ KLEIDERER, ADAMS: Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4224 (1933).

² JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 2112 (1881).

⁴ BERT: Compt. rend. Acad. Sciences **177**, 195 (1923).

⁵ SHUKOWSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **27**, 302 (1895).

⁶ KRAEMER, SPILKER, EBERHARDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 3273 (1890).

⁷ BRAUN, DEUTSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 2179 (1912).

⁸ BEAUREPAIRE: Bull. Soc. chim. France (2), **50**, 678 (1888).

⁹ BRAUN, DEUTSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 2182 (1912).

¹⁰ FRANKFORTER, KOKATNUR: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 1534 (1914).

¹¹ HUSTON, EWING: Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 2397 (1915).

¹² MORITZ, WOLFFENSTEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2532 (1899).

¹³ SPÄTH: Monatsh. Chem. **34**, 2010 (1913).

¹⁴ BUSCH, FLEISCHMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 748 (1910).

¹⁵ LEPIN, REICH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 154 (1915).

58. *3.5.3'.5'-Tetramethyldibenzol* $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$.

1. Mesitylen über rotglühenden Pt-Draht.¹ A: sehr gut.
2. Mesitylen, Kaliumpersulfat. A: 15%.²
3. 129 g Bromesitylen allm. auf 25 g Na, 116 g Mesitylen 150°. 1½ Stn. kochen. A: 9,7 g.³
4. 200 g Mesitylbromid, 18 g Mg, 400 g Ä + 30 g Trioxymethylen 10 Stn. kochen. A: 80 g.⁴

59. *4.4'-Diisopropyldiphenyl* $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

- 10 g 4-Jodisopropylbenzol, 10 g Cu-Pulver 2—3 Stn. kochen.⁵

60. *α.α-Bis-(2.4-dimethylphenyl)aethan* $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$.

Aethylidenchlorid, m-Xylol + AlCl_3 in der Kälte.⁶

β.β.β-Trichlorderivat: m-Xylol, Chloralhydrat, H_2SO_4 . A: 70%.⁷

61. *α.α-Bis-(2.5-dimethylphenyl)aethan* $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$.

β.β.β-Trichlorderivat: p-Xylol, Chloralhydrat, H_2SO_4 .¹⁶

62. *Pentamethylditan* $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$.

1. 84 g Mesitylbromid, 104 g Mesitylen, 15 g Na 2 Stn. 70—80°, mehrere Stunden kochen. A: 20 g.³
2. 32,5 g Braunstein, 25 g Mesitylen, 150 ccm Eg, 70 g H_2SO_4 0° 15½ Stn. rühren. A: 13,6%.⁸

63. *2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethyldiphenyl* $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$.

- 6 g 5-Jod-1.2.4-trimethylbenzol, 6 g Cu-Pulver 230—250°. A: 50%.⁹

64. *2.4.6.2'.4'.6'-Hexamethyldiphenyl* $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$.

- 8 g Jodmesitylen, 8 g Cu-Pulver 260—270°. A: 2 g.⁹

65. *3.4.5.3'.4'.5'-Hexamethyldiphenyl*.

- 5-Jod-1.2.3-Trimethylbenzol, Cu-Pulver in ½ St. 230—250°. A: 40%.¹⁰

66. *Dipseudocumylmethan* $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$.

1. 20 g Pseudocumol, 20 g CH_2Cl_2 , 20 g CS_2 + AlCl_3 Wb. A: gering.¹¹
2. 2 Mol Pseudocumol, 1 Mol Methylal in 20 T. H_2SO_4 -Eg (1:1) langsam eintragen, bis ölige Ausscheidung. 5 Stn. schütteln, 24 Stn. stehen + Eg- H_2SO_4 nochmals 24 Stn. stehen. A: 70%.¹¹

67. *α-Hexylditan* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}[\text{CH}_2]_5\text{CH}_3$.

- 200 g Bzl, 50 g Oenanthylidenchlorid + allm. 8 g AlCl_3 . 2 T stehen, 3 T 30°. A: 20 g.¹²

68. *Dimesitylmethan* $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$.

1. 10 g Mesitylen, 10 g Methylendiacetat, 100 g Eg + 100 g Eg, gl. Vol. H_2SO_4 , kühlen, schütteln. 24 Stn. stehen. A: sehr gut.¹³

¹ HANS MEYER, HOFMANN: Monatsh. Chem. **37**, 692 (1916).

² Siehe Note 12 auf S. 469. ³ WEILER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 338 (1900).

⁴ CARRÉ: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 843 (1910).

⁵ SCHREINER: Journ. prakt. Chem. (2), **81**, 423 (1910).

⁶ ANSCHÜTZ: Liebigs Ann. **235**, 326 (1886).

⁷ ELBS: Journ. prakt. Chem. (2), **47**, 47 (1893).

⁸ WEILER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 469 (1900).

⁹ ULLMANN, MEYER: Liebigs Ann. **332**, 48 (1904).

¹⁰ LIEBERMANN, KAUDOS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 210 (1913).

¹¹ WENZEL: Monatsh. Chem. **35**, 974, 976 (1914).

¹² AUGER: Bull. Soc. chim. France (2), **47**, 49 (1887).

¹³ BAEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**, 1098 (1872).

2. 20 g Mesitylen + 15 g Methylenbromid, allm. AlCl_3 , Wb., dann mehrere Stunden stehen. Oder + 10 g Chlormethylacetat, langsam AlCl_3 unter kühlen.¹
 3. 200 g Mesitylen, 30 g Trioxymethylen, 55 g AlCl_3 2 T rühren.²

69. *Dicuminyll* $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

1. Cuminylchlorid, Na.³
 2. 50 g Benzophenon, 10 g Cymol belichten.⁴

70. α -*o*-Diphenyloctan $\text{C}_6\text{H}_5[\text{CH}_2]_8\text{C}_6\text{H}_5$.

δ -Chlorbutylbenzol,, Bzl, Na. A: 60%.⁵

71. β -*o*-Diphenyloctan $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2]_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$.

γ -Brom-sek.-butylbenzol, Na⁶ oder in Aceton mit Mg. A: gering.⁷

72. β -*o*-Dibenzylhexan $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

1³-Brom-1-isobutylbenzol, Ä + Na.⁶

73. α - β -Dimesitylaethan $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$.

20 g Mesitylen, 17 g Aethylenbromid, 15 g AlCl_3 kühlen, 12 Stn. stehen.¹

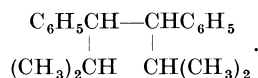
74. α -*o*-Dipseudocumylaethan $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$.

2,5 g Paraldehyd, 250 g H_2SO_4 —5° + allm. 5 g Pseudocumol, 2 Stn. kühlen.⁸
 β - β -*o*-Trichlorderivat: 250 g Pseudocumol, 170 g Chloralhydrat + 700 ccm H_2SO_4 unter 60° schütteln. A: 180 g.⁹

75. 4,4'-Di-tert.-butyldiphenyl $(\text{CH}_3)_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

4-Jod-1-tert.-butylbenzol, Cu-Pulver kochen.¹⁰

75a. Diphenyldiisopropylaethan



42,6 g Phenylisopropylbrommethan, 4,8 g Mg, 100 ccm Ä + 27 g CuCl_2 0° 12 Stn. stehen. A: 30%.

Analog Diphenyldibutylaethan. A: 10%.

Diphenyldi-tert.-butylaethan. A: 24%.¹¹

76. 3,3'-Di-tert.-butyldibenzyl $(\text{CH}_3)_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

m-tert. Butyltoluol, Kaliumpersulfat.¹²

77. α -*o*-Diphenyldecan $\text{C}_6\text{H}_5[\text{CH}_2]_{10}\text{C}_6\text{H}_5$.

ϵ -Chloramylbenzol, Ä (oder Bzl) + 2fach. Üb. Na kühlen, 24 Stn. stehen. A: 75%.⁵

¹ WENZEL: Monatsh. Chem. **35**, 955 (1914).

² FRANKFORTER, KOKATNUR: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 1535 (1914).

³ CANNIZZARO, ROSSI: Liebigs Ann. **121**, 251 (1862).

⁴ CIAMICIAN, SILBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1536 (1910).

⁵ BRAUN, DEUTSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 2179 (1912).

⁶ BRAUN, GRABOWSKI, KIRSCHBAUM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1277 (1913).

⁷ BRAUN, KIRSCHBAUM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1730 (1919).

⁸ WENZEL: Monatsh. Chem. **35**, 985 (1914).

⁹ ELBS: Journ. prakt. Chem. (2), **47**, 48 (1893).

¹⁰ SCHREINER: Journ. prakt. Chem. (2), **81**, 424 (1910).

¹¹ CONANT, BLATT: Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 555 (1928).

¹² MORITZ, WOLFFENSTEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2533 (1899).

78. *Pentaaethylbenzylbenzol* $C_6H_5CH_2C_6(C_2H_5)_5$.
30 g Pentaaethylbenzol, 12 g Benzylchlorid, wenig $AlCl_3$ 1 St. 120° .¹

79. α,μ -*Diphenyldodecan* $C_6H_5[CH_2]_{12}C_6H_5$.
 ζ -Chlorhexylbenzol, Bzl + Na. A: 50%.²

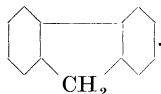
80. α,ξ -*Diphenyltetradecan* $C_6H_5[CH_2]_{14}C_6H_5$.
 η -Chlorheptylbenzol, Ä (oder Bzl), Na. A: 70%.²

81. *o-Diphenylen*



2,2'-Dibromdiphenyl, Ä, Na kochen.³

82. *Fluoren*



1. Diphenylmethan am glühenden Draht.⁴
2. 2,2'-Dibromdiphenyl, Ä, übersch. Methylenchlorid, Na.⁵
3. 2-Aminodiphenylmethan in H_2SO_4 diazotieren, in Wasser verkochen.⁶
4. 15 g Diphenyl, 1 g $AlCl_3$ + 10 g Methylenchlorid.⁷

X. Stilbengruppe.

Pyrokondensationen.

Stilben: Toluol, Aethylbenzol oder Benzylchlorid am glühenden Draht; Styroidibromid über glühenden Kalk; *4,4'-Difluorstilben*: p-Fluortoluol am glühenden Draht; analog *4,4'-Dichlorstilben*, *4,4'-Dijodstilben*; α,α' -*Dichlorstilben*: Benzalchlorid oder Benzotrichlorid am glühenden Draht.

4,4'-Dimethylstilben: p-Xylol über gelbglühenden Draht (11).

Einwirkung von Schwefel.

Stilben: Toluol, Dibenzylaether oder Benzaldehyd mit Schwefel $180-200^\circ$.
Phenylessigsäures Ba oder Pb mit Schwefel destillieren (1).

3,3'-Dimethylstilben: m-Xylol, Schwefel 200° (10).

4,4'-Dimethylstilben: p-Xylol, Schwefel 200° (11).

Zersetzung von Schwefelverbindungen.

Stilben: Dibenzylsulfid (Disulfid, -sulfon) destillieren oder p-Nitrophenylbenzylsulfon mit Lauge kochen. Pol. Thiobenzaldehyd oder β -Thiobenzaldehyd, Cu oder α -Thiobenzaldehyd $180-190^\circ$. Thiobenzamid, HCl, Zinkstaub. Toluol- ω -sulfosäurechlorid, Triaethylamin (1).

¹ FOURNIER: Bull. Soc. chim. France (3), 7, 654 (1892).

² Siehe Note 5 auf S. 471.

³ DOBBIE, FOX, GAUGE: Journ. chem. Soc. London 99, 684 (1911).

⁴ HANS MEYER, HOFMANN: Monatsh. Chem. 37, 703 (1916).

⁵ DOBBIE, FOX, GAUGE: Journ. chem. Soc. London 99, 1620 (1911).

⁶ FITTIG, SCHMITZ: Liebigs Ann. 193, 135 (1878). — FISCHER, SCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 27, 2787 (1894).

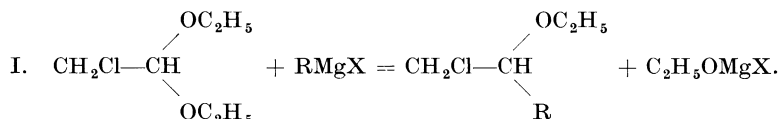
⁷ ADAM: Ann. Chim. (6), 15, 235 (1888).

Methode von WURTZ, FITTIG.

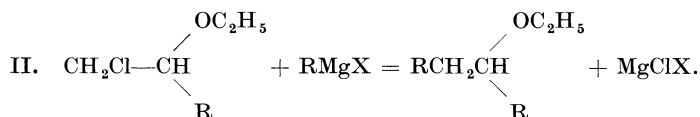
Stilben: Benzylchlorid, Na-Phenyl oder Benzylchlorid(jodid), Pyridin. Oder Benzalchlorid mit Na oder Zinkstaub. Benzotrichlorid mit Cu. α,α' -Dichlorstilben: Benzotrichlorid, Cu (1).

Methode von GRIGNARD.

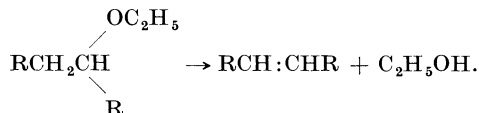
Stilbenderivate werden nach SPÄTH¹, erhalten, wenn man auf Chlor(Brom)-acetal Arylmagnesiumhalogenid einwirken läßt. Dabei bleibt das Chlor intakt, während eine Aethoxygruppe durch Aryl ersetzt wird:



Ein zweites Molekül RMgX reagiert dann mit dem chlorierten Aether, wobei das Chlor substituiert wird:



Zum Teil wird schon während dieser Reaktion Alkohol abgespalten; vollständig gelingt die Bildung des Stilbenderivats durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure:



Man kann auch direkt Chloracetaldehyd mit 2 Mol Magnesiumverbindung reagieren lassen:



Zur Gewinnung unsymmetrischer Stilbene läßt man nach Ablauf der Reaktion I ein andersartiges Arylmagnesiumsalz einwirken.

Stilben: Chloracetal, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä; BenzylMgCl, Ä, Benzaldehyd im Wasserstoffstrom; *4,4'-Dichlorstilben*: 4-ChlorphenylMgBr, Ä, Chloracetal; verseifen (1).

α -Methylstilben: $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, α -Brom- β -phenylen- α -propylen oder Methylbenzylketon oder Desoxybenzoin, CH_3MgJ , Ä (4).

4-Methylstilben: TolyMgBr, Ä, β -Brom- α -aethoxyaethylbenzol; verseifen.

4'-Chlorderivat: TolyMgBr, Ä, Chlormethyl-(4-chlorphenyl)carbinol (5).

2,2'-Dimethylstilben: o-TolyMgBr, Ä, Chloracetal; verseifen (9).

4,4'-Dimethylstilben: TolyMgBr, Ä, Brom(Chlor)acetal; verseifen (11).

3,4,4'-Trimethylstilben: 1,2-DimethylphenylMgBr, Ä, β -Chlor- α -p-tolylaethylalkohol (17).

2,4,2',4'-Tetramethylstilben: 1,3-DimethylphenylMgBr, Ä, Chloracetal; verseifen (19).

Durch Elektrolyse.

Stilben: Benzaldehyd in wäss. alk. H_2SO_4 elektrolytisch reduzieren (1).

4,4'-Dimethylstilben: p-Tolyaldehyd, wäss. alk. H_2SO_4 elektrolytisch reduzieren (11).

Diisopropylstilben: Cuminol in saurer Lösung elektrolytisch reduzieren (24).

Zersetzung von Aldazinen.

Beim Erhitzen zerfallen die Azine glatt unter Stickstoffabgabe nach dem Schema:



Stilben: Benzalazin destillieren oder bei 300 mm auf 318—354°. *4.4'*-

Dichlorstilben: *4.4'*-Dichlorbenzalazin 284° (1).

4-Methylstilben: p-Methylbenzalazin überhitzen (5).

4.4'-Dimethylstilben: p-Toluyldalazin destillieren (11).

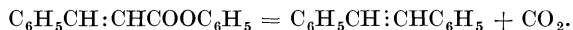
Diisopropylstilben: Cuminaldazin erhitzen (24).

Methode von GUERBET.

Stilben: Benzylalkohol, Na 220—230° (1).

Destillation von Estern ungesättigter Säuren.¹

Diese Bildungsreaktionen beruhen darauf, daß aus einer längeren Kette, welche zwei Benzolkerne verbindet, in der Hitze ein oder mehrere Glieder herausgespalten werden. So gehen die aromatischen Fumarsäureester bei langsamer Destillation zunächst unter CO₂-Abspaltung in Zimtsäuren und diese unter weiterer CO₂-Abspaltung in Stilbene über:



Stilben: Fumarsäurephenylester langsam destillieren.

Ähnlich entsteht Stilben bei der langsamen Destillation von Zimtsäure oder zimtsaurem Ca (1).

4-Methylstilben: Zimtsäure-pto-lylester langsam destillieren (5).

4.4'-Dimethylstilben: Fumarsäuredi-p-tolyester langsam destillieren (11).

Arylnitroparaffine

geben beim Erhitzen auf 160—200° mit Lauge unter Abspaltung von Stickoxyden Stilbene. Ebenso reagiert Phenylnitroacetonitril-Na.

Stilben: Phenylnitromethan oder Phenylnitroacetonitril-Na, 10proz. NaOH 160° (180°).

2.2'-Dibromstilben: 2-Bromphenylnitroacetonitril-K, verd. NaOH 150—160° (1).

2.2'-Dimethylstilben: o-Tolylnitromethan-Na, 20proz. NaOH 200° (9).

3.3'-Dimethylstilben: m-Tolylnitromethan-Na, 10proz. NaOH 180° (10).

4.4'-Dimethylstilben: p-Tolylnitromethan-Na, 10proz. NaOH 180—200° (11).

PERKINSsche Synthese.

Stilben: Benzaldehyd, Phenylelessigsäure, Na-Acetat (1).

4-Chlorstilben: Benzaldehyd, p-Chlorphenylelessigsäure oder Chlorbenzaldehyd, Phenylelessigsäure (1).

4-Isopropylstilben: Cuminaldehyd, Phenylelessigsäure (Na-Acetat) (16).

Stilben entsteht ferner aus β-Chlor-α,α-diphenyläthan beim Destillieren (über Kalk); beim Destillieren von Benzaldehydphenylhydrazon; beim Oxydieren von Na-Phenyl durch Luftsauerstoff; beim Glühen von α,α'-Diphenyl-

¹ Siehe dazu noch WIRTZ: Diss. Bonn (1887). — SELDEN: Diss. Erlangen (1888). — BÖRINGER: Diss. Bonn (1919). — SKRAUP, BENG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 942 (1927). — ANSCHÜTZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1320 (1927).

Bernsteinsäure mit Kalk; aus Nitrosobenzylurethan mit methylalkalischem KOH; beim Destillieren von Benzylidenbenzylhydrazin, Dibenzylamin oder Tribenzylamin (1).

2.2'-Dichlorstilben: Bei der Einwirkung von Calciumcarbid auf mit Chlor gesättigtes Benzol (1).

Nitrostilbene.

a) Aus o- oder p-Nitrotoluolen oder Nitrobenzylchlorid(bromid) mit alkoholischer Lauge. Dabei gibt die Nitrogruppe einen Teil ihres Sauerstoffs ab, wodurch unter Oxydation der Seitenkette die Verknüpfung zweier Moleküle ermöglicht wird. Es müssen daher, etwa nach der Gleichung



auch Nitrosostilbene resultieren. Man wirkt dem entgegen, indem man Oxydationsmittel (Luft, Natriumhypochlorit[jodit]) anwesend sein läßt.¹

2.2'-Dinitrostilben: o-Nitrobenzylchlorid, alk. KOH; analog *4.4'-Dinitrostilben*.

2.2'-Dichlor-4.4'-Dinitrostilben: 2-Chlor-4-Nitrobenzylbromid, alkoholische Lauge.

2.6.2'.6'-Tetranitrostilben: 2.6-Dinitrobenzylbromid, alk. KOH. *2.4.2'.4'-Tetranitrostilben*: 2.4-Dinitrobenzylchlorid, alk. KOH.

4.4'-Dinitrostilben: p-Nitrotoluol, methylalk. KOH, Luft. *2.2'-Dichlor-4.4'-dinitrostilben*: 2-Chlor-4-nitrotoluol, alk. KOH, Luftstrom. *2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitrostilben*: 2.4.6-Trinitrobenzylchlorid, alk. KOH (1).

2.2'-Dimethylstilben, *4.4'-Dinitroderivat*: 4-Nitro-o-xylol, methylalk. KOH, Luft (9).

2.4.2'.4'-Tetranitrostilben: 2.4-Dinitrotoluol, Pyridin, methylalk. KOH, Jod (1).

b) Aus Aldehyden und Nitrokohlenwasserstoffen mit Piperidin oder Methylamin.

α-Nitrostilben: Phenylnitromethan, Benzaldehyd, alk. Methylamin. *2.4(6)-Dinitrostilben*: 2.4(6)-Dinitrotoluol, Benzaldehyd, Piperidin. Analog *2.4.6-*,

2.4.2'-, *2.4.4'-Trinitrostilben*, *4'-Chlor-2.4.6-trinitrostilben*, *2.4.6.4'-Tetranitrostilben* (1).

2'.4'-Dinitro-4-methylstilben: 2.4-Dinitrotoluol, Tolylaldehyd, Piperidin (5).

4.6-Dinitro-3-methylstilben: 4.6-Dinitro-m-xylol, Benzaldehyd, Piperidin (6).

c) Aus Nitroaldehyden und aromatischen Säuren, oder aus Aldehyden und Nitrosäuren.

2'-Nitro-4-methylstilben: o-Nitrobenzaldehyd, p-tolylessigsäures Na, Acetanhydrid (5).

4'-Nitro-4-methylstilben: 4-Nitrophenylessigsäure, Tolylaldehyd, Piperidin (5).

4'-Nitro-4-isopropylstilben: Cuminol, p-Nitrophenylessigsäure (16).

XI. Diphenylmethanderivate mit ungesättigter Seitenkette.

Nach der Methode von GRIGNARD.

As. Diphenylaethylen: $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä und Acetylchlorid, Acetophenon oder Essigester; *4-Bromderivat*: p-Brombenzophenon, CH_3MgJ , Ä (2).

α.α-Diphenyl-α-propylen: Benzophenon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (7).

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

As. Diphenylaethylen: Benzol mit $\alpha.\alpha$ -Dibromaethylen oder Tribromaethylen, AlCl_3 ; $\beta.\beta$ -*Dichlorderivat*: Benzol, Chloral, AlCl_3 (2).

¹ Bei Verwendung von Benzylchlorid(bromid) scheint dies nicht nötig zu sein.

Weitere Bildungsmethoden.

α,α -Diphenyl- α -propylen: γ,γ,γ -Trichlorderivat, Diphenylketen, Chloral (7).
 α,α -Di-*p*-tolylaethylen: Toluol mit Paraldehyd, Crotonaldehyd oder α,β -Dichloraether, H_2SO_4 (12).

δ -Methyl- α,α -diphenyl- α -amylen: Benzophenon, Isoamylbromid, Na (20).

α -Phenyl- α -styrylaethan: Zimtsäure mit HCl, HBr oder H_2SO_4 oder Styrol, HCl (8).

1.3-Diphenylpropen: Phenylacetaldehyd, KOH, A (7a).

α,δ -Diphenyl- α -hexylen: CinnamylBr,¹ Ä, Mg kochen (18).

Beschreibung der Synthesen.

1. Stilben $C_6H_5CH:CHC_6H_5$.

1. Toluol (Aethylbenzol) am rotglühenden Pt-Draht.² Ebenso mit Benzylchlorid.³
2. Styroldibromid über glühenden Kalk.⁴
3. 15 g Toluol + 3 g S 10 T Rohr 200°.⁵ Oder Dibenzylaether, S unterhalb 200°.⁶ Oder 15 g Benzaldehyd, 1 g S Rohr 36 Stn. 180°.⁷
4. Benzaldehyd in wäss.-alk. H_2SO_4 el. reduzieren.⁸
5. 1 Mol Benzylchlorid, 5 g Na-Phenyl, Ligroin. A: 0,5 g.⁹
6. Benzylchlorid(jodid), Pyridin kochen.¹⁰
7. Benzalchlorid, Na kochen.¹¹ Oder Benzaldehyd, Na dest.¹² Oder Benzalazin dest. A: gut.¹³ Noch besser bei 300 mm auf 318—354°. A: 75%.¹⁴
8. 16 g Benzalchlorid, 3—4 Vol. A, 9 g Zn-Staub kochen.¹⁵
9. Phenylnitromethan, ber. Menge 10proz. NaOH mehrere Stunden 160°. A: 95%.¹⁶ Oder Phenylnitroacetonitril-Na + nicht ganz 1 Mol 10proz. NaOH 8—10 Stn. 180—200°. A: 90%.¹⁶
10. 200 g Benzylalkohol, 14 g Na 24 Stn. 220—230°.¹⁷
11. Dibenzylsulfid(disulfid, sulfon) dest.¹⁸ oder *p*-Nitrophenylbenzylsulfon mit Alkali kochen.¹⁹
12. 100 g polym. Thiobenzaldehyd mit Cu-Pulver 55 Stn. 150—160°. A: 18 g. Oder α -Thiobenzaldehyd auf 180—190°,²⁰ oder 18 g β -Thiobenzaldehyd mit 180 g Cu langsam dest. A: 12 g.²¹

¹ Besser als Chlorid.

² HANS MEYER, HOFMANN: Monatsh. Chem. **37**, 386 (1916).

³ LÖB: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 3060 (1903).

⁴ RADZISZEWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 494 (1873).

⁵ ARONSTEIN, VAN NIEROP: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **21**, 448 (1902).

⁶ SPERL, WIERUSZ-KOWALSKI: Chem. Polski **15**, 28 (1918).

⁷ BARBAGLIA, MARQUARDT: Gazz. chim. Ital. **21 I**, 202 (1891).

⁸ SCHEPPS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2569 (1913).

⁹ ACREE: Amer. chem. Journ. **29**, 593 (1903).

¹⁰ TSCHITSCHIBABIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **34**, 130 (1902).

¹¹ LIMPRICHT: Liebigs Ann. **139**, 318 (1866).

¹² WILLIAMS: Jahresber. Chem. **1867**, 672.

¹³ MEISENHEIMER, HEIM: Liebigs Ann. **355**, 274 (1907).

¹⁴ WILLIAMS, STUART, LAWRENCE: Proceed. Roy. Soc. London **A 156**, 444 (1936).

¹⁵ LIPPMANN, HAWLICZEK: Jahresber. Chem. **1877**, 405.

¹⁶ WISLICENUS, ENDRES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 1194 (1903).

¹⁷ GUERBET: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 501 (1908).

¹⁸ FROMM, ACHERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 538 (1903).

¹⁹ FROMM, ERFURT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 3825 (1909).

²⁰ BAUMANN, KLETT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 3310 (1891).

²¹ KLINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 1878 (1877).

13. β -Chlor- α,α -diphenylaethan dest. A: quant.¹ Über Ätzkalk dest.²
14. Thiobenzamid, A, HCl, Zinkstaub 30—40°.³
15. 60 g Phenylelessigsaures Ba (oder Pb) + 12 g S dest. A: 7 g.⁴
16. Zimtsäure oder zimtsaures Ca langsam dest.⁵
17. 13 g Toluol- ω -sulfosäurechlorid, wenig Bzl allm. auf 7,5 g Triaethylamin, wenig Bzl langsam in Wasserstoffatm. tropfen, E.K. 12 Stn. stehen.⁶
18. Benzaldehydphenylhydrazon $\frac{1}{2}$ St. kochen, dann dest.⁷
19. Na-Benzyl langsam durch Luft oxydieren. A: gut.⁸
20. 10 g Benzaldehyd, 10 g Phenylelessigsäure, 10 g Na-Acetat 12 Stn. 250°. A: 60%.⁹
21. Fumarsäurephenylester langsam dest.¹⁰
22. α,α' -Diphenylbernsteinsäure, Kalk glühen.¹¹
23. 10 g Nitrosobenzylurethan, 30 g Methanol, 0° + 2,5 ccm 25proz. methylalk. KOH.¹²
24. Benzylidenbenzylhydrazin,¹³ Dibenzylamin oder Tribenzylamin dest.¹⁴
25. 125 g Benzylchlorid, Mg, Ä im H₂-Strom + Benzaldehyd. A: 35 g.¹⁵
- 4.4'-Difluorstilben: p-Fluortoluol am rotglühenden Pt-Draht.¹⁶
- 4-Chlorstilben: p-Chlorphenylelessigsäure, Benzaldehyd 20 Stn. 300°³⁵ oder p-Chlorbenzaldehyd, Phenylelessigsäure 8 Stn. 250°.¹⁷
- 2.2'-Dichlorstilben: 1. 25 g o-Chlorbenzalchlorid, 35 g Cu-Pulver, 35 g Sand 6 Stn. 105°. A: 12%.¹⁸
2. Calciumcarbid auf mit Chlor gesätt. Benzol (4 T.) E.K.²⁰
- 4.4'-Dichlorstilben: 1. 2,43 g Mg, 19,2 g Chlorbrombenzol, Ä bei 110° konz. + 9 g Chloracetal $\frac{1}{2}$ St. 120—130°; 2 Stn. mit 40proz. H₂SO₄ kochen. A: 2,8 g.²¹
2. p-Chlortoluol am glühenden Draht.¹⁶
3. 4.4'-Dichlorbenzalazin 284°. A: 35%.²²
- α,α' -Dichlorstilben: 1. Benzalchlorid (Benzotrichlorid) am glühenden Draht. A: gut.²³
2. 12 g Benzotrichlorid, Cu-Pulver dest. A: 5,2 g.²⁴

¹ HEPP: Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**, 1409 (1874).

² BUTTENBERG: Liebigs Ann. **279**, 326 (1894).

³ BAMBERGER, LODTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 55 (1888).

⁴ RADZISZEWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 390 (1873). — FORST: Liebigs Ann. **178**, 380 (1875).

⁵ MILLER: Liebigs Ann. **189**, 340 (1877). — ENGLER, LEIST: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 256 (1873).

⁶ WEDEKIND, SCHENK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 199 (1911).

⁷ WOLFF: Liebigs Ann. **394**, 176 (1912).

⁸ SCHLENK, HOLTZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 271 (1917).

⁹ MICHAEL: Amer. chem. Journ. **1**, 313 (1880).

¹⁰ ANSCHÜTZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 1948 (1885).

¹¹ REIMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 1805 (1881).

¹² PECHMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 2644 (1898).

¹³ WOHL, OESTERLIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 2738 (1900).

¹⁴ BRUNNER: Liebigs Ann. **151**, 134 (1869).

¹⁵ MEISENHEIMER, HEIM: Liebigs Ann. **355**, 273 (1907).

¹⁶ HANS MEYER, HOFMANN: Monatsh. Chem. **38**, 152 (1917).

¹⁷ WALTHER, WETZLICH: Journ. prakt. Chem. (2), **61**, 196 (1900).

¹⁸ WALTHER, RAETZKE: Journ. prakt. Chem. (2), **65**, 283 (1902).

¹⁹ GILL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 651 (1893).

²⁰ DAVIDSON: Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 397 (1918).

²¹ SPÄTH: Monatsh. Chem. **35**, 473 (1914).

²² PASCAL, NORMAND: Bull. Soc. chim. France (4), **9**, 1062 (1911).

²³ LOEB: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 3060 (1903).

²⁴ REITZENSTEIN, BREUNING: Journ. prakt. Chem. (2), **83**, 116 (1911).

2.2'-Dibromstilben: 2-Bromphenylnitroacetonitril-K, verd. NaOH 3 Stn. Rohr 150—160°. A: 30%.¹

4.4'-Dijodstilben: p-Jodtoluol 700—800° glüh. Pt-Draht.²

α-Nitrostilben: 2,8 g Phenylnitromethan, 2,2 g Benzaldehyd 10 Tr. A + 0,1 g CH₃NH₂·HCl + 0,04 g Na₂CO₃ 8 T stehen. A: 70%.³

2.4-Dinitrostilben: 27 g 2.4-Dinitrotoluol, 18 g Benzaldehyd, 30 Tr. Piperidin 160—170°, dann 2 Stn. 130—140°. A: 95%.⁴

2.6-Dinitrostilben: 5 g 2.6-Dinitrotoluol, 3,5 g Benzaldehyd, 10 Tr. Piperidin 2 Stn. 130°. ⁵

2.2'-Dinitrostilben: 17 g o-Nitrobenzylchlorid, 50 g 98proz. A + 5,6 g KOH, 56 g A. A: 50%.⁶

4.4'-Dinitrostilben: 1. 50 g p-Nitrobenzylchlorid, 150 g 98proz. A kühlen + allm. 17,5 g KOH, 15 g Wasser, 60 g A. A: 90%.⁷

2. p-Nitrotoluol, methylalk. KOH + Luft, Wb.⁸

2.2'-Dichlor-4.4'-dinitrostilben: 1. 2-Chlor-4-nitrobenzylbromid, alk. KOH kochen.⁹

2. 10 g 2-Chlor-4-nitrotoluol, 200 ccm A, 100 ccm ges. alk. KOH durch raschen Luftstrom bei 45—50° oxydieren bis dauernde Entfärbung. A: über 90%.¹⁰

2.4.6-Trinitrostilben: 1 g 2.4.6-Trinitrotoluol, 0,5 g Benzaldehyd, A, 3 Tr. Piperidin 1 St. 40°. A: 90%.^{11, 5}

2.4.2'-Trinitrostilben: 2.4-Dinitrotoluol, o-Nitrobenzaldehyd, Piperidin 160—170°, dann 2 Stn. 130—140°. A: über 90%.⁴

2.4.4'-Trinitrostilben: 2.4-Dinitrotoluol, p-Nitrobenzaldehyd, etwas Piperidin, 160—170°, dann 130—140° bis in der Hitze Erstarrung. A: 80%.⁴

4'-Chlor-2.4.6-trinitrostilben: 4,4 g 2.4.6-Trinitrotoluol, 2,8 g p-Chlorbenzaldehyd, 10 Tr. Piperidin 1/2 St. 120°. A: 2,2 g.¹²

2.6.2'.6'-Tetranitrostilben: 10 g 2.6-Dinitrobenzylbromid, 100 ccm A, 1 Mol 10proz. alk. KOH mehrere Stunden stehen. A: 40%.¹³

2.4.2'.4'-Tetranitrostilben: 1. 100 g 2.4-Dinitrobenzylchlorid, 1 l 96proz. A 40 bis 50° + 30 g KOH, 500 g Chlor einrühren. A: 95%.¹⁴

2. 20 g 2.4-Dinitrotoluol, 50 ccm Pyridin + 32 g Jod, 220 ccm Methanol E.K. + allm. 70 ccm 33proz. methylalk. KOH 1/2 St. stehen. A: 15 g.¹⁵

2.4.6.4'-Tetranitrostilben: 1 g 2.4.6-Trinitrotoluol, 0,75 g p-Nitrobenzaldehyd, A, Piperidin.¹⁶

2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitrostilben: 2.4.6-Trinitrobenzylchlorid Wb. + allm. etwas weniger als 1 Mol alk. KOH. A: 40%.¹⁷

¹ WISLICENUS, FISCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 2239 (1910).

² Siehe Note 16 auf S. 477.

³ HEIM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2016 (1911).

⁴ THIELE, ESCALES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2843 (1901).

⁵ PFEIFFER, MONATH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1305 (1906).

⁶ BISCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 2072 (1888).

⁷ WALDEN, KERNBAUM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 1959 (1890).

⁸ GREEN, DAVIES, HORSFALL: Journ. chem. Soc. London **91**, 2079 (1907).

⁹ WITT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 59 (1892).

¹⁰ GREEN, MARSDEN, SCHOLEFIELD: Journ. chem. Soc. London **85**, 1436 (1904).

¹¹ ULLMANN, GSCHWIND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2296 (1908).

¹² PFEIFFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 1809 (1915).

¹³ REICH, WETTER, WIDMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3059 (1912).

¹⁴ ESCALES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3599 (1904).

¹⁵ GREEN, BADDILEY: Journ. chem. Soc. London **93**, 1725 (1908).

¹⁶ ULLMANN, GSCHWIND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2297 (1908).

¹⁷ REICH, WETTER, WIDMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3060 (1912).

2. *As. Diphenylaethylen* $(C_6H_5)_2C:CH_2$.

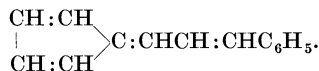
1. 28 g α,α -Dibromaethylen, 150 g Bzl + allm. 50 g $AlCl_3$, aufkochen,¹ oder 40 g Tribromaethylen, 400 g Bzl, 50 g $AlCl_3$ kurz erwärmen. A: sehr gut.¹

2. PhenylMgBr, Ä auf Acetylchlorid² oder Acetophenon.³

3. 27 g Mg, 181 g C_6H_5Br , 380 ccm Ä 0° + 44 g Essigester, 1 Vol. Ä in 12 Min., 10 Min. rühren. A: 70%.⁴

4-Bromderivat: 15 g p-Brombenzophenon auf 10 g CH_3J , 2 g Mg, Ä.⁵

β,β -Dichlorderivat: 60 g Chloral, 1 kg Bzl, 300 g CS_2 + 60 g $AlCl_3$ 60°, zuletzt 1 St. Wb.⁶

3. ω -Styrylfulven

4,9 g Cyclopentadien, 9,9 g Zimtaldehyd, 20 ccm Methanol, 0,25 ccm 20proz. methylalk. KOH 4 Stn. stehen.⁷

4. α -Methylstilben $C_6H_5C(CH_3):CHC_6H_5$.

1. α -Brom- β -phenyl- α -propylen, PhenylMgBr, Ä.⁸

2. Methylbenzylketon, PhenylMgBr, Ä.⁸

3. 30 g CH_3J , 5 g Mg, 30 g Ä + 18 g Desoxybenzoin, 18 g Bzl, abdampfen, Wb., 6 Stn. 100°. A: 16 g.⁹

5. 4-Methylstilben $CH_3C_6H_4CH:CHC_6H_5$.

1. Zimtsäure-p-tolylderivat langsam dest.¹⁰

2. 2,61 g Bromtoluol, 0,36 g Mg, Ä. Ä abdest. + 1,6 g β -Brom- α -aethoxyaethylbenzol 1½ Stn. 120°. Mit 50proz. H_2SO_4 kochen.¹¹

3. p-Methylbenzalazin überhitzen. A: 35%.¹²

4'-Chlorderivat: 1,6 g Mg, 11,4 g Bromtoluol, Ä. Ä abdest. + 5,5 g Chlormethyl-(4-chlorphenyl)carbinol 130—140° bis Reaktion, dann ½ St. 130°. A: 3,9 g.¹¹

2'-Nitroderivat: o-Nitrobenzaldehyd, p-tolylessigsäures Na, Acetanhydrid 24 Stn. 100°. A: gering.¹³

4'-Nitroderivat: 3,4 g 4-Nitrophenylessigsäure, 2,2 g p-Tolylaldehyd, etwas Piperidin 2½ Stn. 140°. A: 0,6 g.¹⁴

2',4'-Dinitroderivat: 15 g 2,4-Dinitrotoluol, 10 g p-Tolylaldehyd, 15—20 Tr. Piperidin ¼ St. 165—170°. A: 17 g.¹⁵

6. 3-Methylstilben $CH_3C_6H_4CH:CHC_6H_5$.

4,6-Dinitroderivat: 4 g 4,6-Dinitro-m-xylol, 8 g Benzaldehyd, 20 ccm Amylalkohol, 10 Tr. Piperidin 3 Stn. kochen. A: 1 g.¹⁶

¹ ANSCHÜTZ: Liebigs Ann. **235**, 159, 336 (1886).

² TISSIER, GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 1184 (1901).

³ KAUFFMANN: Ztschr. physikal. Chem. **55**, 556 (1906).

⁴ SCHLENK, BERGMANN: Liebigs Ann. **463**, 24 (1928). — Org.-Synth. I, 221 (1932).

⁵ STOERMER, SIMON: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 4168 (1904).

⁶ BILTZ: Liebigs Ann. **296**, 221 (1897).

⁷ THIELE, BALHORN: Liebigs Ann. **348**, 9 (1906).

⁸ TIFFENEAU: Ann. Chim. (8), **10**, 170, 356 (1907).

⁹ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2647 (1902).

¹⁰ ANSCHÜTZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 1946 (1885).

¹¹ SPÄTH: Monatsh. Chem. **35**, 467 (1914).

¹² PASCAL, NORMAND: Bull. Soc. chim. France (4), **9**, 1060 (1911).

¹³ PSCHORR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 3112 (1906).

¹⁴ PFEIFFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 1792 (1915).

¹⁵ PFEIFFER: Liebigs Ann. **411**, 130 (1916).

¹⁶ BORSCHKE: Liebigs Ann. **386**, 360 (1911).

7. α,α -Diphenyl- α -propylen $(C_6H_5)_2C:CHCH_3$.

5 g Mg, 32 g C_2H_5J , 50 ccm Ä $0^\circ + 18$ g Benzophenon. 5 Stn. Wb. A: fast quant.¹

γ,γ,γ -Trichlorderivat: 7 g Chloral, 9 g Diphenylketen Rohr 12 Stn. 130° .²

7a. 1.3-Diphenylpropen $C_6H_5CH_2CH:CHC_6H_5$.

10 g Phenylacetaldehyd, 5 g KOH, 35 ccm A 2 Stn. Wb. A: 67%.³

8. α -Phenyl- α -styrylaethan $C_6H_5CH:CHCH(CH_3)C_6H_5$.

1. Zimtsäure + HBr, HCl oder 5 T. H_2SO_4 (1:1 $\frac{1}{2}$) $150-240^\circ$.⁴

2. Styrol, HCl 1,12 mehrere Stunden 170° .⁴

9. 2.2'-Dimethylstilben $CH_3C_6H_4CH:CHC_6H_4$.

1. 4,86 g Mg, 34,2 g o-Bromtoluol, Ä bei 120° konz. + 20 g Chloracetal 120 bis 130° . Mit 40proz. H_2SO_4 kochen. A: 8 g.⁵

2. o-Tolylnitromethan-Na 8 Stn. mit 2 Mol 20proz. NaOH 200° . A: 75%.⁶

4.4'-Dinitroderivat: 5 g 4-Nitro-o-xylol, 100 ccm 33proz. methylalk. KOH $\frac{3}{4}$ Stn. mit Luft schütteln, Wb., wieder 1 St. schütteln.⁷

10. 3.3'-Dimethylstilben $CH_3C_6H_4CH:CHC_6H_4CH_3$.

1. m-Xylol, S, Rohr 70 Stn. 200° .⁸

2. Na-m-Tolylnitromethan, 10proz. NaOH 8 Stn. 180° . A: 90%.⁶

11. 4.4'-Dimethylstilben $CH_3C_6H_4CH:CHC_6H_4CH_3$.

1. p-Xylol über gelbglühenden Pt-Draht.⁹

2. 3,65 g Mg, 26 g Bromtoluol, Ä bei 110° konz. + 33 g Brom(Chlor)acetal 100° 12 Stn. Mit 40proz. H_2SO_4 kochen.⁵

3. 30 ccm p-Xylol, 1 g S Rohr $120-160$ Stn. $200-210^\circ$. Öfters öffnen!⁸

4. p-Tolylnitromethan-Na, 2 T. 10proz. NaOH mehrere Stunden $180-200^\circ$. A: sehr gut.⁶

5. 24 g p-Tolylaldehyd, 180 ccm A, 100 ccm Wasser, H_2SO_4 5—6 Stn. $14-35^\circ$ 4 Amp. el. red. A: 4 g.¹⁰

6. p-Tolylaldazin dest.¹¹

7. Fumarsäuredi-p-tolylderivat langsam dest.¹²

12. α,α -Di-p-tolylaethylen $(CH_3C_6H_4)_2C:CH_2$.

1. 1 kg $H_2SO_4 -20^\circ +$ allm. 50 g Paraldehyd, + 350 g Toluol einrühren. 3—4 Stn. -17° , dann $+10^\circ$. A: 17 g.¹³

2. Crotonaldehyd, Toluol, $H_2SO_4 -20^\circ$.¹³ Oder α,β -Dichloräther, 2 Mol Toluol, H_2SO_4 E.K. 24 Stn. stehen.¹⁴

13. β -Methyl- α -(naphthyl-1-) α,γ -pentadien $CH_3CH:CHC(CH_3):CHC_{10}H_7$.

α -Methyl- β -aethylacrolein + α -NaphthylMgBr, Ä. Im Vakuum erhitzen.¹⁵

¹ Siehe Note 9 auf S. 479. ² STAUDINGER, KON: Liebigs Ann. **384**, 87 (1911).

³ STOERMER, THIER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 2611 (1925).

⁴ ERLÉNMEYER: Liebigs Ann. **135**, 122 (1865). — FITTIG, ERDMANN: Liebigs Ann. **216**, 187 (1882).

⁵ Siehe Note 10 auf S. 479.

⁶ WISLICENUS, WREN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 504 (1905).

⁷ GREEN, BADDILEY: Journ. chem. Soc. London **93**, 1723 (1908).

⁸ ARONSTEIN, VAN NIEROP: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **21**, 452 (1902).

⁹ HANS MEYER, HOFMANN: Monatsh. Chem. **37**, 691 (1916).

¹⁰ LAW: Journ. chem. Soc. London **91**, 755 (1907).

¹¹ BOUVEAULT: Bull. Soc. chim. France (3), **17**, 368 (1897).

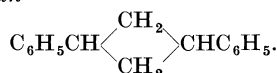
¹² ANSCHÜTZ, WIRTZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 1948 (1885).

¹³ FISCHER, CASTNER, HEPP: Journ. prakt. Chem. (2), **82**, 283 (1910).

¹⁴ HEPP: Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**, 1413 (1874).

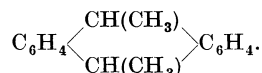
¹⁵ BJELOUSS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 632 (1912).

14. 1.3-Diphenylcyclobutan



10 g Phenylacetaldehyd + 5 g KOH, 30 g A Rohr 36 Stn. 190°. A: 2 g.¹

15. 9.10-Dimethyldihydroanthracen



1. Methylchloroform, Bzl, AlCl₃.²
2. 7—8 g Bzl, 1 g Aethylenchlorid(bromid), 0,75 g AlCl₃ (das etwas Wasser enthält) 70°. ³
3. 30 g α-Chloraethylbenzol, 20 g Bzl kochen + 30 g AlCl₃. A: gut.⁴
4. α.α-Diphenylaethan, AlCl₃.⁵
5. 450 g Bzl, 30 g AlCl₃ (oder Al + HgCl₂) 0° + 50 g Vinylbromid, schwach erwärmen.⁶

16. 4-Isopropylstilben (CH₃)₂CHC₆H₄CH:CHC₆H₅.

Cuminaldehyd, Phenylessigsäure + 1/3 T. Na-Acetat Rohr 15 Stn. 250°, oder ohne Acetat 24 Stn. 300°. A: mäßig.⁷

4'-Nitroderivat: Cuminol, p-Nitrophenylessigsäure Rohr 8 Stn. 210°. ⁷

17. 3.4.4'-Trimethylstilben (CH₃)₂C₆H₃CH:CHC₆H₄CH₃.

3,5 g β-Chlor-α-p-tolylaethylalkohol + [1,65 g Mg, 12 g 1.2-Dimethyl-4-brombenzol, Ä; Ä abdest.] 1 St. 120°. Mit 40proz. H₂SO₄ 1/2 St. kochen. A: 3,2 g.⁸

18. α.δ-Diphenyl-α-hexylen C₆H₅CH(C₂H₅)CHCH:CHC₆H₅.

Cinnamylbromid (besser als Chlorid), akt. Mg, Ä kochen. A: sehr gut.⁹

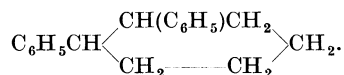
19. 2.4.2'.4'-Tetramethylstilben (CH₃)₂C₆H₃CH:CHC₆H₃(CH₃)₂.

2,43 g Mg, 19 g 1.3-Dimethyl-4-brombenzol, Ä bei 120° konz. + 10 g Chloracetal 115°. Nach Festwerden noch 1/2 St. erhitzen. Mit 40proz. H₂SO₄ kochen. A: 4,1 g.⁸

20. δ-Methyl-α.α-diphenyl-α-amylen (C₆H₅)₂C:CHCH₂CH(CH₃)₂.

50 g Benzophenon, 62 g Isoamylbromid, 20 g Na, 250 ccm Ä. A: 11%.¹⁰

21. 1.2-Diphenylcyclohexan



50 g 1.2-Dichlorcyclohexan auf 100 g Benzol, 10 g AlCl₃ 10—20° tropfen. A: gut.¹¹

¹ STOERMER, BIESENBACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 1966 (1905).

² KUNTZE, FECHNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 475 (1903).

³ ANSCHÜTZ: Liebigs Ann. **235**, 305 (1886).

⁴ SCHRAMM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 1707 (1893).

⁵ RADZIEWANOWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 3238 (1894).

⁶ BÖESEKEN, BASTET: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **32**, 189 (1913).

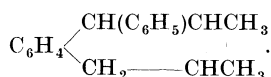
⁷ WALTHER, WETZLICH: Journ. prakt. Chem. (2), **61**, 177 (1900).

⁸ SPÄTH: Monatsh. Chem. **35**, 471 (1914).

⁹ BRAUN, KÖHLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 83 (1918).

¹⁰ SCHORIGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2714 (1908).

¹¹ KURSSANOW: Liebigs Ann. **318**, 316 (1901).

22. *Methronol*

10 g α -Methylzimtsäure, 60 ccm Wasser, 40 ccm H_2SO_4 20 Stn. kochen.¹

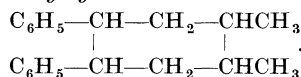
23. *2.6.9.10-Tetramethyldihydroanthracen* CH_3 .

30 g Aethylidenchlorid (besser als -bromid), 180 g Toluol, 20 g AlCl_3 12 Stn. stehen.²

24. *Diisopropylstilben* $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

1. Cuminol in saurer Lösung el.³

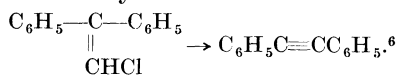
2. Cuminaldazin 281—360°. A: 30%.⁴

25. *1.2-Dimethyl-4.5-diphenylcyclohexan*

2 g β . γ -Diphenyl- α . δ -diacetylbutan, 100 ccm A + 40 g Zinkstaub + 50 ccm 80proz.A, kalt mit HCl gesätt., 24 Stn. kochen, wiederholt + 5 g Zn, 25 ccm alk. HCl. A: 1,5 g.⁵

XII. Tolane.

Durch *Umlagerung* von Diphenylchloraethylenen entstehen Tolane, aus substituierten Diphenylchloraethylenen Tolanderivate:



Tolan: β -Chlor- α . α -diphenylaethylen, alk. Na-Aethylat. Oder in flüssigem NH_3 mit KNH_2 (1).

4.4'-Dimethyltolan: analog (1).

2.2' (4.4')-Dinitrotolan: o(p)-Nitrobenzalchlorid(bromid, jodid), alk. Na-Aethylat oder alk. KOH (1).

XIII. Diphenylpolyene und -polyine.

α . δ -Diphenyl- α . γ -butadien: ω -Bromstyrol, Mg oder Phenylacetylen, Zn-Cu: Zimtaldehyd, phenylessigsäures Na, Acetanhydrid. Oder Benzaldehyd, β -propionsäures Na, Acetanhydrid (7).

α . β -Diphenyl- δ -methyl- $\Delta^{\alpha\gamma}$ -butadien: Phenylzimtaldehyd, Benzol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä² (7a).

β . ε -Diphenyl- β . δ -hexadien: β -Brom- α -methylstyrol, Mg, Ä (17).

α . ζ -Diphenyl- α . ε -hexadien: Cinnamylchlorid, Mg, Ä (18).

γ . ε -Diphenyl- β . δ -heptadien: α -(α -Aethoxybenzal)acetophenon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (21).

1.12-Diphenyldodecahexaen: 236 mg 11-Phenylundecapentaenal, 2 ccm Anisol in (24 mg Mg, 124 g Benzylchlorid, 2 ccm Ä, wenig Jod) tropfen. $\frac{1}{2}$ St. 140°. A: 3 mg.⁷

¹ ERDMANN: Liebigs Ann. **227**, 249 (1885). ² Siehe Note 3 auf S. 481.

³ LAW: Journ. chem. Soc. London **91**, 760 (1907).

⁴ PASCAL, NORMAND: Bull. Soc. chim. France (4), **9**, 1036 (1911).

⁵ HARRIES, ESCHENBACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 2123 (1896).

⁶ FRITSCH: Liebigs Ann. **279**, 322 (1894). — BUTTENBERG: Liebigs Ann. **279**, 327 (1894). — WIECHELL: Liebigs Ann. **279**, 337 (1894).

⁷ KUHN, WALLENFELS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1331 (1937).

Phenylstyrylacetylen: Phenylacetylen-Cu, Eg, Luft (24).

1.6-Diphenylhexatrien: phenylisocrotonsaures Na, Zimtaldehyd, Acetanhydrid oder besser Cinnamalchlorid, Zinkstaub (18a).

β -*Methyl- α - ζ -diphenyl- α . γ . ε -hexatrien*: Cinnamalaceton, BenzylMgCl, Ä^1 (36).

β -*Methyl- γ - ζ -diphenyl- α . γ . ε -hexatrien*: α -Phenyleinnamalessigester, CH_3MgJ , Ä (37).

Diphenyldiacetylen: Phenylacetylen-Cu mit alk. NH_3 und Sauerstoff oder mit Lauge und Ferricyankalium. Oder PhenylacetylenMgBr, Ä mit Sauerstoff oder Nitrobenzol. Phenylpropioislaures Cu, Pyridin (43).²

2-Nitroderivat: 2-Nitrophenylacetylen- und Phenylacetylen-Cu, KOH, Ferricyankalium (43).

2.2'-Dinitroderivat: Nitrophenylacetylen-Cu, KOH, Ferricyankalium. Analog *3.3'-Dinitroderivat* (43).

Di-p-tolylbutadiin: p-Tolylacetylen-Cu, alkal. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (46).

Synthese von Diphenylpolyenen nach der Bleioxydmethode.³

Ähnlich, wie sich Bleioxyd und andere Bleiverbindungen für die Kondensation von Formaldehyd zu Biosen und Tetrosen bewähren,⁴ ist PbO für die Kondensationen mit Zimtaldehyd von großem Vorteil,⁵ namentlich wegen seiner Löslichkeit in dem Reaktionsgemisch.

1.4-Diphenylbutadien: Phenyllessigsäure, Zimtaldehyd, Acetanhydrid, PbO (7).

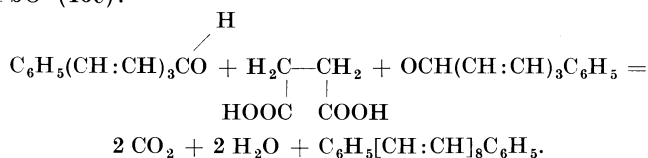
1.8-Diphenyloctatetraen: Bernsteinsäure, Zimtaldehyd, Acetanhydrid, PbO (46a).⁶

Diphenyldecapentaen: Dihydromuconsäure, Zimtaldehyd, Acetanhydrid, PbO (46b).

Diphenyldodecahexaen: Bernsteinsäure, m-Phenylpentadienal, Acetanhydrid, PbO (46c).

Diphenyltetradecaheptaen: Dihydromuconsäure, Acetanhydrid, Phenpentadienal, PbO (46d).⁷

Diphenylhexadecaoctaen: Dihydromuconsäure, Phenylheptatrienal, Acetanhydrid, PbO (46e):



1-Phenyl-4-(α -Naphthyl)butadien: 6,6 g Zimtaldehyd, 9,3 g α -Naphthyllessigsäure, 8 ccm Acetanhydrid, 5,5 g PbO 2 Stn. 200°. A: 3,8 g.⁷

¹ Mit CH_3J gelingt die Reaktion *nicht*. BURTON: Journ. chem. Soc. London 1932, 748.

² *Diphenyldiacetylen* aus Phenylacetylen-Kupfer, CuCl_2 , Wasser, 3 Stn. Wb. A: 88%. STRAUS, KOLLEK: Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1680 (1926).

³ KUHN, WINTERSTEIN: Helv. chim. Acta 11, 87 (1928).

⁴ LOEWE: Diss. München (1923). — SCHÖNBACH: Diss. München (1924). — LAMPE: Diss. München (1926).

⁵ BaO und Bi_2O_3 wirken auch, aber sehr viel schwächer, aber immerhin besser als Na-Salz.

⁶ A: 33%. Mit bernsteinsaurem Na A: höchstens 2%. BATT: Diss. Straßburg (1901).

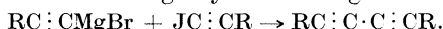
⁷ Kein Überschuß an Aldehyd.

⁸ FRIEDMANN, HEYNINGEN: Journ. prakt. Chem. (2) 146, 163 (1936).

Verbindungen mit mehreren Acetylenbindungen.

Phenyltriacetylen: $\text{HC}:\text{CC}:\text{CJ} + \text{BrMgC}:\text{CC}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{HC}:\text{CC}:\text{C}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.¹

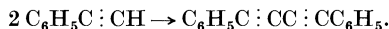
Disubstituierte Diacetylene erhält man, wenn man 0,5 Mol Jod auf 1 Mol $\text{R}\cdot\text{C}:\text{CMgBr}$, Ä in der Hitze einwirken läßt. Das primär entstandene 1-Jodacetylen reagiert mit weiterer Magnesiumverbindung:



Die Ausbeuten sind vorzüglich.¹

$\text{R}\cdot\text{C}:\text{CMgBr}$, Ä reagiert mit CuBr_2 , CuCl_2 , FeCl_3 vorwiegend unter Bildung von $\text{R}\cdot\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{CR}$. Daneben entsteht etwas $\text{R}\cdot\text{C}:\text{CBr}$.

Diphenyldiacetylen:



75 g CuCl_2 , 120 g NH_4Cl , 2 ccm HCl 1,19 in 320 ccm Wasser im CO_2 -Strom kochen. 15 g Phenylacetylen eintropfen, 5—6 Stn. kochen. A: 51,8%.² Oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{CMgBr}$, Ä, CuBr_2 . Analog *Dibutyldiacetylen* aus Butylacetylen.³

XIV. Naphthalingruppe.

Phenyl-naphthaline können ganz analog dem Diphenyl dargestellt werden. Man kann dabei vom Naphthalin und dessen Derivaten oder vom Benzol und dessen Abkömmlingen ausgehen.

Pyrochemische Synthesen.

β-Phenyl-naphthalin: Naphthalin, Brombenzol auf glühenden Natronkalk. Oder beim Leiten durch ein mit Bimsstein gefülltes glühendes Rohr (26).⁴

Aus Benzoldiazoniumsalzen.

α-Phenyl-naphthalin: Festes Benzoldiazoniumchlorid, Naphthalin, AlCl_3 . Daneben etwas *β-Phenyl-naphthalin* (25, 26).⁵

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

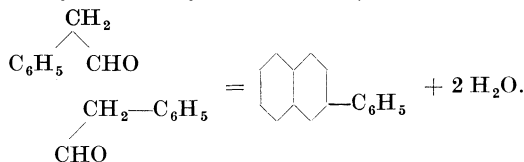
α-Phenyl-naphthalin: Chlor(Brom)naphthalin,⁶ Benzol, AlCl_3 (25).

Methode von WURTZ, FITTIG.

β-Phenyl-naphthalin: *β*-Chlornaphthalin, Chlor(Brom)benzol, Na^7 (26).

Synthesen mit Phenylacetaldehyd.

Zwei Moleküle Phenylacetaldehyd werden zu *β-Phenyl-naphthalin* verkettet:



¹ GRIGNARD, TSCHÉONFAKI: Compt. rend. Acad. Sciences 188, 357 (1929). — GRIGNARD, PERRICHON: Ann. Chim. (10), 5, 5 (1926). Dargestellt wurden: *Di(as-m-xyl)diacetylen*, *Di-α-naphthyldiacetylen*, *Dihexin*, *Diheptin*, *Diphenyldiacetylen*, *Dibenzylidiacetylen*, *Diphenyläthyldiacetylen*.

² SALKIND, FUNDYLER: Russ. Journ. allg. Chem. 6, 530 (1936).

³ DANEHY, NIEUWLAND: Journ. Amer. chem. Soc. 58, 1609 (1936).

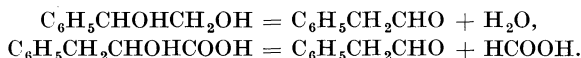
⁴ SMITH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 12, 1397, 2049 (1879); 24 R, 722 (1891).

⁵ Siehe auch KÜHLING: Ber. Dtsch. chem. Ges. 29, 168 (1896).

⁶ Die Ausbeuten mit *Chlornaphthalin* sind viel besser als mit *Bromnaphthalin*.

⁷ Hier bewährt sich *Essigester* als wirksamer Katalysator.

An Stelle des Aldehyds können auch Phenylglykol oder Phenylmilchsäure treten, die durch verdünnte Schwefelsäure in Phenylacetaldehyd umgewandelt werden:



β-Phenyl-naphthalin: α -Oxy- β -phenylpropionsäure, Phenylglykol oder Phenylacetaldehyd,¹ verd. H_2SO_4 (Eg) (26).

Durch Umlagerung.

β-Phenyl-naphthalin: aus α -Phenyl-naphthalin mit *Silicagel*, *Co-* oder *Cu-Silicat* bei 350° (26).

Weitere Synthesen.

α-Phenyl-naphthalin, *2.3.4-Tribromderivat*: Diphenyldiacetylen, Brom-Eg (25).

β-Phenyl-naphthalin: ω -Phenoxystyrol oder α,γ -Dioxy- β,δ -diphenylvaleriansäure- γ -lacton mit HJ (26).

2-Methyl-7-p-tolyl-naphthalin: $4^2.4^2$ -Dichlor-1-methyl-4-äthylbenzol oder 4^2 -Chlor(Brom)-1-methyl-4-vinylbenzol, Wasser 170 — 180° (34).

α-Benzhydryl-naphthalin: Diphenylbrommethan, α -NaphthylMgBr, Ä. Oder Benzhydrol, Naphthalin mit P_2O_5 oder H_2SO_4 . *Chlorderivat*: Benzophenonchlorid, Naphthalin, AlCl_3 ² (113).

Benzyl-naphthaline.

Die Darstellungsweisen entsprechen ganz jenen, die zu Diphenylmethanen führen.

Methode von ZINCKE.³

α-Benzyl-naphthalin: Benzylchlorid, Naphthalin, Zinkstaub oder ZnCl_2 (29).

Mit Phosphor-pentoxyd.

α-Benzyl-naphthalin: Benzylchlorid oder Äthylbenzyläther oder Benzylchlorid, Naphthalin, P_2O_5 (29).

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

Aus Naphthalin und Benzylchlorid entstehen beide Isomere nebeneinander und zwar bei niedriger Temperatur und mit wenig AlCl_3 hauptsächlich *α-Benzyl-naphthalin*, bei höherer Temperatur *β-Benzyl-naphthalin* (29, 30).

2-Methyl-7-p-tolyl-naphthalin: $4^2.4^2$ -Dichlor-1-methyl-4-äthylbenzol oder 4^2 -Chlor(Brom)-1-methyl-4-vinylbenzol, Wasser, 170 — 180° (34).

XV. Verbindungen, die drei Benzolkerne enthalten.

Diphenylbenzole (Terphenyle).

Pyrochemische Synthesen.⁴

1.3-Diphenylbenzol: Benzol durch ein glühendes Rohr (45).

1.4-Diphenylbenzol: ebenso (47).

¹ Oder mit HCl im Rohr.

² Mit FeCl_3 schlechter.

³ FROTÉ: Compt. rend. Acad. Sciences **76**, 639 (1873).

⁴ SCHULTZ: Liebigs Ann. **174**, 230 (1874). — CARNELLY: Journ. chem. Soc. London **37**, 712 (1880). — SCHMIDT, SCHULTZ: Liebigs Ann. **203**, 124 (1880). — OLGIATI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 3385 (1894).

Aus Diazoniumsalzen.

1.3-Diphenylbenzol: Benzoldiazoniumchlorid, Diphenyl, AlCl_3 (45).

1.4-Diphenylbenzol: ebenso. Oder p-Diphenyldiazoniumsulfat, Benzol, Ameisensäure, Cu. 4-Chlorderivat: Diphenyl-bis-diazoniumchlorid-4.4', Benzol, AlCl_3 (47).

Methode von WURTZ, FITTIG.

1.3-Diphenylbenzol: m-Dichlorbenzol, Chlorbenzol, Na^1 (45).

1.4-Diphenylbenzol: 1.4-Dibrombenzol, Brombenzol, Na (47).

Aus Ketonen mit Na-Aethylat.

3.5-Diphenyltoluol: Acetophenon, alk. Na-Aethylat. 4-Chlorderivat: 4-Chloracetophenon, Na-Aethylat (53).

3.5-Di-p-tolytoluol: 4-Methylacetophenon, Na-Aethylat (70).

Weitere Synthesen.

1.4-Diphenylbenzol: Benzol, K bei 230—250°.

Zimtaldehyd, Eg, Zn-Cu (47).

Triphenylmethangruppe (Tritane).

Zur Synthese von Tritanen geht man entweder von einem Methanderivat aus, das drei durch Phenylgruppen ersetzbare Atome enthält, oder von einem Benzolhomologen mit einer substituierten Methylgruppe, die durch zwei Benzolreste substituiert werden kann, oder endlich von einem Diphenylmethanderivat, in dessen Methylengruppe ein Substituent gegen einen Benzolrest austauschbar ist.

Homologe Tritane können auch durch Alkylierung erhalten werden.

Synthesen der ersten Gruppe.

Triphenylmethan: Benzol, $\text{CCl}_4 + \text{AlCl}_3$ oder Al; Benzol, CHCl_3 , FeCl_3 . Benzol, Chlorpikrin oder Pentachloraethan, Bzl, AlCl_3 .

Chlorbenzol, CCl_4 , Na. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä und CHCl_3 (52).²

α -Chlortritan: Benzol, CCl_4 oder CHCl_3 mit AlCl_3 (52).³

2.4.4'-Trichlortritan: Chlorbenzol, CCl_4 , AlCl_3 ; daneben 4.4.4'-Trichlortritan (52).

4.4.4'-Tribromtritylchlorid: Brombenzol, CCl_4 , AlCl_3 ; daneben 2.4.4'-Tribromtritylchlorid (52).

ω -Nitrotritan: Benzol, Chlorpikrin, Al, HgCl_2 (52).

Tri-p-tolylmethan, α -Chlorderivat: Toluol, CCl_4 , AlCl_3 ³ (72).

Synthesen der zweiten Gruppe.

Triphenylmethan: Benzalchlorid, Benzol, AlCl_3 ; Benzalchlorid, Quecksilberdiphenyl; Benzalchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.

Benzotrichlorid, Benzol, AlCl_3 ; Benzaldehyd, Benzol, ZnCl_2 oder AlCl_3 .⁴

2.5-Dichlortritan: Dichlorbenzaldehyd, Benzol, H_2SO_4 ; 2-Nitrotritan: Nitro-

¹ Mit Essigester als Katalysator.

² Mit CHBr_3 oder CHJ_3 ist die Ausbeute viel schlechter.

³ Mit FeCl_3 schlechtere Ausbeute.

⁴ $\text{RCHO} \rightarrow \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{RCH} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{RCH} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array} \rightarrow \text{R} \cdot \text{CHR}_2$

benzaldehyd, Benzol, AlCl_3 ; *3-Nitrotritan*: m-Nitrobenzaldehyd, Benzol, H_2SO_4 ; analog *4-Nitrotritan*: p-Nitrobenzaldehyd, Benzaldehyd, H_2SO_4 (52).

4.4'-Dimethyltritan: Benzaldehyd, Toluol, H_2SO_4 (69).

Synthesen der dritten Gruppe.

Triphenylmethan: Benzol, Benzhydrol, AlCl_3 ;¹ Benzol, Aethylbenzhydriyl-aether, P_2O_5 ; Benzol, α,α' -Dibromdibenzyl, AlCl_3 .

α -*Chlortritan*: Benzol, Benzophenonchlorid, AlCl_3 ; *4- α -Dichlortritan*: Chlorbenzol, Benzophenonchlorid, AlCl_3 . Analog *4-Brom- α -chlortritan*; *4.4'-Dibromtritan*: 4.4'-Dibrombenzhydrol, Benzol, AlCl_3 ; *4-Jodtritylchlorid*: Jodbenzol, Benzophenonchlorid, AlCl_3 ;² *4-Nitrotritylchlorid*: Benzol, α,α -Dichlor-4-nitrodiphenylmethan, AlCl_3 (52).

4-Methyltritan: Toluol, Benzhydrol mit P_2O_5 oder SnCl_4 ; Benzol, Phenyl-p-tolylcarbinol, P_2O_5 ; p-TolylMgBr, Ä, Diphenylbrommethan; α -*Chlorderivat*: Toluol, α,α -Dichlorditan, FeCl_3 (59).

2.4-Dimethyltritan: m-Xylol, Benzhydrol, P_2O_5 (66).

2.5-Dimethyltritan: p-Xylol, Benzhydrol, P_2O_5 (67).

3.4-Dimethyltritan: o-Xylol, Benzhydrol, P_2O_5 (68).

2.5.2'.5'-Tetramethyltritan: p-Xylol, Phenyl(-2.5-dimethylphenyl)carbinol, P_2O_5 oder Benzol, Bis(-2.5-dimethylphenylcarbinol), P_2O_5 (75).

Synthesen durch Alkylierung.

α,α,α -*Triphenylaethan*: Tritylchlormethan, CH_3MgBr , Ä;³ Trityl-Na, CH_3J ; Triphenylbrommethan, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ (58).

α -*Aethyltritan*: α -Chlortritan, Zinkaethyl; Tritan-K, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$; α -Chlortritan, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (71).

α -*Propyltritan*: α -Chlortritan, PropylMgBr, Ä (73).

α -*Isopropyltritan*: α -Chlortritan, IsopropylMgBr, Ä (74).

α -*tert. Butyltritan*: Triphenylbrommethan, tert. ButylMgCl, Ä (77).

Synthesen durch Umlagerung.

Triphenyl-1.1.2-propen-1: Triphenyl-2.2.3-propanol-3 oder Methyl-1-triphenyl-1.2.2-aethanol-1, H_2SO_4 destillieren (258).

XVI. Verbindungen, welche Benzolkerne sowohl durch aliphatische Ketten als auch durch cyclische Komplexe verbunden enthalten.

Zur Gewinnung dieser Verbindungen dienen dieselben Reaktionen, wie für die Darstellung von Diphenylmethanen.

4-Phenyltritan: Diphenyl, Benzylchlorid, Zinkstaub (54).

α,α,β -*Triphenylaethan*: Benzol, α,β -Dichloraethylen, Al, HgCl_2 ; β -*Chlorderivat*: Benzol, Chloral, AlCl_3 (56).

1.2-Dibenzylbenzol:⁴ Benzol, Benzylchlorid, Zink; Benzol, Methylal, $\text{Eg-H}_2\text{SO}_4$; Benzylchlorid, Ditan, AlCl_3 ; Benzol, Benzylalkohol (oder Aethylbenzyl-aether, AlCl_3 (60).

¹ Überschuß an AlCl_3 ist zu vermeiden, weil leicht Benzol abgespalten wird.

² Mit CH_3J ist die Ausbeute schlechter.

³ Siehe Note 3 auf S. 486.

⁴ Auch nach der Methode von FÖLDI (S. 449). A: 20%. Daneben etwas p-Verbindung.

1.3-Dibenzylbenzol: Benzol, sym. Dibromdimethyläther, $AlBr_3$; Benzol, Benzylchlorid (oder Äthylbenzyläther), $AlCl_3$ oder $SnCl_4$ (61).

1.4-Dibenzylbenzol: Benzol, Benzylchlorid, Zink; Benzol, Formalin (oder Methylal), H_2SO_4 ; Benzylchlorid, Titan, $AlCl_3$; Benzol, sym. Dibromdimethyläther, $AlBr_3$; Benzol, Benzylalkohol (oder Äthylbenzyläther) mit $AlCl_3$ oder $SnCl_4$ (62).

Dibenzylmesitylen: Benzylmesitylen, Benzylchlorid, $AlCl_3$ (76).

p-Dimethyltriphenyldimethan: p-Xylylenbromid, Toluol, $ZnBr_2$ (62a).

$\alpha.\beta.\gamma$ -*Triphenylpropan*: Benzylchlorid (bromid, jodid), $CH_3(C_2H_5)MgCl$ (Br, J), Ä; Benzol, 1.2.3-Trichlor(brom)propan, $AlCl_3$; $\alpha.\gamma$ -*Dinitroderivat*: Benzaldehyd, Phenylnitromethan, aliph. Amin (63).

$\alpha.\alpha.\beta$ -*Triphenylpropan*: Diphenylindon, HJ, P (64).

$\alpha.\beta$ -*Triphenylpropan*: 1.1-Diphenyläthyl-K, Benzylchlorid oder Triphenyläthyl-K, CH_3J (65).

α -*Phenylstilben*: Benzophenon, Benzylmagnesiumchlorid, Ä; Benzaldehyd, Diphenylketen-Chinolin; Benzoessäurebenzylester, C_6H_5MgBr , Ä; β -*Chlorderivat*: Triphenylacetaldehyd, PCl_5 (79a).

Diphenylstyrylmethan: Cinnamalchlorid, C_6H_5MgBr , Ä (217).

1.3-Distyrylbenzol, *4.6-Dinitroderivat*: Dinitro-m-xylyl, Benzaldehyd, Piperidin; oder mit Amylalkohol kochen; analog *2.4.6-Trinitroderivat* (101).

$\alpha.\alpha.\delta$ -*Triphenyl- $\alpha.\gamma$ -butadien*: Diphenylketen-Chinolin, Zimtaldehyd (97).

γ -*Methyl- $\alpha.\zeta$ -diphenyl- β -benzyl- $\alpha.\gamma.\epsilon$ -hexatrien*: α -Cinnamalpropionsäureester, Benzylmagnesiumbromid, Ä (118).

1.1.3-Triphenyl-3-chlorpropen-2: C_6H_5MgBr , Ä, 1.3-Diphenyl-1.3-dichlorpropen-2.¹

1.1.5-Triphenyl-3-chlorpentadien-2.4: C_6H_5MgBr , Ä, 1.5-Diphenyl-1.3-dichlorpentadien-2.4.¹

1.1.3-Triphenylbuten-2: CH_3MgJ , Ä, Biphenylpropiofenon.²

1.1-Diphenyl-2-methyl-2-benzyläthylen: C_6H_5MgBr , Ä, Methylbenzylester.³

XVII. Verbindungen mit vier Benzolresten.

Triphenylbenzole.

Tetraphenyl: Benzol durch ein glühendes Rohr oder Diphenyl am glühenden Draht. Aus 4-Joddiphenyl⁴ mit *Cu*, $CuCl_2$ oder *Mg*; oder mit *Pd-CaCO_3*, *Hydrazin*, *methylalk.* KOH .⁵

Dichlor(brom)tetranitroderivat: 3.3'-Dinitrobenzidin in starker H_2SO_4 diazotieren, mit Cu-Bronze und HCl (HBr) zersetzen (122).

2.2-Diphenyldiphenyl: 2-Joddiphenyl, Cu-Bronze (122 a).

4.4'-Dinitroderivat: 5-Nitro-2-joddiphenyl, Cu-Pulver 215—225°.⁶

3.3-Diphenyldiphenyl: 3-Joddiphenyl, Cu-Bronze (122 a).

1.3.5-Triphenylbenzol: Acetophenon und einige andere, dem Acetophenon ähnlich gebaute Benzolderivate lassen sich zu sym. Triphenylbenzolen kondensieren, eine Reaktion, die der Mesitylenbildung vollkommen analog ist:

¹ STRAUS, EHRENSTEIN: Liebigs Ann. **442**, 104 (1925).

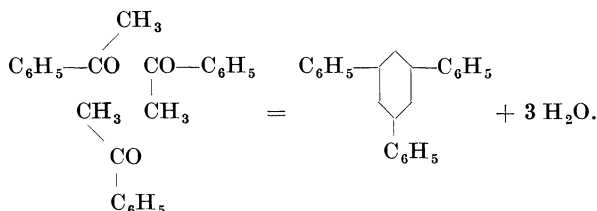
² ZIEGLER, SAUERMILCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1864 (1930).

³ BERGMANN, WEISS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1493 (1931).

⁴ Auch mit Bromdiphenyl, aber mit geringen Ausbeuten.

⁵ Spuren von Kupfer vergiften den Katalysator. Mit Pt oder Ni keine Reaktion. BUSCH, SCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2614 (1929).

⁶ SAKO: Bull. chem. Soc. Japan **10**, 593 (1935).



Acetophenon, HCl oder AlCl_3 ;¹ oder Acetophenon auf 350° , oder mit Jod $180\text{--}190^\circ$, oder mit CaH_2 kochen, oder mit H_2SO_4 und K-Pyrosulfat² 45° , oder mit Formamid, ZnCl_2 $170\text{--}180^\circ$; oder Dypnon destillieren.

Acetophenondiacetal, Acetylchlorid; Acetophenonanil oder Dypnonanil, HCl-Anilin 200° .

Phenylacetaldehyd, KOH; Phenylacetylen, Methyl(Aethyl)amin.

α -Chlorstyrol, HCl bei 40° unter Explosion.

α . β -Dijodzimtsäure, HCl. Anthranilsäure, Benzoylessigester 220° .

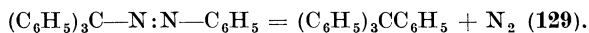
4.4'.4''-Trichlorderivat: 4-Chloracetophenon, alk. Na-Aethylat (123).

1.3.5-Tri-p-tolylbenzol: Methyl-p-tolylketon, HCl (133).

Tetraphenylmethane.

Tetraphenylmethan: Triphenylchlormethan oder Triphenylcarbinolaether, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, (129).

Triphenylmethanazobenzol im CO_2 -Strom mit Sand oder Cu-Bronze auf $100\text{--}110^\circ$:



Triphenyl(2.5-dimethylphenyl)methan: Triphenylmethylessigester, p-Xylol (134).

4.4'-Diphenylditan: Diphenyl mit Methylal, Eg- H_2SO_4 , oder mit Dichlormethan, AlCl_3 im Sonnenlicht (127).

4-Phenyltritan, α -Chlorderivat: Diphenyl, Benzophenonchlorid, AlCl_3 (128).

Tetraphenylaethane.

Nach der Methode von GRIGNARD.

α . α . β . β -Tetraphenylaethan: BenzhydrylMgCl, Ä, Dimethylsulfat; Benzaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, Pyridin, Mg. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, Ameisensäureester, Mg; oder Benzhydrol, CH_3MgJ , Ä, Essigester, Mg. Benzophenon, PropylMgCl, Ä (130).

α -Benzyltritan: Triphenylmethylchlorid, BenzylMgCl, Ä; Benzylchlorid, TriphenylmethylMgCl, Ä; 4-Chlorderivat: p-Chlortriphenylmethylchlorid, BenzylMgCl, Ä (131).

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

α . α . β . β -Tetraphenylaethan: Benzol, Chloral, AlCl_3 . Der Reaktionsverlauf ist abnormal, da die Entstehung eines gechlorten Tetraphenylaethans zu erwarten wäre.³ (Reduzierende Wirkung des AlCl_3 .) Benzol + Stilbendibromid, Tolandi-

¹ COURTOT, OUPÉROFF: Compt. rend. Acad. Sciences 191, 416 (1930).

² Mit K-Pyrosulfat und H_2SO_4 gelingt die Kondensation, wenn keine, oder negativierende Substituenten im aromatischen Kern vorhanden sind. BERNHAUER, MÜLLER, NEISER: Journ. prakt. Chem. (2) 145, 301 (1936).

³ Daß ein solches intermediär gebildet wird, geht daraus hervor, daß sich unter den Reaktionsprodukten auch *Tetraphenylaethylen* vorfindet. COMBES: Ann. Chim. (6), 12, 272 (1887). — BILTZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 26, 1952 (1893).

bromid¹ oder $\alpha.\beta.$ -Tribrom- α -phenylaethan, AlCl_3 ; mit $\alpha.\beta.$ -Dichloraethylen oder Trichloraethylen, Al, HgCl_2 (130).

α -Benzyltritan: Benzol, Methylchloroform, AlCl_3 bei 50 mm Druck (131).

β -Phenyl- β -tritylpropan: Benzol, Tetrachlorisobutan, AlCl_3 (136).

Verkettung zweier Diphenylmethangruppen.

$\alpha.\alpha.\beta.\beta.$ -Tetraphenylaethan: Diphenylbrommethan, Zink, Essigester.

Diphenylchlormethan,² Benzol, Na^3 kochen oder für sich destillieren.

Benzhydrol oder Dibenzhydrylaether 300°; Benzhydrol, Eg, Zink, HCl oder Eg, Zinn, HCl oder mit Kupfer erhitzen, ebenso aus Dibenzhydrylaether; oder Benzhydrol, ThO_2 , oder mit Bernsteinsäure destillieren.

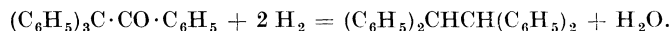
Benzophenonphenylhydrazon, Na; Benzophenon, Zinkstaub destillieren.

Dibenzhydryldisulfid, Cu; sym. Dibenzhydrylhydrazin, HgO (130).

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{COHC}_6\text{H}_5$ erhitzen oder mit KOH (130).



Retropinakolinumlagerung.



β -Benzpinakolin, HJ, P (130).

Weitere Synthesen.

$\alpha.\alpha.\beta.\beta.$ -Tetraphenylaethan: Benzoldiazoniumsulfat, Cuproacetylenid (130).

α -Benzyltritan: Benzylchlorid, K(Na)Tritan (131).

α -Nitroderivat: aci-Phenylnitromethan-Quecksilber, Tritylchlorid (131).

Tetrabenzylmethan: Tribenzylmethylbromid, BenzylMgCl, Ä (136a).

1.3-Tetraphenylpropan: Aus 1.3-Diphenylhydrinden mit HJ.⁴

Tetraphenylbutane.

1.2.2.4-Tetraphenylbutan: Diphenylbenzylaethylen-Li, Benzylchlorid (133a).

$\alpha.\beta.\gamma.\delta.$ -Tetraphenylbutan: Dibenzylsulfid erhitzen; Benzylchlorid, K-Oxalat 160—200° (135).

2.2.3.3-Tetraphenylbutan: 1.1-Diphenylaethyl-K, Tetramethylaethylenbromid (135a).

1.1.4.4-Tetraphenylbutan, 2.2.3.3-Tetrachlor(brom)derivat: Diphenyltrichlor(brom)ethan mit CuCl_2 und DEWARDALegierung kochen (134a).

Tetraphenylhexane.

$\beta.\beta.\varepsilon.\varepsilon.$ -Tetraphenylhexan: $\alpha.\delta.$ -Dinatrium- $\alpha.\alpha.\delta.\delta.$ -tetraphenylbutan, CH_3J (137).

3.3.4.4-Tetraphenylhexan: Diphenylpropyl-K, Tetramethylaethylenbromid (137a).

1.1.3.3-Tetraphenylcyclobutan: as. Diphenylaethylen, HCN, Bzl, AlCl_3 , HCl (222).⁵

¹ An Stelle des zu erwartenden Tetraphenylaethylens.

² Besser als Diphenylbrommethan.

³ Besser als Ag.

⁴ VORLÄNDER, WEINSTEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 1122 (1923).

⁵ Daneben entsteht $\alpha.\alpha.$ -Diphenylpropionsäurenitril.

XVIII. Ungesättigte Tetraphenylverbindungen.

Tetraphenylaethylen: Diphenylmethan, Benzophenonchlorid; Diphenylbrommethan 250—300°; Diphenyldichlormethan mit Silber oder Cu-Zn; Diphenyldibrommethan destillieren.

Diphenylmethan oder Benzhydrylaether, S; Thiobenzophenon, Cu; oder destillieren.

Benzophenon, Zinkstaub destillieren; Benzophenonbromid, *Quecksilber*.

Benzophenon, Diphenylketen-Chinolin; Diphenylbromessigsäure, Cu.

Benzpinakondiphenylaether 230°; Diphenylcarbinol, *ThO₂* 300°.

N-Diphenylmethylpyridiniumbromid erhitzen.

TriphenylmethylMgBr, Ä, Mg, Benzophenon; Benzophenon oder β -Benzpinakolin, Zn, HCl.

$\alpha.\beta.\beta.\beta$ -Tetraphenylaethylalkohol, Acetanhydrid, Acetylchlorid; oder mit Jod, Eg kochen (*Retropinakolinumlagerung*).¹

Fluorenketon, Zinkstaub unter *Ringsprengung* (141).

Triphenyl-p-tolylaethylen: Methylbenzophenon, Diphenylketen-Chinolin (143).

$\alpha.\alpha.\gamma.\gamma$ -Tetraphenyl- α -butylen: as. Diphenylaethylen, Jod; Diphenylketen, Trioxymethylen (145).

Tetra-p-tolylaethylen: Di-p-tolyldiazomethan, stehen (146).

1.1.2.3-Tetraphenylpropen-1: 1.1.2-Triphenylbrompropen, C₆H₅MgBr, Ä (146a).

1.1.3.3-Tetraphenylpropen: C₆H₅MgBr, Ä, 1.1.3-Triphenyl-3-chlorpropen-1 (146b).

Tetraphenylallen: diphenylessigsäures Ba im Vakuum destillieren (152).

$\alpha.\alpha.\beta.\delta$ -Tetraphenyl- $\alpha.\gamma$ -butadien: Diphenylketen-Chinolin, Benzalacetophenon (155).

Tetraphenylpropin: C₆H₅C:CMgBr, Ä + (C₆H₅)₃CCl → C₆H₅C:CC(C₆H₅)₃.¹

$\alpha.\alpha.\delta.\delta$ -Tetraphenyl- β -butin: AcetylendiMgBr, Ä und Diphenylchlormethan.²



$\beta.\beta.\beta$ -Trichlor- $\alpha.\alpha$ -diphenylaethan in alk. HCl el. reduzieren (156).

1.2-Diphenyl-1-benzhydrylaethylen: C₆H₅MgBr, Ä, 1.1.2-Triphenyl-2-brommethylaethylen (150a).

$\alpha.\iota$ -Diphenyl- ε -diphenylmethylen- $\alpha.\gamma.\zeta.\vartheta$ -nonatetraen: Dicinnamylidenaceton, Diphenylketen (168).

XIX. Verbindungen mit zwei Naphthalinkernen.

Dinaphthyle.

Pyrochemische Synthesen.³

$\alpha.\alpha$ -Dinaphthyl: Naphthalin am glühenden Draht (90).

$\beta.\beta$ -Dinaphthyl: ebenso; Hauptprodukt (91).

¹ WIELAND, KLOSS: Liebigs Ann. 470, 201 (1929).

² Analog *p*-Tritolylphenylpropin, 1.1.3-Triphenylpropin. WIELAND, KLOSS: Liebigs Ann. 470, 211 (1929).

³ Siehe dazu auch SMITH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 4, 888 (1871); 7, 1023 (1874); 9, 467 (1876); 10, 1603 (1877); 12, 356, 674, 2131 (1879). — FERKO: Ber. Dtsch. chem. Ges. 20, 662 (1887). Leiten durch ein glühendes Rohr, auch unter Zusatz von Metallchloriden, wie Zinn- und Antimonchlorid, wodurch die Ausbeute verbessert werden soll.

Methode von WURTZ, FITTIG bzw. ULLMANN.

α,α -Dinaphthyl: α -Chlornaphthalin, Lithium, α -Bromnaphthalin, Natrium, Kupfer oder Magnesium, α -Jodnaphthalin, Kupfer;¹ 5.5'-Dinitroderivat: 5-Jod-1-nitronaphthalin, Cu; 8.8'-Dinitroderivat: 1-Jod-8-nitronaphthalin, Cu-Bronze, Nitrobenzol; 2.4.2'.4'-Tetranitroderivat: 4-Chlor-1.3-dinitronaphthalin, Cu; 4.4'-Dijod-2.3'-dinitro-1.1'-dinaphthyl: 1.4-Dijod-2-nitronaphthalin, Cu, Nitrobenzol (90).

β,β -Dinaphthyl: β -Chlornaphthalin,² Na; Katalysator Essigester;³ oder β -Jodnaphthalin, Cu; 1.1-Dinitroderivat: 2-Jod-1-nitronaphthalin, Cu in Nitrobenzol; 4.4'-Dinitroderivat: 3-Jod-1-nitronaphthalin, Cu in Nitrobenzol (91).⁴

1.1'-Dimethyl-2.2'-dinaphthyl: 2-Jod-1-methylnaphthalin, Cu (105).

Dinaphthylsulfosäuren.

Keine Dinaphthylbildung zeigen 1.4-, 1.5-, 2.6-Jod- und 1.2-Bromnaphthalinsulfosäure.

1.1'-Dinaphthyl-2.2'-disulfosäure: 1.2-Jodnaphthalinsulfonat, Cu-Pulver (90).

Na-1.1'-Dinaphthyl-8.8'-disulfonat: Na-1.8-Jodnaphthalinsulfonat in wäss. Lösung, Cu-Pulver, etwas $CuSO_4$ kochen (90).

K-2.2'-Dinaphthyl-1.1'-disulfonat: K-2.1-Jod(Brom)naphthalinsulfat, Cu, $CuSO_4$. Oder die Diazoverbindung aus Na-2-Naphthylamin-1-sulfonat in Tetraaminocuprosulfatlösung, $NH_2OH \cdot HCl$, KOH, Wasser (91)

Methode von GRIGNARD.

α,α -Dinaphthyl: α -NaphthalinMgBr, Ä mit $CrCl_3$ oder $CuCl_2$ (90).

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

β,β -Dinaphthyl: Naphthalin oder α -Bromnaphthalin, $AlCl_3$; in geschmolzenes Naphthalin, $AlCl_3$ mit CH_3Cl , Methylenchlorid oder Ni-Carbonyl.

α,α -Dinaphthyl, $AlCl_3$ (durch Umlagerung) (91).

Weitere Synthesen.

α,α -Dinaphthyl: Naphthalin, MnO_2 , H_2SO_4 .

4.4'-Dijodderivat: basisch schwefelsaures Jodosonaphthalin, Eg oder Jodosonaphthalin, P_2O_5 (90).

8.8'-Dinitroderivat: 8-Nitro-1-naphthalindiazoniumsulfat, CuOH (90). Siehe auch (91).

β,β -Dinaphthyl: Al- α -Naphtholat destillieren. K_2 -Naphthalindisulfonat Kalisch in Fe-Tiegel⁵ (91).

Dinaphthylmethane.

Di- α -naphthylmethan: Naphthalin, Methylal, $CHCl_3$, H_2SO_4 ; Naphthalin, Essigsäurechlormethylester, $ZnCl_2$ (94).

Di- β -naphthylmethan: Naphthalin, as. Dichloraethan, $AlCl_3$ (95).

Dinaphthylaethane.

α,β -Di(naphthyl-1-)aethan: α -Thionaphthoesäureamid, Zinkstaub, HCl

¹ Siehe auch BRASS, PATZELT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 70, 1349 (1937).

² Jodnaphthalin gibt keine Reaktion. ³ Ohne Essigester schlechte Ausbeute.

⁴ 2-Jod-3-nitronaphthalin gibt nur β -Nitronaphthalin. HODGSON, ELLIOT: Journ. chem. Soc. London 123 (1937).

⁵ Im Ni-Tiegel entsteht 1.1'-Dioxy-2.2'-dinaphthyl. CUMMING, MUSO: Journ. Roy. techn. Coll. 4, 61 (1937).

(Nebenprodukt).¹ α -Methylnaphthalin, S; 1-Brommethylnaphthalin, Mg, Ä auf Acetaldehyd. α -Naphthyl-1- β (3.4-dihydronaphthyl-1-)aethan, P₂O₅ destillieren.

4.4'-Dinitroderivat: 4-Nitromethylnaphthalin, Oxalsäureester, Na-Aethylat (98).

α . β -Di(naphthyl-2)aethan: 3-Brommethylnaphthalin, Mg, Ä auf Acetaldehyd, β -Methylnaphthalin, S (100).

1.1-Dinaphthyl-2.2'-aethan, Dinitroderivat: Nitromethylnaphthalin, Oxal-ester, K-Aethylat (104).¹

α . α -Di(naphthyl-1-)aethan, β . β . β -Trichlorderivat: Naphthalin, Chloralhydrat, Oleum (104).

Dihydronaphthylaethane.

α -Phenyl- β (3.4-dihydronaphthyl-1-)aethan: β -PhenylaethylMgBr, Ä, α -Tetra-
lon (80a).

α -(Naphthyl-1-) β (-3.4-dihydronaphthyl-1-)aethan: β -(Naphthyl-1-)aethylMgCl, Ä, α -Tetralon (81a).

XX. Ungesättigte Verbindungen mit zwei Naphthalinresten.

Di- α -naphthostilben: α -Naphthylnitromethan-Na, 10proz. NaOH.

α' -Methylnaphthalin, S (Nebenprodukt) (110).

Di- β -naphthostilben: β -Naphthylnitromethan-Na, 10proz. NaOH.

β -Methylnaphthalin, S; β -Thionaphthoesäureamid, Zinkstaub, HCl (111).

α . α -Di(naphthyl-1-)aethylen, β . β -Dichlor(brom)derivat: Naphthalin, Chloral (Bromal), AlCl₃ (112).

Di- α -naphthylacetylen: α -Naphthylacetylen-Cu, alk. NH₃, Luft; besser mit Ferricyankalium, Sodalösung (147).

XXI. Verbindungen mit vier Naphthalinkernen.

Tetranaphthylaethane.

α . α . β . β -Tetra(naphthyl-1-)aethan: Di- α -naphthylchlormethan, mol. Ag oder α -NaphthalinMgBr, Ä, Di- α -naphthylchlormethan oder DinaphthylmethylMgCl, Ä, CO₂, oder Di- α -naphthylcarbinol, Zink, Eg-HCl (181).

α . α . β . β -Tetra(naphthyl-2-)aethan: Di- β -naphthylmethylMgCl, Ä, CO₂ (182).

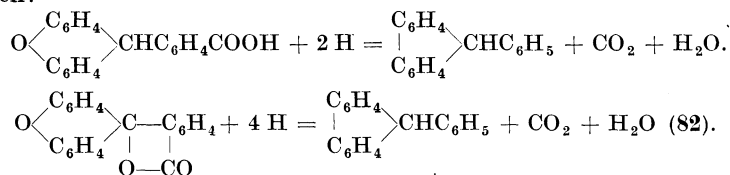
Tetra- α -naphthylaethylen.

Di- α -naphthylcarbinol, Phosphorsäure 175° (184).

XXII. Fluorengruppe.

9-Phenylfluoren: benzoesaures Ca oder Ba destillieren; Benzol und 9-Chlorfluoren, AlCl₃ oder mit 9-Oxyfluoren, P₂O₅; Triphenylmethan-K oder Triphenylchlormethan, POCl₃ destillieren; oder Triphenylcarbinol, Phosphorsäure destillieren.

Fluoran oder Hydrofluoransäure mit Natronkalk, Zinkstaub oder mit Baryt destillieren:



¹ Daneben auch etwas α . β -Di(naphthyl-2-)aethan.

9-Tolylfluoren: 9-Oxyfluoren, Toluol, P_2O_5 (85).

2-Benzylfluoren: Fluoren, Benzylchlorid, Zinkstaub (86).

α,β -Diphenyl- α,β -bis-diphenylenaethan: 9-Chlor-9-phenylfluoren mit Ag oder Cu. 9-Phenylfluoren, 9-Chlor-9-phenylfluoren im *Sonnenlicht* oder Triphenyl, Benzol im diffusen Tageslicht (87).

9-Benzalfluoren: Fluoren, Na, Benzaldehyd (89).

9-(2-Methylbenzal)fluoren: Fluoren, Na, o-Methylbenzaldehyd; analog

9-(4-Methylbenzal)fluoren (93).

9-o-Xylylenfluoren: Fluoren, o-Xylylendibromid, KOH (96).

9-Phenyl-1.2-benzofluoren: Naphthalin, Benzophenonchlorid, $AlCl_3$. Daneben

9-Phenyl-3.4-benzofluoren (106a).

α,α -Dinaphthofluoren: Di- α -naphthylcarbinol mit Bernsteinsäureanhydrid oder Phosphorsäure 170—190°; oder mit Zn, HCl kochen (107).

β,β -Dinaphthofluoren: Di- β -naphthylcarbinol mit wasserabspaltenden Mitteln (108).

Cinnamalfluoren: Fluoren, Zimtaldehyd, Na-Aethylat (109).¹

9-p-Xenylfluoren: Diphenyl, Dichlorfluoren, $AlCl_3$ ² (138).

9-Phenyl-9-benzylfluoren: 9-Phenylfluoren, Benzylchlorid, KOH oder 9-Chlor-9-phenylfluoren, BenzylMgCl, Ä (142).

Dibenzylidiphenylenmethan: Fluoren-K, Benzylchlorid (144).

9-Diphenylmethylenfluoren: Diphenyldichlormethan, Fluoren 320°; Diphenylmethan, Fluoren, S 240°; Fluorenon, Diphenylketenchinolin; Fluorenyl-9-MgBr, Ä, Benzophenon (150).

Dibiphenylenaethan: Fluoren mit PbO oder S erhitzen; Fluoren-K, Benzylchlorid; 9-Chlorfluoren, Zink; Fluorenon, Fluoren, Na-Acetat 340° (151).

Dibiphenylenaethen: Fluoren mit PbO, S, Br oder Cl stark erhitzen; Dichlorfluoren mit Cu oder Ag;³ oder mit alk. K_2S ; 9-Bromfluoren, methylalk. KOH; Fluorenonoxim, Sn, HCl; Fluorenon, Acetylchlorid, Zinkstaub; Diphenylen-diazomethan zersetzen; *2.7.2'.7'-Tetrachlorderivat*: 2.7.9.9-Tetrachlorfluoren, Cu (158).

α,β -Difluorenylidenaethan: Fluoren, Aether, Kaliumaethylat, Sauerstoff; oder mit Na-Aethylat, PbO₂ (oder Acetaldehyd), Pyridin (164).

β -Naphthylidinaphthofluoren: Tri- β -naphthylchlormethan erhitzen (171).

1-Biphenylen-6-phenylhexatrien: Fluoren-Na, Phenylpentadienal (89a).

1-Biphenylen-8-phenyloctatetraen: Fluoren-Na, Phenylheptatrienal (89b).

ω,ω' -Difluorenyliden-p-xylol: Terephthalaldehyd, Fluoren, Na (172).

Bis-chrysofluorenyl: Chrysofluorenylbromid; NaJ, Aceton (173a).

¹ Die PbO-Methode versagt hier vollkommen. Durch Erhitzen von Fluorenon-azin über den Schmelzpunkt werden geringe Mengen erhalten. KUHN, WINTERSTEIN: Helv. chim. Acta 11, 119 (1928).

² Das $AlCl_3$ soll etwas verwittert sein.

³ Essigester als Katalysator.

Fluorenyldi- α -naphthofluoren: Di- α -naphthofluoren, Aceton, K-Methylat, 9-Chlorfluoren (173b).

Chrysofluorenyldi- α -naphthofluoren: Chrysofluorenylchlorid,¹ Di- α -naphthofluoren, Aceton, K-Methylat (175a).

Bis-di- α -naphthofluorenyl: Di- α -naphthofluorenylbromid, Cu; besser: Di- α -naphthofluorenylbromid, Dinaphthofluoren, K-Methylat, Aceton (179a).

Bis(2.3-benzofluorenyl-9): 9-Brom-2.3-benzofluoren, Aceton, NaJ (174).

Bis-chrysofluorenyliden: Chrysofluoren, PbO destillieren (173).

Bis(2.3-)benzofluorenyliden: 9-Brom-2.3-benzofluoren, Aceton, methylalk. KOH (178).

ω -Diphenylenfulven: Cyclopentadien, Fluorenon, alk. Na-Aethylat (79).

Bis-diphenylenallen: Diphenylen-Chinolin oder diphenylenessigsäures Chinolin 120° (162).

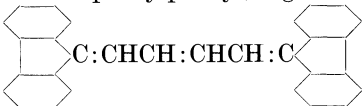
9.9'-Di-p-xenyldifluorenyl-9.9': 9-Chlor-9-p-xenyldifluoren, Cu (187).

1.2.3.4-Dibenzo-9-phenylfluoren: Diphenyl-9-phenanthrylcarbinol, Eg-H₂SO₄ (206).

Difluoryl-2.2'-methan: Fluoren, CHCl₃, Methylat, P₂O₅ (219).

Dibiphenylenbutadien.² Biphenylenaethylendibromid, Dimethylanilin (200).
Tetrabromderivat: Dibromfluoren, KOH (200).

Phenyldi- α -naphthofluoren: Di- α -naphthylphenyl, Eg kochen (202).

1.6-Dibiphenylenhexatrien:  C:CHCH:CHCH:C, Fluorenon, Dihydromuconsäure, Acetanhydrid, PbO. A: 2,1%.³

Indenkohlenwasserstoffe aus aromatisch substituierten Pinakonen: BLUM, BERGMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 109 (1932).

XXIII. Verbindungen mit fünf Benzolkernen.

Quinquiphenyl: Jodterphenyl, Joddiphenyl *Ag-Pulver* (234).

Pentaphenylaethan: Diphenylbrommethan, Triphenylchlor(brom)methan, Mg, Ä (165). Oder (C₆H₅)₃CCl + (C₆H₅)₂CHBr + Hg, Bzl in N₂ schütteln, oder (C₆H₅)₃CCl + Hg schütteln bis zur Bildung von (C₆H₅)₃; + (C₆H₅)₂CHBr.⁴

Triphenyldiphenylylaethylen: Phenylbenzophenonchlorid, Diphenylmethan kochen. Oder Tetraphenylaethylendichlorid, C₆H₅MgBr(Cl,J), Ä kochen (166).

Biphenyltriphenylylaethyl: Triphenylmethyl-Na, Fluorenonchlorid, Ä (241).

XXIV. Verbindungen mit sechs Benzolkernen.

Sexiphenyl: 2-Jodterphenyl, übersch. *Silberpulver*⁵ 330°. Oder Joddiphenyl, Dijoddiphenyl, Cu⁶ (235).

¹ Mit dem Bromid keine Reaktion!

² Nach der PbO-Methode nur 6,5% Ausbeute.

³ KUHN, WINTERSTEIN: Helv. chim. Acta 11, 119 (1928).

⁴ BACHMANN, WISELOGLE: Journ. org. Chemistry, 1, 354 (1936).

⁵ Hier ist Natrium und Kupfer wirkungslos.

⁶ Hier wirkt Kupfer besser als Silber.

Pentaphenylbenzol: 2.3.4-Triphenylcyclopentenol, Phenylacetylen 280° (237).

Hexaphenylaethan: aus Triphenylchlormethan und Benzol, Nickelcarbonyl; oder mit Trityl-Na; oder mit C_6H_5MgJ , Ä; oder mit Zn, Ag, Fe, Hg oder Cu; mit NaJ; mit Jod, Ä und Mg. Triphenylacetylchlorid, C_6H_5MgJ , Ä. Triphenylchlormethan, Mg, Ä; mit Brom, SO_2 , Benzotrichlorid oder Diphenyldichlormethan: TriphenylmethylMgCl, Ä in flüss. SO_2 elektrolysieren.

Hydrazotriphenylmethan, Brom, Na_2CO_3 . Pentaphenylaethan, Benzoesäureester oder Anisol (78).

Hexabenzylaethan: Tribenzylcarbinol, HJ 200° (170).

4-Triptylritan: Chlorbenzol, Benzol, CCl_4 , Na. Triphenylchlormethan, Eg, Zinn¹ kochen. Triphenylmethyl, Benzol mit HCl, Na oder Xylol kochen (169).

1-p-Biphenyl-1.1.2.2-tetraphenylaethan $C_6H_5C_6H_4C(C_6H_5)_2CH(C_6H_5)_2$. Aus $C_6H_5C_6H_4C(C_6H_5)_2MgBr$, Ä + $(C_6H_5)CHBr$, Ä, Bzl.²

Tris-diphenylmethan: DiphenylMgBr, Ä auf Bis-diphenyllylketon (176).

α.α.α.γ.γ.γ-Hexaphenylpropan: Triphenylmethyl, Benzol, Diazomethan (177).

Hexaphenylbutin: Triphenylchlormethan, C_6H_5MgBr , Ä, Acetylen. Analog *Hexatolylbutin* (236).

XXV. Verbindungen mit mehr als sechs Benzolkernen.

Hexaphenylbenzol: Tetracyclon, Tolan 315° (238).

Hexabenzyl-o-xylol: Phthalsäureanhydrid, Benzylchlorid, Zinkstaub (183).

1.3.5-Tri(p-diphenyl)benzol: p-Phenylacetophenon, $K_2S_2O_7$, H_2SO_4 . Oder mit Anilin, HCl-Anilin. Analog *1.3.5-Tri-[α(β)-naphthyl]benzol*. Oder 4-Acetyldiphenyl, *Benzolsulfonsäure* (178a).

α.α.β.β-Tetrakisdiphenylaethan: Bis-diphenylbrommethan, Cu (185).

Sym. Tridiphenylmethanbenzol: Acetylditan, HCl (182a).

Tetrakisdiphenyläthylen: Bis-diphenylbrommethan erhitzen. Bis-diphenyldichlormethan, Cu (186).

Sym. Tetracyclohexyldiphenylaethan: Dicyclohexylphenylchlormethan, Toluol, Silberpulver kochen (201).

Hochmolekulare Pentaarylaethane entstehen auch bei der Einwirkung von Ar_3CBr auf 45proz. Na-Amalgam³ in Ä + Bzl in N_2 , E.K. bis zur Bildung von Ar_3CNa mit Ar_2CHBr , in E.K.¹

1.2-Di-p-biphenyl-1.1.2-triphenylaethan $C_6H_5C_6H_4C(C_6H_5)_2CH(C_6H_5)C_6H_4C_6H_5$.² $C_6H_5C_6H_4C(C_6H_5)_3MgBr$, Ä oder Ar_3CNa -Verbindung und $C_6H_5C_6H_4CHBrC_6H_5$.

1.2.2-Tri-p-biphenyl-1.2-diphenylaethan $C_6H_5C_6H_4C(C_6H_5)_2CH(C_6H_4C_6H_5)_2$.² $C_6H_5C_6H_4CN(C_6H_5)_2$ + $(C_6H_5C_6H_4)_2CHBr$.

1.1-Di-p-biphenyl-1.2.2-triphenylaethan $(C_6H_5C_6H_4)_2C(C_6H_5)CH(C_6H_5)_2$. $(C_6H_5C_6H_4)_2CN(C_6H_5)$ + $(C_6H_5)CHBr$.²

¹ Besser als Silber.

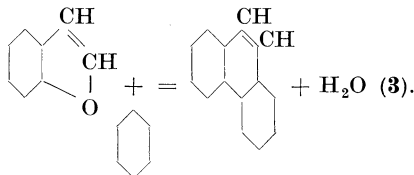
² Siehe Note 4 auf S. 495.

³ Durch Zutropfen von Hg zu geschmolzenem Na unter Xylol.

XXVI. Kondensierte aromatische Systeme.

Phenanthrengruppe.

Phenanthren: o.o-Ditolyll,¹ Dibenzyl oder Stilben, oder Diphenyl + Aethylen durch ein glühendes Rohr. Oder 9-Aethyl(Methyl)fluoren, oder Cumaron + Benzol durch ein glühendes Rohr:



Beim Überhitzen von Benzalazin (3).

Octahydro-4.5-methylenphenanthren: Tetraphthenketon, Bromessigester, Zink, Benzol (220).

9.10-Diphenylphenanthren: α,β -Dichlortetraphenylaethan oder Tetraphenyl-aethylen, Benzol, AlCl_3 , 2.2'-Dibenzoyldiphenyl, Zinkstaub dest. 9-Phenyl-9-benzoylfluoren, HJ (149).

Dihydroanthracene.

9.10-Diisobutyl-9.10-dihydroanthracen: 200 g Anthracen, $1\frac{1}{2}$ l Ä + Na-Staub in 60 g Xylol (Toluol) in N_2 + unter Kühlung 208 g Isobutylchlorid zutropfen. Daraus mit Na in Ä + Isobutylchlorid.

9.9.10.10-Tetraisobutyl-9.10-dihydroanthracen.²

9.10-Diisomyl-9.10-dihydroanthracen: 165 g Isobutylchlorid unter Luftabschluß zu 100 g Anthracen, 35 g Na-Pulver, 500 ccm Ä. Zunächst nur 10 ccm Chlorid zusetzen (Blaufärbung, Aufsieden). Kühlen, Rest des Chlorids zutropfen, 12 Stn. stehen. + A, HCl.

Analog *2.3-Dimethyl-1-isobutyl-1.4-dihydronaphthalin*, *1.4-Diisobutyl-1.4-dihydrofluoranthen*.³

Anthracengruppe.

Pyrochemische Synthesen.

Anthracen: Isopren, Aethylen bei Glühhitze. Benzol, Styrol durch ein glühendes Rohr, o-Benzyltoluol über glühenden Bimsstein oder PbO. Toluol, 2-Bromtoluol oder Dibenzyl am glühenden Draht (2).

β -*Methylanthracen*: Di-p-tolylmethan mit Luft durch ein glühendes Rohr. Ebenso mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ (6).

1.3-Dimethylanthracen: Benzylmesitylen durch ein glühendes Rohr. Oder Dimethylbenzoylbenzoesäure, Zinkstaub dest. (10).

2.6-Dimethylanthracen: p-Xylol oder 4.4'-Dimethyldibenzyl am glühenden Draht (11).

2.4.5'(2.5.4')-Trimethylbenzophenon, Luft über Kohle bei 400° (11).

1.2.4-Trimethylanthracen: Trimethylbenzoylbenzoesäure, Zinkstaub glühen (14).

¹ Am glühenden Draht.

² MARTIN: Ann. Office nat. Combustibles liquides 12, 97 (1937).

³ In Gegenwart von Alkylhaloiden addiert sich Na an Kohlenwasserstoffe, die sonst nicht mit Na reagieren. Läßt man zu einer mit Na versetzten Lösung des Kohlenwasserstoffs in Ä (am Besten) Alkylchlorid tropfen, so tritt rasch die charakteristische Umsetzung ein. LERER: Ann. Office nat. Combustibles liquides 10, 455 (1935). Siehe auch S. 407.

Dianthranyl: Anthracen am glühenden Draht. Anthrachinon, Sn, HCl,¹ Anthon, Zink, HCl (163).

Synthesen mittels Aluminiumchlorid(bromid).

Anthracen: Benzol, Trioxymethylen oder CHCl₃, oder Methylenchlorid, Chlor-methylaether, Acetylendibromid(tetrabromid), AlCl₃. Benzol, sym. Dibrom-dimethylaether, AlBr₃. Benzol, Benzylalkohol, Aethylbenzoylaether, Benzylchlorid oder Methyl(Aethyl)phenylcarbinol, AlCl₃. Benzol, Nickelcarbonyl, AlCl₃. Benzol, Trichloressigsäurebenzylester, AlCl₃. Benzol, 1¹.1²-Dibromaethylbenzol, AlCl₃. Diphenylmethan, AlCl₃ (2).

β-Methylanthracen: Toluol, Methylenchlorid oder CHCl₃ oder Acetylen-tetrachlorid, AlCl₃ (6).

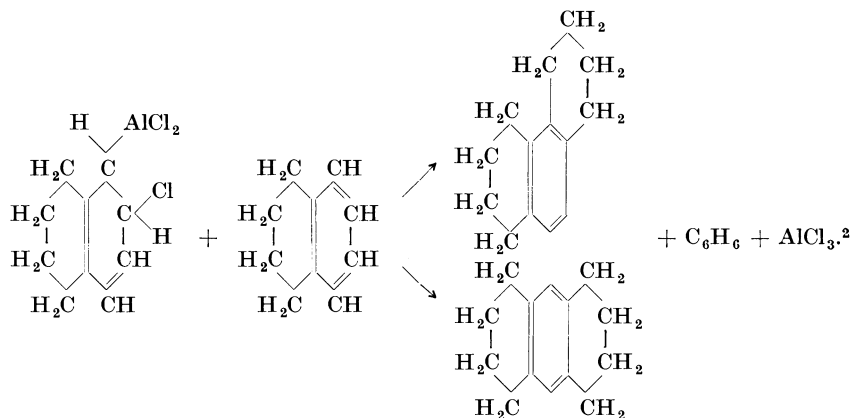
2.6-Dimethylanthracen: Toluol, Trioxymethylen oder Methylenchlorid, CH₃Cl, Acetylentetrabromid, AlCl₃. Toluol, Benzylchlorid, AlCl₃. Oder m-Xylylchlorid, AlCl₃. Di-p-tolylmethan, Methylenchlorid, AlCl₃ (11). Nach denselben Methoden *2.7-Dimethylanthracen* (12).

1.3.5.7-Tetramethylanthracen: m-Xylol, Methylenchlorid, AlCl₃ (19).

1.3.6.8-Tetramethylanthracen: wie oben. m-Xylol, Acetylentetrabromid oder Nickelcarbonyl, AlCl₃ (20).

Hexamethylanthracen: Pseudocumol, CH₂Cl₂, AlCl₃ (23).

Octanthren und *Octhracen* entstehen aus Tetralin unter der katalytischen Wirkung von AlCl₃ nach dem Schema:



Mit Phosphorpentoxyd.

Anthracen: Aethylbenzylaether, p-Benzylphenol, P₂O₅ destillieren (2).

Weitere Synthesen unter Ringschluß.

Anthracen: Benzylchlorid, Wasser 190°. o-Brombenzylbromid, Na.α-Phenyl-α-(2.4-dimethylphenyl)aethan unter Druck destillieren. Phenyl-o-tolylketon oder Benzoylbenzoesäure mit Zinkstaub kochen. Phthalid mit Kalk destillieren (2).

β-Methylanthracen: Phenyl-2.4-dimethylphenylcarbinol oder Phenyl-2.5-dimethylphenylketon kochen (6).

¹ Platinchlorid als Katalysator.

² SCHROETER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1990, 2003 (1924).

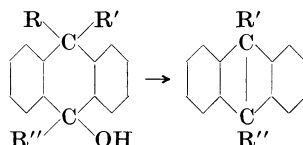
2.6-Dimethylantracen: 2.4.3'-Trimethylbenzophenon kochen (11).

1.3.6-Trimethylantracen: 2.4.2'.4'-Tetramethylbenzophenon kochen (15).

1.4.6-Trimethylantracen: 2.5.2'.5'-Tetramethylbenzophenon kochen (16).

Methode von GRIGNARD.¹

Das primäre Einwirkungsprodukt von Magnesiumverbindungen und Anthron ist ein Dihydroanthranol, das, wenn R ein Wasserstoffatom ist, sehr leicht unter Bildung von Alkylantracen Wasser abspaltet.



Zum Teil reagiert das Anthron auch in seiner tautomeren Form, wodurch die Ausbeuten verringert werden.

3 Mol GRIGNARD-Lösung werden bei 0° mit 1 Mol Anthron in Äther gerührt, 1 St. Wb.; für Hydroanthranole läßt man nur $\frac{1}{4}$ St. stehen.²

9-Methylantracen: Anthron, CH_3MgHal , Ä.^{2, 3}

9-Aethylantracen: analog.^{2, 3}

9-Propylantracen: analog.³

9-Isopropylantracen: analog.⁴

9-Butylantracen: analog.³

9-Isoamylantracen: analog.²

9.10-Dimethylantracen: 9-Methylanthron, CH_3MgJ , Ä (13).

9-Phenylantracen: Anthron, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.²

9-Benzylantracen: Anthron, BenzylMgCl, Ä.^{1, 5}

9-Methyl-10-phenylantracen: 9-Methylanthron, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä oder 9-Phenylanthron, CH_3MgJ , Ä.⁶

9-Phenyl-10-aethylantracen: 9-Phenylanthron, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.⁷

Diphenylantracen: 9-Phenylanthron, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.⁶

9-Phenyl-10-benzylantracen: 9-Phenylanthron, BenzylMgCl, Ä.^{6, 7}

9-Phenyl-10-naphthylantracen: 9-Phenylanthron, α -NaphthylMgBr, Ä.^{6, 7}

Analog:

7.8-Diaethylphenalin: Phenalon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (199).

Dihydrodianthranyl: Oxyanthron, Zinkstaub, Eg-HCl (228).

Diphenyldianthranyl: Oxyphenylanthron, Zinkstaub, Eg-HCl (229).

2-Phenyldihydroanthracen: 4'-Phenylbenzoylbenzoesäure, HJ, P (83).

9-Phenyldihydroanthracen: Triphenylmethancarbonsäure-2, HJ, P (84).

9.10-Diphenyl-9.10-dihydroanthracen: Benzol, CHCl_3 , Al, HgCl_2 ; oder Benzol, Benzalchlorid, Al, HgCl_2 (190).

Dimethyl-9.10-ditolyl-9.10-dihydroanthracen: Toluol, CHCl_3 , Al, HgCl_2 (191).

¹ BARNETT: Journ. chem. Soc. London 1927, 1724.

² KRÖLLPFEIFFER, BRANSCHIED: Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 1617 (1923).

³ SIEGLITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 1619 (1923).

⁴ BARNETT, GODWAY: Journ. chem. Soc. London 1929, 1754.

⁵ 4-Chlor-9-benzylantracen analog. BARNETT, WILTSHIRE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 3075 (1929).

⁶ BARNETT, MATTHEWS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1436 (1926).

⁷ BARNETT, COOK, WILTSHIRE: Journ. chem. Soc. London 1927, 1724. Analog 9-Phenyl-10-propyl-, -isopropyl-, -butyl-, -isoamylantracen.

Dimethyl-9.10-diphenyl-9.10-dihydroanthracen: Toluol, Benzalchlorid, Al, HgCl₂ (192).

9.9.10.10-Tetraphenyl-9.10-dihydroanthracen: Benzol, CCl₄ oder Benzotrichlorid, Al, HgCl₂ (193).

9.9-Diphenyl-9.10-dihydroanthracen: C₆H₅MgBr, Ä, o-Benzylbenzoesäureester 1 St. kochen (196).

9-Phenylanthracen: Benzol, CHCl₃, AlCl₃, Triphenylmethan, CHCl₃, AlCl₃, o-Bis-(α -Oxybenzyl)benzol, α . α' -Diphenylbenzofurandihydrid oder 2-Oxymethyltriphenylcarbinol, mit H₂SO₄ (88).

9-Methyl-10-phenylanthracen: 9-Methylanthron, C₆H₅MgBr, Ä, 1 St. Wb.¹

9.10-Diphenylanthracen: 2-(α -Oxybenzyl)triphenylcarbinol oder Triphenyl-dihydrobenzofuran, H₂SO₄ oder mit 2-(a-Brombenzyl)triphenylcarbinol. 9-Phenylanthron, C₆H₅MgBr, Ä. Benzophenon, CaH₂ (148).

9-Phenyl-10-p-tolylanthracen: 2-(α -Oxy-4-methylbenzyl)triphenylcarbinol, H₂SO₄ (154).

9.10-Dibenzylanthracen: Anthracen, Benzylchlorid, Zinkstaub (157).

9.10-Dihydro[- α . β -di(anthracyl-9-)]aethan: Methylenanthron, Zinkstaub, NH₃ (194).

9.9'-Dimethyl-9.10-dihydro-o-dianthracyl: Methylanthron, Zinkstaub, HCl (195), analog

Tetramethyltetrahydro-o-dianthracyl (195).

Anthrachinon-bis-diphenylmethid: Dihydroanthracen, Benzophenonchlorid 250°. Anthrachinon, Diphenylketen-Chinolin 200° (179).

9.10-Dibiphenylanthracen: Phenylbiphenylketon, CaH₂ 300° (215).

Fulvengruppe.

ω -Methyl- ω -phenylfulven: Cyclopentadien, Acetophenon, Na-Aethylat (8).

Phenylendiphenyldibenzofulven: Joddiphenylruben, Na-Aethylatlösung kochen (223).

ω -Styrylfulven: Cyclopentadien, Zimtaldehyd, methylalk. KOH (3).

ω . ω -Diphenylfulven: Cyclopentadien, Benzophenon, Na-Aethylat. Oder CyclopentadienylMgBr, Ä, Benzophenon (48).

1.2- ω -Triphenylbenzofulven: 1.2(2.3)-Diphenylinden, Benzaldehyd, alk. KOH (160).

ω . ω -Diphenyl-1-benzylbenzofulven: 1-Benzhydrylinden, Benzaldehyd oder 1-Benzylinden, Benzophenon mit Pyridin, methylalk. KOH (161).

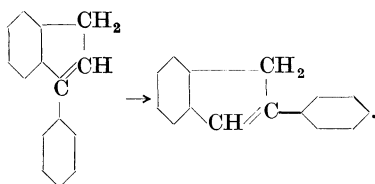
ω .p-Tolylbenzofulven: Inden, 4-Methylbenzaldehyd, methylalk. KOH (32).

¹ BARNETT, MATTHEWS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1437 (1926).

Indengruppe.

α -Phenylinden: α -Hydrindon, C_6H_5MgJ , Ä (4).

β -Phenylinden: Durch Umlagerung aus α -Phenylinden bei Rotglut (5).



1-Benzylinden: Inden-Na, Benzylchlorid oder Inden, Benzylchlorid KOH (8).

3-Benzylinden: Indenyl-3-MgBr, Ä, Benzylchlorid (9).

3-Benzalinden: Inden, Benzaldehyd, methylalk. KOH. Analog 4-Chlorderivat (27).

1-Methyl-3-benzalinden: Methylinden, Benzaldehyd, methylalk. KOH. Oder Benzylinden, Trioxymethylen, alk. KOH (31).

1-Isopropyl-3-benzalinden: 1-Isopropylinden, Benzaldehyd, methylalk. KOH (35).

Diindenyl: Indenyl-3-MgBr, Ä, Jod, Toluol (49).

3-Cinnamalinden: Inden, Zimtaldehyd, methylalk. KOH (51).

Truxen: α -Hydrinden, HCl, oder HJ, P, oder Zinkstaubdestillation. α -Hydrindon, H_2SO_4 oder P_2O_5 . Oder Hydrozimsäure, P_2O_5 . Oder Inden kochen (159).

2.3-Diphenylinden: α . β . γ -Triphenyl- α -propylen, $CHCl_3$, Brom (92).

3-Benzhydrylinden: Diphenylbrommethan, Indenyl-3-MgBr, Ä (102).

1-Phenyl-2-methylinden: γ -Phenyl- β -methylzimtalkohol, Eg- H_2SO_4 (197).

1-Phenyl-2-benzylinden: α . β -Dibrom- α . γ -diphenyl- β -benzylpropan. Oder Phenoxydibenzylaethanol, H_2SO_4 (103).

1-Methyl-3-diphenylmethyleninden: 1-Methylinden, Benzophenon, K-Aethylat oder Benzhydrylinden, Trioxymethylen, methylalk. KOH (114).

1-Benzhydryl-3-isopropylideninden: 1-Benzhydrylinden, Aceton, 28proz. KOH (16).

1-Isopropyl-3-diphenylmethyleninden: Isopropyliden, Benzophenon mit alk. KOH oder Pyridin (117).

1.3.3-Triphenylinden: Tetraphenylallen, Eg, HCl (153).

1.2-Diphenylinden: Triphenylpropandiol, Acetylchlorid (198).

α . α -Dimethyl- β -phenylinden: Trimethylaethylenbromid, $AlBr_3$ (203).

1-Diphenylen-2-phenyl-3.4-phenyleninden: α -Bis-diphenylen- β -phenylallylalkohol, Eg- H_2SO_4 (124).

1.3-Diphenylinden: 3-Phenylhydrindon, C_6H_5MgBr , Ä; oder 1.3.3-Triphenylallylalkohol, P_2O_5 (227).

1-Diphenylmethylen-3-phenylinden, 2-Chlorderivat: Tetraphenylbutinglykol, \ddot{A} , PCl_5 (210).

1.3-Diphenylinden: 3-Phenylhydrindon-1, 2 Mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, \ddot{A} ; oder 1.3.3-Triphenylallylalkohol, P_2O_5 (227).

Naphthalinderivate.

Phenyldialin: Tetralon, Naphthalin- α -MgBr, \ddot{A} (204).

Tetrahydrophenylnaphthalin: Cyclohexanon, Naphthalin- α -MgBr, \ddot{A} (205).

Phenyldecalin: Benzol, β -Chlordecalin, AlCl_3 (207).

Diphenyl(-1-naphthyl)methan: 1-Benzoylnaphthalin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, \ddot{A} (216).

$\alpha.\alpha.\beta.\beta$ -Tetraphenyl- α - β -di(naphthyl-1-)aethan: Diphenyl- α -naphthylchlor-methan mit *Cu*, *Ag* oder *Hg* (119).

α -Benzyl-naphthalin: Naphthalin, Benzylchlorid, ZnCl_2 (77a).

α -Benzyl- β -methylnaphthalin: β -Methylnaphthalin, Benzylchlorid, ZnCl_2 (77b).

Naphthalingruppe.

α -Naphthyl-aethylen: NaphthylMgBr, \ddot{A} , Acetaldehyd (2).

Acenaphthen: Naphthalin, Aethylen glühen, oder α -Aethylnaphthalin glühen. α -Aethylnaphthalin, Brom, alk. KOH (3).

1-Propenylnaphthalin: α -Naphthaldehyd, Propionsäureanhydrid, Na-Propionat (9).

1-Allylnaphthalin: Allylbromid, α -NaphthylMgBr, \ddot{A} (10).

2-Isopropenylnaphthalin: Methyl- β -naphthylketon, CH_3MgJ , \ddot{A} (11).

3-Isopropyl-5-methyl-7.8-dihydronaphthalin: CH_3MgJ , \ddot{A} , Isopropyltetralon (257).

Hexahydroperibenzoacenaphthen: α -Keto-hexahydrobenznaphthen, Bromessig-ester, Zink (221).

4.4'-Diacenaphthylmethan: Acenaphthen, Methylal, CHCl_3 , P_2O_5 (225).

Fluorocyclen: Acenaphthen, PbO_2 erhitzen (218).

4.5-Naphthoacenaphthen: o-Toluy-5-acenaphthen, Luft über *Silicagel* 380° (231).

9.12.10.11-Diphenylennaphthacen: Chlorphenylphenylenrubren, Naphthalin, KOH 330° (233).

Diacenaphthyl-1.1': $\alpha(\beta)$ -Heptacyclen, HJ, P (125).

Diacenaphthiliden-1.1': Acenaphthylen, Pikrinsäure, Eg-HCl (139).

Heptacyclen: Acenaphthylen, Benzol, *Sonnenlicht* (140).

Decacyclen: Acenaphthen mit S oder PbO erhitzen (180).

Fluorocyclen: Acenaphthen, PbO oder S erhitzen, oder Acenaphthylen (Dinaphthylencyclobutan oder Polyacenaphthylen erhitzen (189).

5-Aethylacenaphthen: Acenaphthen, C_2H_5Br , $AlCl_3$ (256).

Periflanthen: Fluoranthen, $NaNH_2$ (180a).

Fluorengruppe.

Phenyldi- α -naphthofluoren: Di- α -naphthylphenyl, Eg kochen (226).

Rubicen: Fluoren am glühenden Draht. Fluorenon, CaH_2 kochen (240).

Bisdiphenylenaethan: Fluoren, *Luft* 270—290°. Analog

Bis-(phenylennaphthylen-2.3-)aethan: aus 2.3-Benzofluoren 280—290°. ¹

Diphenylennaphthacen: Chlorphenylphenylenruben, Naphthalin, KOH 330° (259).

Weitere Verbindungen.

1.3.5-Triphenylcyclohexadien-1.3: 1.3-Diphenylcyclohexen-3-on-5, C_6H_5MgBr , Ä (115).

5-Diphenylmethylen-1.2-benzocycloheptatrien-1.3.6: 1.2-Benzocycloheptatrien-1.3.6-on-5, Diphenylketen-Chinolin 130° (124).

4.6-Dimethyl-5-diphenylmethylen-1.2-benzocycloheptatrien-1.3.6: 4.6-Dimethyl-1.2-Benzocycloheptatrien-1.3.5-on-5, Diphenylketen-Chinolin 150° (132).

*$\omega.\omega.\omega'.\omega'$ -Tetraphenyl-*p*-chinodimethan*: Chinon, Diphenylketen-Chinolin (167).

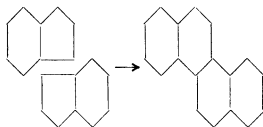
4.6-Diphenyl-5-diphenylmethylen-2-benzocycloheptatrien-1.3.6: 4.6-Diphenyl-1.2-benzocycloheptatrien-1.3.6-on-5, Diphenylketen-Chinolin 150° (175).

Tetraphenylheptacyclen: 10-Brom-9.9-diphenylanthracendihydroanthracen, Naphthalin kochen (188).

Systeme mit vier Ringen.

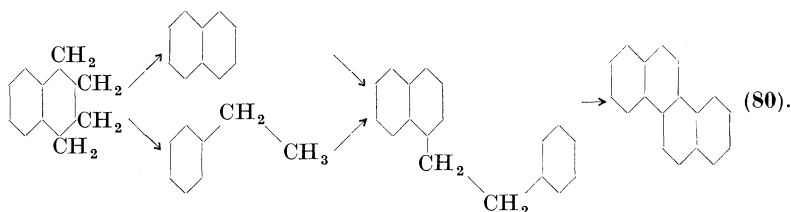
Triphenylen: Benzol durch ein glühendes Rohr (81).

Chrysen: Inden, Benzyl- α -naphthylmethan oder Naphthalin + Cumaron durch ein glühendes Rohr. Phenyldihydronaphthylaethan, $AlCl_3$ (80).



¹ D. R. P. 646 701 (1937).

Besser Tetralin, Naphthalin am glühenden Draht:



Naphthanthracen: o-Toluylnaphthalin über Al_2O_3 bei 420° (230).

1.2-Benzanthracen: 1-Benzyl(Benzoyl)-2-methylnaphthalin, Benzylchlorid, ZnCl_2 (239).

Systeme mit fünf Ringen.

Perylen: Naphthalin, 1-Bromnaphthalin, oder Dinaphthyl-1.1', AlCl_3 . 2.2'-Dioxydinaphthyl-1.1' mit H_3PO_3 , $\text{PCl}_3(\text{PCl}_5)$. Oder mit 2.2'-Dichlor-1.1-dinaphthyl 500° . 2.2'-Dinaphthyl, AlCl_3 . 1.8-Dijodnaphthalin, Cu 260° (106).

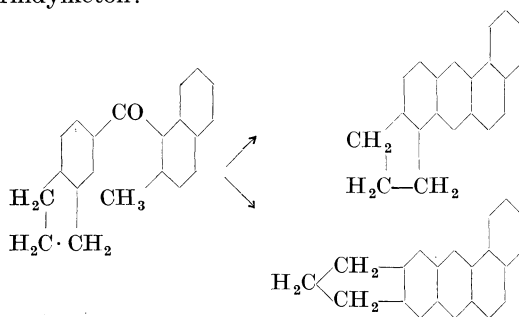
Picen: α -Methylnaphthalin, S, 300° . α . β -Di(naphthyl-1-)aethylen überhitzen. Naphthalin, Aethylenbromid, AlCl_3 . α . β -Di(naphthyl-1-)aethan, AlCl_3 (121).

Dinaphthanthracen: Naphthalin, sym. Tetrabromaethan, AlCl_3 . Naphthalin, Ni-Carbonyl, AlCl_3 (120).

1.2.7.8-Dibenzanthracen: 2-Methyl-1.1'-dinaphthylketon kochen. Daneben *1.2.5.6-Dibenzanthracen* (208).

3'-Methyl-1.2.5.6-dibenzanthracen: 2.6-Dimethyl-1.2'-dinaphthylketon kochen (212).

5-6- und 6.7-Cyclopenteno-1.2-benzanthracen: durch Überhitzen von 2-Methyl-1.5'-naphthylhydrindylketon:¹



Systeme mit sechs Ringen.

Anthraceno-2'.1': *1.2-anthracen*: 1.5-Dibenzoyl-2.6-dimethylnaphthalin kochen (209).

1.2.3.4.5.6-Tribenzanthracen: 2-Methyl-1-(phenanthroyl-9'-)naphthalin kochen (211).

1.2.3.4-Dibenzpyren: Phenyl-1-naphthylphthalid, AlCl_3 . Besser o-(Benzanthra-nyl-10-)benzoesäure, Zinkstaub dest. (214).

¹ COOK: Journ. chem. Soc. London 1931, 2529.

Systeme mit sieben Ringen.

2.3.10.11-Dibenzperylen: Phenanthren, Benzol, SnCl_4 , AlCl_3 (232).

Systeme mit acht Ringen.

2.3.8.9-Di(naphtho-1.2'-)chrysen: Dimethyldinaphthoynaphthalin kochen (213).

Beschreibung der Synthesen.

1. Tolan $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{CC}_6\text{H}_5$.

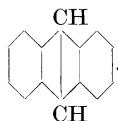
1. 25 g β -Chlor- α -Diphenyläthylen, 60 ccm Na-Aethylat (aus 3 g Na) 8 Stn. 180—200°. A: 9%. Analog 4.4'-Dimethyltolan.¹

2. 3,5 g K in 350 ccm flüss. NH_3 mit CO_2 -Aceton kühlen. Rostigen Nagel eintauchen zur Bildung von KNH_2 , 1 St. + In 15 Min. 9 g 1.1-Diphenyl-2-chloräthylen, Ä. A: 85%.² Analog 4.4'-Dimethyltolan. A: 92%. 4.4'-Diphenyltolan. A: 91%.²

2.2'-Dinitrotolan: 20,6 g o-Nitrobenzalchlorid auf 7 g Na, 100 g A. 30—40° mehrere Stunden stehen. A: 39%.³

4.4'-Dinitrotolan: 80 g p-Nitrobenzalchlorid(bromid, jodid) kochen mit 800 ccm A 95° Tr. + 58 g KOH 42 Bé in 1 St., 1 St. kochen. A: 95%.⁴

2. Anthracen



1. Isopren bei 750° durch ein mit Koks gefülltes glühendes Glasrohr.⁵ Mit Äthylen A: gut.⁶ Oder Toluol, 2-Bromtoluol oder Dibenzyl⁷ am Pt-Draht.

2. 500 ccm Bzl, 50 g Trioxymethylen 0° + 170 g AlCl_3 10 Stn. bei 10—20° rühren, 4 T 0°. A: gut.⁸ Oder Bzl, CHCl_3 , AlCl_3 .⁹ Oder mit Methylenchlorid.¹⁰

3. 7,5 g Bzl, 35 g Chlormethyläthyläther kühlen + allm. 35 g AlCl_3 . A: 12 g.¹¹ Mit Acetyldibromid(tetrabromid) A: gering.¹²

4. Bzl, sym. Dibromdimethyläther, CS_2 + AlBr_3 .¹³

5. 50 g Bzl, 55 g Benzylalkohol, + langsam 40 g AlCl_3 , kühlen, rühren 30—40°. 10 T stehen. A: gering. Oder mit 50 g Methylbenzyläther 45°. A: 4 g.¹⁴ Oder mit Benzylchlorid;¹⁵ oder Methyl(Aethyl)phenylcarbinol. A: gering.¹⁶

6. 31,2 g Bzl, 17 g Ni-Carbonyl Rohr 100° + 4 Mol AlCl_3 mehrere Stunden. A: 12 g.¹⁷

¹ BUTTENBERG: Liebigs Ann. **279**, 324, 328 (1894).

² HILBERT, JANSEN: Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 133 (1934).

³ KLIEGL, HAAS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1214 (1911).

⁴ REINHARDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 3598 (1913).

⁵ STAUDINGER, ENDLE, HEROLD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2472 (1913).

⁶ BERTHELOT: Liebigs Ann. **142**, 257 (1867).

⁷ HANS MEYER, HOFMANN: Monatsh. Chem. **37**, 687, 695 (1916); **38**, 150 (1917).

⁸ FRANKFORTER, KOKATNUR: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 1531 (1914).

⁹ FAUCON: Compt. rend. Acad. Sciences **166**, 820 (1918).

¹⁰ FRIEDEL, CRAFTS: Ann. Chim. (6), **11**, 264 (1887).

¹¹ HUSTON, FRIEDEMANN: Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 2532 (1916).

¹² ANSCHÜTZ: Liebigs Ann. **235**, 154, 163 (1886).

¹³ RABZEWITSCH-SUBKOWSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 698 (1914).

¹⁴ HUSTON, FRIEDEMANN: Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 2530 (1916).

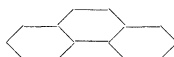
¹⁵ LAVAUX, LOMBARD: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 540 (1910).

¹⁶ HUSTON, FRIEDEMANN: Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 789 (1918).

¹⁷ DEWAR, JONES: Journ. chem. Soc. London **85**, 213 (1904).

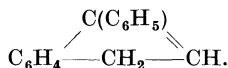
7. Benzylchlorid, Wasser Rohr 8 Stn. 190°.¹ Oder Benzylchlorid, AlCl₃ dest.² Oder Benzylchlorid, wenig Bzl, AlCl₃ Wb. A: gut.³
8. o-Brombenzylbromid, Ä, üb. Na mehrere Tage kochen.⁴
9. Aethylbenzyläther, P₂O₅ kochen, dest.⁵ Oder p-Benzylphenol, P₂O₅ dest.⁶
10. Bzl, Trichloressigsäurebenzylester, AlCl₃ kochen, dest.⁷
11. Bzl, 1¹.1²-Dibromaethylbenzol, AlCl₃.²
12. Bzl, Styrol durch glühendes Porzellanrohr.⁸
13. o-Benzyltoluol über glühenden Bimsstein oder PbO.⁹
14. α-Phenyl-α(-2.4-dimethylphenyl)aethan unter 10 at dest.¹⁰
15. Phenyl-o-tolyketon oder o-Benzoylbenzoesäure,¹¹ Zinkstaub kochen.¹²
16. 35 g Phthalid, 100 g Kalk bei zirka 300° dest. A: 2 g.¹³
17. 10 g Diphenylmethan, 20 g AlCl₃ 85°, dann 10 Min. 115°. A: 1,5 g.¹⁴

3. Phenanthren



1. o.o-Ditolyl am rotglühenden Pt-Draht.¹⁵ Oder Diphenyl + Aethylen.¹⁶ Oder Dibenzyl oder Stilben durch ein glühendes Rohr.¹⁷ Oder 9-Aethyl(Methyl)-fluoren durch ganz schwach glühendes Rohr. A: gut.¹⁸ Oder Cumaron, Bzl durch glühendes Rohr.¹⁹
2. Benzalazin überhitzen. A: gering.²⁰

4. α-Phenylinden

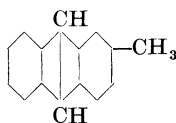


α-Hydrindon + PhenylMgJ, Ä. A: 70%.²¹

5. β-Phenylinden

α-Phenylinden bei Dunkelrotglut im CO₂-Strom, 16 mm Druck über Bimsstein. A: 33%.²²

6. β-Methylanthracen



-
- ¹ LIMPRICHT: Liebigs Ann. **139**, 308 (1866).
 - ² SCHRAMM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 1706 (1893).
 - ³ SCHRAMM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 1706 (1892).
 - ⁴ JACKSON, WHITE: Amer. chem. Journ. **2**, 391 (1881).
 - ⁵ HENZOLD: Journ. prakt. Chem. (2), **27**, 519 (1883).
 - ⁶ PATERNO, FILETI: Gazz. chim. Ital. **3**, 252 (1873).
 - ⁷ DELACRE: Bull. Soc. chim. France (3), **27**, 892 (1902).
 - ⁸ BERTHELOT: Liebigs Ann. **142**, 261 (1867).
 - ⁹ VAN DORP: Liebigs Ann. **169**, 216 (1873). — BEHR, VAN DORP: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 754 (1873).
 - ¹⁰ KRAEMER, SPILKER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 2266 (1900).
 - ¹¹ GRESLY: Liebigs Ann. **234**, 238 (1886).
 - ¹² BEHR, VAN DORP: Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**, 17 (1874).
 - ¹³ KRZMAJ: Monatsh. Chem. **19**, 456 (1898).
 - ¹⁴ SCHOLL, SEER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 330 (1922).
 - ¹⁵ HANS MEYER, HOFMANN: Monatsh. Chem. **37**, 712 (1916).
 - ¹⁶ BARBIER: Ann. Chim. (5), **7**, 532 (1876).
 - ¹⁷ GRAEBE: Liebigs Ann. **167**, 157, 161 (1873).
 - ¹⁸ GRAEBE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 4145 (1904).
 - ¹⁹ KRAEMER, SPILKER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 85 (1890).
 - ²⁰ PASCAL, NORMAND: Bull. Soc. chim. France (4), **9**, 1034 (1911).
 - ²¹ BRAUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 1661 (1917).
 - ²² MAYER, SIEGLITZ, LUDWIG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 1397 (1921). — BRAUN, MANZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1059 (1929).

1. Toluol, Methylenchlorid (oder CHCl_3) + AlCl_3 .¹ Mit 500 g Toluol, 100 g Acetylentetrachlorid, 130 g AlCl_3 90° rühren, dann kurz 125°. A: 42%.²
2. Di-p-tolylmethan im Luftstrom durch glühendes Rohr.³ Mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$. A: sehr gut.⁴
3. Phenyl-2.4-dimethylphenylcarbinol 12 Stn. kochen. A: 20%.⁵ Oder ebenso mit Phenyl-2.5-dimethylphenylketon.⁶

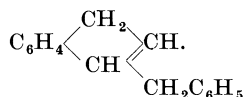
7. α,δ -Diphenyl- α,γ -butadien $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_5$.

1. ω -Bromstyrol, Ä + Mg. A: gering.⁷ Oder Phenylacetylen, verkupfertes Zink. A: gering.⁸
2. 42 g Zimtaldehyd, 56 g phenylessigsäures Na 230—240° + in 1¼ Stn. 60 g Acetanhydrid, noch ¼ St. erhitzen. A: 14 g.⁹ Oder 136 g Phenylessigsäure, 132 g Zimtaldehyd, 150 g Acetanhydrid, 110 g PbO 5 Stn. kochen. A: 34%.¹⁰
3. 18,4 g β -benzalpropionsäures Na, 12 g Benzaldehyd, 14 ccm Acetanhydrid 6 Stn. Wb. A: 1,2 g.¹¹ Oder 20—25 Min. 140°. ¹²

7a. α,β -Diphenyl- δ -methyl- α,γ -butadien.

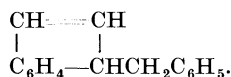
20,8 g α -Phenylzimtaldehyd, 125 ccm Bzl auf 4,8 g akt. Mg, 31,2 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, 100 ccm Ä, 18 Stn. kochen. A: 7,5 g.¹³

8. 1-Benzylinden



1. 30 g 65proz. Inden, 30 g Benzylchlorid, 45 g KOH 6 Stn. 160°. A: 8 g.¹⁴
2. Inden-Na, Benzylchlorid, Toluol 1 St. Wb. A: 30%.¹⁵

9. 3-Benzylinden



Indenyl-3-MgBr, Ä, Benzylchlorid.¹⁶

10. 1.3-Dimethylantracen $\text{C}_{14}\text{H}_8(\text{CH}_3)_2$.

1. $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOH}$, Zinkstaub dest.¹⁷
2. Benzylmesitylen durch ein glühendes Rohr.¹⁸

11. 2.6-Dimethylantracen $\text{C}_{14}\text{H}_8(\text{CH}_3)_2$.

1. p-Xylol oder 4.4'-Dimethyldibenzyl am hellrotglühenden Draht. A: gering.¹⁹

¹ LAVAUX: Ann. Chim. (8), 20, 445, 465 (1910).

² LAVAUX: Compt. rend. Acad. Sciences 141, 204 (1905).

³ FISCHER: Journ. prakt. Chem. (2), 79, 557 (1909).

⁴ KRAEMER, SPILKER, EBERHARDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 23, 3272 (1890).

⁵ ELBS: Journ. prakt. Chem. (2), 41, 3 (1890).

⁶ ELBS, LANSER: Journ. prakt. Chem. (2), 35, 474 (1887).

⁷ RUPE, PROSKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 1232 (1910).

⁸ STRAUS: Liebigs Ann. 342, 260 (1905).

⁹ THIELE, SCHLEUSNER: Liebigs Ann. 306, 198 (1899).

¹⁰ KUHN, WINTERSTEIN: Helv. chim. Acta 11, 87 (1928).

¹¹ THIELE: Liebigs Ann. 306, 154 (1899).

¹² BORSCHKE, HEIMBÜRGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 48, 968 (1915).

¹³ BURTON: Journ. chem. Soc. London 1932, 748.

¹⁴ THIELE, BÜHNER: Liebigs Ann. 347, 263 (1906).

¹⁵ WEISSGERBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 1437 (1911).

¹⁶ COURTOT: Compt. rend. Acad. Sciences 160, 524 (1915).

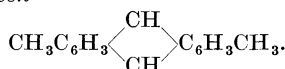
¹⁷ GRESLY: Liebigs Ann. 234, 238 (1886).

¹⁸ LOUISE: Ann. Chim. (6), 6, 186 (1885).

¹⁹ HANS MEYER, HOFMANN: Monatsh. Chem. 37, 697 (1916).

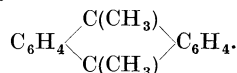
2. 400 ccm Toluol, 50 g Trioxymethylen + allm. 100 g AlCl₃ unter 65°. 4 T i. d. K. A: gut.¹
3. Toluol + Methylenchlorid, AlCl₃. A: ziemlich gut.² Oder + CHCl₃, CS₂, AlCl₃. A: gut.²
4. 500 g Toluol, 100 g Acetylentetrabromid, 130 g AlCl₃ 90° schütteln, kurz 125°. A: 42%.²
5. Toluol, Benzylchlorid, AlCl₃. A: gering. Ebenso m-Xylylchlorid, AlCl₃.³
6. 20 g Di-p-tolylmethan, 30 g Methylenchlorid, 30 g AlCl₃ kühlen, dann 100°. A: 8 g.⁴
7. 2.4.5' (oder 2.5.4')-Trimethylbenzophenon + etwas Luft über akt. Kohle bei 400°. ⁵
8. 2.4.3'-Trimethylbenzophenon 5 T kochen.⁶

12. 2.7-Dimethylantracen



Nach den Methoden 2—6 für das 2.6-Isomere. A: gering.¹⁻⁴

13. 9.10-Dimethylantracen



10,5 g 9-Methylantrhon, 50 ccm Ä auf (3,6 g Mg, 9,6 ccm CH₃J, Ä) 1 St. Wb. A: 7,5 g.⁷

14. 1.2.4-Trimethylantracen C₁₄H₇(CH₃)₃.
(CH₃)₃C₆H₂COC₆H₄COOH, Zinkstaub glühen.⁸

15. 1.3.6-Trimethylantracen C₁₄H₇(CH₃)₃.
2.4.2'.4'-Tetramethylbenzophenon anhaltend kochen. A: 25%.⁹

16. 1.4.6-Trimethylantracen C₁₄H₇(CH₃)₃.
2.5.2'.5'-Tetramethylbenzophenon 6 Stn. kochen. A: 25%.¹⁰

17. β.ε-Diphenyl-β.δ-hexadien C₆H₅C(CH₃):CHCH:C(CH₃)C₆H₅.
β-Brom-α-methylstyrol, Ä, Mg. Zersetzen mit Wasser.¹¹

18. α.ζ-Diphenyl-α.ε-hexadien C₆H₅CH:CHCH₂CH₂CH:CHC₆H₅.
67 g Cinnamylchlorid(bromid) auf 12 g akt. Mg, 150 g Ä. A: 15 g.¹²

18a. 1.6-Diphenylhexatrien C₆H₅CH:CHCH:CHCH:CHC₆H₅.

1. Phenylisocrotonsaures Na, Zimtaldehyd, Acetanhydrid. A: sehr gering.¹³
2. Etwas besser: 5 g Cinnamalchlorid, 50 ccm A, 10 g Zinkstaub 6 Stn. kochen.^{14, 15}

¹ FRANKFORTER, KOKATNUR: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 1533 (1914).

² LAVAUX: Compt. rend. Acad. Sciences **146**, 137, 346 (1908).

³ LAVAUX, LOMBARD: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 539 (1910).

⁴ LAVAUX: Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 1401 (1911).

⁵ E. P. 251270 (1926). ⁶ SEER: Monatsh. Chem. **32**, 157 (1911).

⁷ BARNETT, MATTHEWS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1437 (1926).

⁸ Siehe Note 17 auf S. 507. ⁹ ELBS: Journ. prakt. Chem. (2), **41**, 142 (1890).

¹⁰ ELBS: Journ. prakt. Chem. (2), **35**, 482 (1887).

¹¹ TIFFENEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **135**, 1348 (1902).

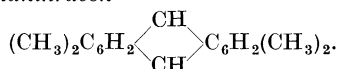
¹² RUPE, BÜRGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 174 (1910). — BRAUN, KÖHLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 84 (1918).

¹³ KNELL: Diss. München (1902). — SMEDLEY: Journ. chem. Soc. London **93**, 372 (1908).

¹⁴ Nicht mit Kupfer.

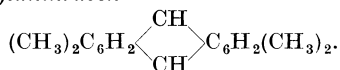
¹⁵ KUHN, WINTERSTEIN: Helv. chim. Acta **11**, 89 (1928).

19. 1.3.5.7-Tetramethylantracen



m-Xylol, Methylenchlorid, AlCl_3 1 T stehen, mehrere Stunden Wb.¹
Daneben, beim Arbeiten bei gew. Temperatur:

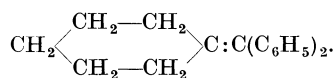
20. 1.3.6.8-Tetramethylantracen



1. A: gering.¹
2. m-Xylol, Acetylentetrbromid, AlCl_3 115—125°. A: gering.²
3. 4 Mol m-Xylol, 1 Mol Nickelcarbonyl, 4 Mol AlCl_3 mehrere Stunden 100°. ³

21. γ - ϵ -Diphenyl- β - δ -heptadien $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5):\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$.
 ω (α -Aethoxybenzal)acetophenon + $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, viel Ä.⁴

22. Diphenylmethylen cyclohexan



Hexahydrobenzoesäureester, PhenylMgBr, Ä. A: gut.⁵

23. Hexamethylantracen $\text{C}_{14}\text{H}_4(\text{CH}_3)_6$.

Pseudocumol, CH_2Cl_2 , AlCl_3 Wb.⁶

24. Phenylstyrylacetylen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHC}:\text{CC}_6\text{H}_5$.

20 g Phenylacetylen-Cu im CO_2 -Strom in 250 ccm Eg lösen, rühren, kochen, Luft durchsaugen. A: 6,6 g.⁷

25. α -Phenylnaphthalin $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

1. Festes Benzoldiazoniumchlorid allm. in geschmolzenes Naphthalin + etwas AlCl_3 einrühren.⁸
 2. Chlornaphthalin, üb. Bzl, AlCl_3 12 Stn. stehen, dann Wb. bis Beendigung der HCl-Entw. A: 40%. Mit Bromnaphthalin. A: 15%.⁹
 3. β -Naphthol, Bzl, AlCl_3 kochen.¹⁰
- 2.3.4-Tribromderivat: 2 g Diphenyldiacetylen, 25 ccm Eg E.K. in üb. Brom.
 $\frac{1}{2}$ St. E.K.¹¹

26. β -Phenylnaphthalin $\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

1. In geringer A: neben der α -Verbindung.⁸
2. 10 g Brombenzol, 10 g Naphthalin auf hellrotglühenden Natronkalk tropfen.¹²
3. 1 Mol β -Chlornaphthalin, $\frac{1}{4}$ Mol Chlor(Brom)benzol, Xylol, Na + $\frac{1}{20}$ des Chlornaphthalins Essigester 12 Stn. kochen. A: 12%, ohne Essigester A: 2—3%.¹⁰

¹ SEER: Monatsh. Chem. **33**, 37 (1912).

² ANSCHÜTZ: Liebigs Ann. **235**, 174 (1886).

³ DEWAR, JONES: Journ. chem. Soc. London **85**, 218 (1904).

⁴ REYNOLDS: Amer. chem. Journ. **44**, 328 (1910).

⁵ SCHMIDLIN, ESCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 893 (1912).

⁶ FRIEDEL, CRAFTS: Ann. Chim. (6), **11**, 272 (1887).

⁷ STRAUS: Liebigs Ann. **342**, 225 (1905).

⁸ MÖHLAU, BERGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 1198 (1893).

⁹ CHATTAWAY: Journ. chem. Soc. London **63**, 1188 (1893).

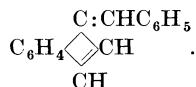
¹⁰ CHATTAWAY, LEWIS: Journ. chem. Soc. London **65**, 871 (1894).

¹¹ STRAUS: Liebigs Ann. **342**, 198, 233 (1905).

¹² SMITH, TAKAMATSU: Journ. chem. Soc. London **39**, 547 (1881).

4. α -Oxy- β -phenylpropionsäure, verd. H_2SO_4 200°.¹
5. 5 g Phenylglykol, 10 g Wasser + 80 g H_2SO_4 , 34 g Wasser heiß mischen, einige Minuten kochen. A: 70%.²
6. 10 g Phenylacetaldehyd, 20 g HCl , 300 g Wasser 3 Stn. 170—180° Rohr.³ Auch mit verd. H_2SO_4 , Eg kochen. A: mäßig.²
7. ω -Phenoxystyrol, HJ.⁴
8. 5,5 g α - γ -Dioxy- β - δ -diphenylvaleriansäure- γ -lacton, 100 ccm HJ (1,7) Rohr 14 Stn. 200—220°. A: 0,7 g.⁵
9. α -Phenyl-naphthalin über Silicagel, Kobaltsilicat oder Kupfersilicat 350°.⁶

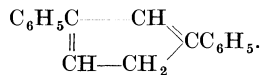
27. 3-Benzalinden



18 g 65proz. Inden, 10,6 g Benzaldehyd, 200 g Methanol + 28 g KOH, 100 ccm Methanol 24 Stn. stehen. A: 7 g.⁷

4-Chlorderivat: 4,1 g Inden, 100 ccm Methanol + 50 ccm 28proz. methylalk. KOH kochend + 5 g 4-Chlorbenzaldehyd. 5 Min. kochen. A: 4,5 g.⁸

28. 1.3-Diphenylcyclopentadien-1.3



10 g 1-Phenylcyclopenten-1-on-3, 400 ccm Ä allm. auf (1,54 g Mg, 10 g Brombenzol, 30 ccm Ä). 1 St. Wb.⁹

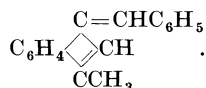
29. α -Benzyl-naphthalin $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

1. 100 g Benzylchlorid, 140 g Naphthalin, 20 g Zinkstaub Wb. A: 50 g.¹⁰ Oder 100 g Benzylchlorid, 200 g Naphthalin + 50 g ZnCl_2 1 $\frac{1}{2}$ Stn. 125°.¹¹ Oder 12,6 g Benzylchlorid, 63 g Naphthalin, 0,3 g P_2O_5 5 Stn. 200°. A: 70%.¹²
2. Aethylbenzyläther, Naphthalin, P_2O_5 .¹³
3. 10 g Naphthalin, 5 g Benzylchlorid, wenig AlCl_3 .^{11, 14}

30. β -Benzyl-naphthalin $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

20 g Naphthalin, 10 g Benzylchlorid 1 St. 160° + ganz allm. AlCl_3 .^{11, 14}

31. 1-Methyl-3-benzalinden



1. 1,3 g 1-Methylinden, 1,1 g Benzaldehyd, 10 ccm Methanol + 5 ccm 28proz. methylalk. KOH 12 Stn. stehen. A: 1,8 g.¹⁵

¹ MILLER, ROHDE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 1078 (1890).

² BREUER, ZINCKE: Liebigs Ann. **226**, 24, 49 (1884).

³ AUWERS, KEIL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 3910 (1903).

⁴ STOERMER, KIPPE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 4010 (1903).

⁵ SPÄTH: Monatsh. Chem. **33**, 1046 (1912).

⁶ MAYER, SCHIFFNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **67**, 68 (1934).

⁷ THIELE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3398 (1900).

⁸ BERNTHSEN: Liebigs Ann. **415**, 276 (1918).

⁹ BORSCHKE, MENZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 209 (1908).

¹⁰ MIQUEL: Bull. Soc. chim. France (2), **26**, 2 (1876).

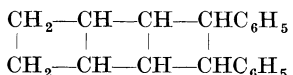
¹¹ ROUX: Ann. Chim. (6), **12**, 326 (1887).

¹² D. R. P. 281 802 (1914). ¹³ v. MEYER: Journ. prakt. Chem. (2), **82**, 539 (1910).

¹⁴ VINCENT, ROUX: Bull. Soc. chim. France (2), **40**, 165 (1883).

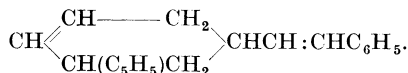
¹⁵ THIELE, BÜHNER: Liebigs Ann. **347**, 265 (1906).

40. 1,2-Diphenyltricyclooctan



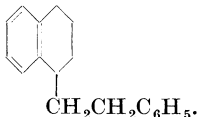
150 g Cinnamalessigsäure, 450 g Ba(OH)₂ dest. A: 35 g.¹ Auch mit Allocinnamal-
essigsäure.²

41. 1-Phenyl-3-styrylcyclohexen-5



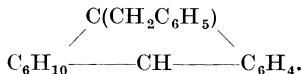
1. α -Phenyl- α,γ -butadien 3 Stn. 250° oder im H₂-Strom 150—155° oder kochen
mit Pyridin oder aufbewahren, rascher bei Belichtung. Oder Erhitzen im Dunkeln
auf 150°.³

2. Allocinnamalessigsäure, Chinclin dest.²

41a. β -Phenylaethyltetralin

1 g Phenylpropylalkohol, 2 g ZnCl₂ 10 Min. Vakuum 200°. A: 75%.⁴

42. 9-Benzylhexahydroanthracen



10 g Hexahydroanthron, 100 ccm Ä auf (1,2 g Mg, 6,3 g Benzylchlorid, Jod,
50 g Ä) 10°, dann Wb.⁵

43. Diphenyldiacetylen C₆H₅C:C:C:CC₆H₅.

1. Phenylacetylen-Cu, alk. NH₃ mit Sauerstoff schütteln. A: über 93%.^{6,7} Oder
20 g Phenylacetylen-Cu, 80 g Ferricyankalium, 12,5 g KOH, 250 g Wasser ver-
reiben, mehrere Stunden stehen. A: 65%.⁸

2. PhenylacetylenMgBr, Ä mit trockenem Sauerstoff oder mit Nitrobenzol, Ä.⁹

3. 30 g phenylpropionsaures Cu, 100 ccm Pyridin ³/₄ Stn. Wb. A: sehr gut.⁸

2-Nitroderivat: 2-Nitrophenylacetylen, Phenylacetylen, A + ammon. CuCl,
Niederschlag + KOH, Ferricyankalium.¹⁰

2,2'-Dinitroderivat: Die feuchte Cu-Verbindung von 10 g 2-Nitrophenylacetylen
mit 22,5 g Ferricyankalium, 3,8 g KOH, 34,2 g Wasser ox. 24 Stn. stehen.¹¹

3,3'-Dinitroderivat: 3-Nitrophenylacetylen-Cu, alk. K₃Fe(CN)₆.¹²

¹ DÖBNER, SCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 148 (1907).

² DÖBNER, STAUDINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 4325 (1903).

³ STOBBE, REUSS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3496 (1912). — LEBEDEV, JO-
VANOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **48**, 999 (1916).

⁴ BRAUN, KOCHENDÖRFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 2175 (1923).

⁵ GRIGNARD: Bull. Soc. chim. France (4), **1**, 127 (1907).

⁶ MANCHOT: Liebigs Ann. **387**, 291 (1912).

⁷ SALKIND, FUNDYLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 129 (1936). Im CO₂-Strom
A: 51,8%.

⁸ STRAUS: Liebigs Ann. **342**, 224 (1905).

⁹ JOZITSCH, ORELKIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 728 (1910).

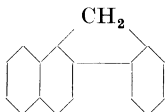
¹⁰ BAEYER, LANDSBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**, 58 (1882).

¹¹ D. R. P. 19266 (1881).

¹² REICH: Arch. Sciences physiques nat., Genève (4), **45**, 191 (1918).

43a. α,δ -Diphenyl- α,γ -butadien $C_6H_5CH:CHCH:CHC_6H_5$.

1. ω -Bromstyrol, Mg, Ä mit $CuCl_2$. A: 45%.¹
2. 136 g Phenylessigsäure, 132 g Zimtaldehyd, 150 g Acetanhydrid, 110 g PbO 5 Stn. kochen. A: 43%.²

44. Naphthofluoren

β -Benzyl-naphthalin durch glühendes Rohr. A: gering.³

45. 1.3-Diphenylbenzol $C_6H_5C_6H_4C_6H_5$.

1. Benzol durch glühendes Rohr.⁴
2. m-Dichlorbenzol, Chlorbenzol, Essigester zu Na in siedendem Xylol tropfen. A: 12%.⁵
3. Festes Benzoldiazoniumchlorid aus 110 g HCl-Anilin, 100 g Amylnitrit in 85 g geschmolzenes Diphenyl + allm. 20 g $AlCl_3$.⁶

46. Di-p-tolylbutadiin $CH_3C_6H_4C:CC:CC_6H_4CH_3$.

p-Tolylacetylen-Cu, alkal. $K_3Fe(CN)_6$.⁷

46a. 1.8-Diphenyloctatetraen.

236 g Bernsteinsäure, 528 g Zimtaldehyd, 446 g PbO , 610 g Acetanhydrid 10 Min. 140° schütteln, 5 Stn. kochen. A: 16%.² Mit 3fachem Üb. an Zimtaldehyd. A: 33%.

46b. Diphenyldecapentaen $C_6H_5[CH:CH]_5C_6H_5$.

48,4 g Dihydromuconsäure, 105,6 g Zimtaldehyd, 46,6 g PbO , 90 g Acetanhydrid in 20 Min. auf 180°, 2 Stn. kochen. A: 7%.²

46c. Diphenyldodecahexaen $C_6H_5[CH:CH]_6C_6H_5$.

Bernsteinsäure, m-Phenylpentadienal, Acetanhydrid, PbO 5 Stn. kochen. A: 10%.⁸

46d. Diphenyltetradecaheptaen $C_6H_5[CH:CH]_7C_6H_5$.

Dihydromuconsäure, Acetanhydrid, Phenylpentadienal, PbO . A: 4%.⁸

46e. Diphenylhexadecaocctaen $C_6H_5[CH:CH]_8C_6H_5$.

Dihydromuconsäure, Phenylheptatrienal, Acetanhydrid, PbO . A: 4%.⁸

47. 1.4-Diphenylbenzol $C_6H_5C_6H_4C_6H_5$.

1. Benzol durch glühendes Rohr.⁹
2. Benzol, K 230—250° Rohr.¹⁰
3. 70 g 1.4-Dibrombenzol, 100 g Brombenzol, Ä, Na. A: 12,5 g.¹¹
4. Festes Benzoldiazoniumchlorid, Diphenyl, $AlCl_3$ wie das 1.3-Isomere. Aus 110 g HCl-Anilin A: 3,8 g.¹²

¹ KYRIMIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 324 (1924).

² KUHN, WINTERSTEIN: Helv. chim. Acta **11**, 87 (1927).

³ GRAEBE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 954 (1894).

⁴ OLGIATI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 3386 (1894).

⁵ CHATTAWAY, EVANS: Journ. chem. Soc. London **69**, 983 (1896).

⁶ MÖHLAU, BERGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 1999 (1893).

⁷ KUNCKELL: Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **23**, 188 (1913).

⁸ KUHN, WINTERSTEIN: Helv. chim. Acta **11**, 111 (1928).

⁹ SCHULTZ: Liebigs Ann. **174**, 230 (1874).

¹⁰ SCHLENK, MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 4060 (1913).

¹¹ RIESE: Liebigs Ann. **164**, 172 (1872).

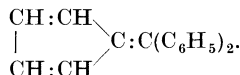
¹² MÖHLAU, BERGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 1998 (1893).

5. 22 g p-Aminodiphenylsulfat mit 12 g Amylnitrit diaz., + 30 ccm Bzl, 10 g Ameisensäure 0° + 50 g Cu-Pulver rühren. A: 0,3 g.¹

6. 400 g CuSO₄, 5 aq., 5 l Wasser 80° + 500 g Zinkstaub, 30 ccm Eg 1 Min. rühren + 500 g Zimtaldehyd 80° 5 Min. rühren. A: 20 g.²

4-Chlorderivat: Diphenyl-bis-diazoniumchlorid-4.4', Bzl, AlCl₃.³

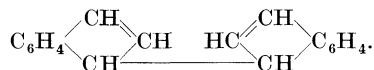
48. ω-ω-Diphenylfulven



1. Cyclopentadien 30° auf Benzophenon, + 1 Atom Na, 15 T. A.⁴

2. CyclopentadienylMgBr, Ä, Benzophenon.⁵

49. Diindenyl-3.3'



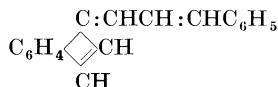
Indenyl-3-MgBr, Ä + Jod, Toluol. A: 82%.⁶

50. α-Phenyl-α-(naphthyl-1-)aethylen C₁₀H₇C(C₆H₅):CH₂.

1. 3 g Phenyl-α-naphthylketon auf (5 g CH₃J, Mg, Ä). 3 Stn. kochen. Mit verd. H₂SO₄ schütteln.⁷

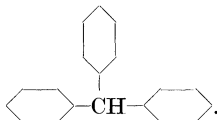
2. 10 g Bromnaphthalin, 1,2 g Mg, Ä + 6 g Acetophenon.⁸

51. 3-Cinnamalinden



7,2 g 65proz. Inden, 5,2 g Zimtaldehyd + 0,075 g KOH, 20 ccm Methanol 24 Stn. stehen.⁹ A: 4 g.

52. Triphenylmethan



1. 292 g Bzl, 116 g CCl₄ 0° + 100 g AlCl₃ 24 Stn. stehen. + 110 g Ä 20 Min. schütteln, 24 Stn. stehen, in 650 g Eis, 25 ccm HCl gießen. A: 84%.¹⁰ Oder 30 g CCl₄, 100 g Bzl, 5 g Al 1 St. kochen. A: 11,2 g.¹¹

2. 60 g Bzl, 10 g CHCl₃ + allm. 10 g FeCl₃ Wb.¹²

3. 100 g Bzl, 10 g Chlorpikrin + allm. 200 g AlCl₃. Mehrere Tage Wb. A: gut.¹³

¹ GERNGROSS, SCHACHNOW, JONAS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 750 (1924).

² KUHN, WINTERSTEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 434 (1927).

³ CASTELLANETA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 2800 (1897).

⁴ THIELE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 672 (1900).

⁵ GRIGNARD, COURTOT: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 1766 (1914).

⁶ GRIGNARD, COURTOT: Compt. rend. Acad. Sciences **154**, 362 (1912).

⁷ ACREE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2757 (1904).

⁸ STOERMER, SIMON: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 4167 (1904).

⁹ THIELE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3399 (1900).

¹⁰ Org.-Synth. I, 532 (1932).

¹¹ RAY, DUTT: Journ. Indian chem. Soc. **5**, 103 (1928).

¹² MEISSEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2422 (1899).

¹³ BOEDTKER: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 727 (1908).

4. 1200 ccm Bzl, 150 g Pentachloraethan + allm. 150 g AlCl_3 70°, bis 155 g HCl abgesp. A: gut.¹
 5. 53 g Bzl, 25 g Benzhydrol, 18 g AlCl_3 0—8° 3 T stehen. A: 19,6 g.²
 6. Bzl, Aethylbenzhydriyläther, P_2O_5 . A: gut.³
 7. Chlorbenzol, CCl_4 + viel Bzl, Na 20° 1 T stehen.⁴
 8. (40 g Brombenzol, 6,2 g Mg, Jod, Ä) + 10,3 g CHCl_3 , Ä zutropfen. A: 80%.⁵
Mit CHJ_3 oder CHBr_3 A: 25%.⁶
 9. 1 kg Bzl, 200 g Benzalchlorid, 25 g AlCl_3 2 Stn. 50—60°, einige Minuten kochen. A: 30%.⁷ Oder mit *Ce*-Pulver.⁸
 10. Benzalchlorid, 2 Mol Quecksilberdiphenyl Rohr 150°.⁹
 11. (6,5 g Mg, 40 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, Spur Jod, Ä) + 20,6 g Benzalchlorid, 80 ccm Ä 2 Stn. kochen. A: 21%.¹⁰
 12. Benzotrchlorid, 3 Mol Bzl, AlCl_3 . A: gut.¹¹
 13. α . α' -Dibromdibenzyl, Bzl, AlCl_3 .¹²
 14. 100 g Benzaldehyd, 147 g Bzl, 100 g ZnCl_2 6—8 Stn. 250—270°. A: 13 g.¹³
Oder mit AlCl_3 .¹⁴
- α -Chlortritan:* 1.35 g Bzl, 10 g CCl_4 + allm. 12,5 g AlCl_3 ohne Kühlung. 1 St. Wb. A: 85%.¹⁵ Oder mit CS_2 2 T 0°. A: 93%.¹⁶ Mit FeCl_3 A: üb. 75%.¹⁷
2. 45 g CHCl_3 , üb. Bzl, 45 g AlCl_3 50°. A: 11,6 g.⁷
 3. Benzophenonchlorid, Bzl, AlCl_3 .¹⁸
- 4- α -Dichlorderivat:* Benzophenonchlorid, 2,5 Mol Chlorbenzol Wb. + allm. AlCl_3 . A: sehr gut, mit FeCl_3 schlechter.¹⁹
- 2.5-Dichlorderivat:* 6 g 2.5-Dichlorbenzaldehyd, 25 ccm Bzl, 25 ccm Monohydrat kühlen, 1 T schütteln. A: gering.²⁰
- 2.4'.4''-Trichlortritan:* CCl_4 , 6 Mol Chlorbenzol, AlCl_3 mehrere Stunden 60—70°. A: 40%. Daneben 4.4'.4''-Trichlortritan.²¹
- 4-Brom- α -chlortritan:* Benzophenonchlorid, 2,5 Mol Brombenzol + allm. AlCl_3 80° mehrere Stunden. A: 53%, mit FeCl_3 schlechter.¹⁹
- 4.4'-Dibromtritan:* 3 g 4.4'-Dibrombenzhydrol, 50 ccm Bzl, 15 ccm H_2SO_4 12 Stn. stehen.²²
- 4.4'.4''-Tribromtritylchlorid:* CCl_4 , 5 Mol Brombenzol, 1,5 Mol AlCl_3 75°. A: gut. Daneben 2.4'.4''-Tribromtritylchlorid.²¹
- 4-Jodtritylchlorid:* Benzophenonchlorid, Jodbenzol + allm. AlCl_3 . Wb. A: gut, mit FeCl_3 schlechter.¹⁹

¹ MOUNEYRAT: Bull. Soc. chim. France (3), 3, 727 (1908).

² HUSTON, FRIEDEMANN: Journ. Amer. chem. Soc. 40, 791 (1918).

³ v. MEYER: Journ. prakt. Chem. (2), 82, 540 (1910).

⁴ SCHMIDLIN: Compt. rend. Acad. Sciences 137, 59 (1903).

⁵ REYCHLER: Bull. Soc. chim. France (3), 35, 738 (1906).

⁶ BODROUX: Bull. Soc. chim. France (3), 31, 585 (1904).

⁷ BÖESEKEN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 22, 307, 311 (1903).

⁸ LAL, DUTT: Journ. Indian chem. Soc. 9, 565 (1932).

⁹ KEKULÉ, FRANCHIMONT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 5, 907 (1872).

¹⁰ REYCHLER: Bull. Soc. chim. France (3), 35, 739 (1906).

¹¹ SCHWARZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 14, 1523 (1881).

¹² ANSCHÜTZ: Liebigs Ann. 235, 208 (1886).

¹³ GRIEPENTROG: Liebigs Ann. 242, 329 (1887).

¹⁴ SCHAARSCHMIDT, HOMANN, SZEMZÖ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1914 (1925).

¹⁵ BÖESEKEN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 24, 210 (1905).

¹⁶ NORRIS, SANDERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 32, 2422 (1899).

¹⁷ Siehe Note 12 auf S. 514.

¹⁸ BÖESEKEN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 23, 101 (1904).

¹⁹ GOMBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 1633 (1904).

²⁰ GNEHM, SCHÜLLE: Liebigs Ann. 299, 354 (1898).

²¹ GOMBERG, CONE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 3281 (1906).

²² GOLDTHWAITE: Amer. chem. Journ. 30, 463 (1903).

o-Nitrotritan: 5 ccm Chlorpikrin, 20 ccm Bzl, 1 g Al, 20 g HgCl₂ mehrere Stunden 45°. ¹

2-Nitrotritan: 20 g *o*-Nitrobenzaldehyd, 150 g Bzl + in mehreren Stunden 25 g AlCl₃ i. d. K. 2—3 T stehen. A: 70%. ²

3-Nitrotritan: *m*-Nitrobenzaldehyd, Bzl, 1/2 Vol. H₂SO₄ 24 Stn. stehen. A: sehr gut. ³

4-Nitrotritan: 5 g *p*-Nitrobenzaldehyd, 20 g Benzaldehyd, 20 g H₂SO₄ 24 Stn. stehen. ⁴

4-Nitrotritylchlorid: 100 g α,α -Dichlor-4-nitrodiphenylmethan, 500 g Bzl, 60 g AlCl₃ 4 Stn. kochen. ⁵

53. *3,5*-Diphenyltoluol CH₃C₆H₃(C₆H₅)₂.

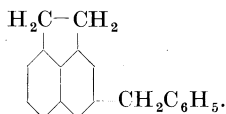
Acetophenon, alk. Na-Aethylat. ^{6, 7}

4-Chlorderivat: 4-Chloracetophenon, Na-Aethylat, A Rohr 130—140°. ⁷

54. *4*-Phenyllditan C₆H₅CH₂C₆H₄C₆H₅.

5 g Diphenyl, 4 g Benzylchlorid, Zn-Staub 100°. A: gut. ⁸

55. *4*-Benzylacenaphthen



50 g Acenaphthen, 30 g Benzylchlorid, 30 g ZnCl₂ 125°, dann 2 Stn. 160—170°. ⁹

56. α,β -Triphenylaethan (C₆H₅)₂CHCH₂C₆H₅.

880 g Bzl, 12 g Al-Pulver, 180 g HgCl₂ + 43 g α,β -Dichloraethylen einl. 0°. 3 Stn. bei 20°. A: 12 g. ¹⁰

β -Chlorderivat: Bzl, Chloral, AlCl₃. ¹¹

57. α,β -Diphenyl- $\alpha,\gamma,\epsilon,\eta$ -octatetraen C₆H₅CH:CHCH:CHCH:CHCH:CHC₆H₅.

Zimtaldehyd + bernsteinsaures Na, Acetanhydrid 20 Stn. 90° (Gelbe Form) ¹² oder + Bernsteinsäureester, Na-Aethylat (Farblose Form). ¹³

58. α,α,α -Triphenylaethan (C₆H₅)₃CCH₃.

1. 8 g Tritylchloromethan, wenig Ä allm. auf (1,03 g Mg, 4 g CH₃Br, 30 ccm Ä). A: 95%, mit CH₃J. A: 70%. ¹⁴

2. Trityl-Na, Ä, CH₃J 6 Stn. stehen. ¹⁵

3. 30 g Triphenylbrommethan, Bzl rasch auf 5 g Zn(CH₃)₂ tropfen, im CO₂-Strom kurz kochen. A: 73%. ¹⁶

¹ RAY: Journ. chem. Soc. London **117**, 1339 (1920).

² KLIEGL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 494 (1907).

³ TSCHACHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 188 (1888).

⁴ BAEYER, LÖHR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 1622 (1890).

⁵ BAEYER, VILLIGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 606 (1904).

⁶ STOBBE, HEUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 1959 (1901).

⁷ GASTALDI, CHERCHI: Gazz. chim. Ital. **45 II**, 264, 271 (1915).

⁸ GOLDSCHMIEDT: Monatsh. Chem. **2**, 433 (1881).

⁹ DZIEWOŃSKI, DOTTA: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 376 (1904).

¹⁰ BÖESEKEN, BASTET: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **32**, 199 (1913).

¹¹ COMBES: Ann. Chim. (6), **12**, 272 (1887).

¹² FITTIG, BATT: Liebigs Ann. **331**, 160 (1904).

¹³ FICHTER, HIRSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2189 (1901).

¹⁴ GOMBERG, CONE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1466, 2964 (1906). — SPÄTH: Monatsh. Chem. **34**, 2013 (1913).

¹⁵ SCHLENK, MARCUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 1667 (1914).

¹⁶ E. FISCHER, FISCHER: Liebigs Ann. **194**, 263 (1878).

59. 4-Methyltritan $(C_6H_5)_2CHC_6H_4CH_3$.

1. Benzhydrol, Toluol, P_2O_5 Wb.,¹ oder 2 g Benzhydrol, Toluol, 2 g $SnCl_4$ 1 St. kochen. A: sehr gut.²

2. Phenyl-p-tolylcarbinol, Bzl, P_2O_5 Wb.³

3. Diphenylbrommethan, p-TolylMgBr, Ä.²

α -Chlorderivat: 30 g α,α -Dichlorditan, 15 g Toluol, 200 g CS_2 + allm. 30 g $FeCl_3$ mehrere Stunden stehen, Wb. A: 90%.⁴

60. 1.2-Dibenzylbenzol $C_6H_5CH_2C_6H_4CH_2C_6H_5$.

1. Benzylchlorid, Bzl, Zn.⁵

2. 120 g Bzl, 40 g Methylal, 400 g Eg + H_2SO_4 -Eg (1:1 Vol.) bis Benzolabscheidung. 24 Stn. stehen. + Langsam 2 kg H_2SO_4 E.K. Mehrere Stunden stehen E. K. A: 10 g.^{5, 6}

3. 150 g Diphenylmethan, 30 g Benzylchlorid, 7 g $AlCl_3$. A: 23 g.⁷

4. 55 g Benzylalkohol (oder Aethylbenzylaether), 50 g Bzl + allm. unter kühlen, rühren 40 g $AlCl_3$. 30—35°. A: gering.⁸

61. 1.3-Dibenzylbenzol $C_6H_5CH_2C_6H_4CH_2C_6H_5$.

1. Sym. Dibromdimethylaether, üb. Bzl, $AlBr_3$.⁹

2. Benzylchlorid (oder Aethylbenzylaether), Bzl + $AlCl_3$ ¹⁷ oder $SnCl_4$.¹⁰

62. 1.4-Dibenzylbenzol $C_6H_5CH_2C_6H_4CH_2C_6H_5$.

1. Benzylchlorid, Bzl, Zn.⁵

2. 100 g Formalin, 400 ccm H_2SO_4 bei -5° bis 0° in 250 ccm Bzl, 400 ccm Essigester tropfen.¹¹

3. Bzl, Methylal, H_2SO_4 .⁵

4. 30 g Benzylchlorid, 150 g Diphenylmethan, 7 g $AlCl_3$.⁷

5. Sym. Dibromdimethylaether, üb. Bzl, $AlBr_3$.⁹

6. Benzylalkohol (oder Aethylbenzylaether), Bzl, $AlCl_3$.⁸ Oder mit $SnCl_4$.¹⁰

62 a. p-Dimethyldibenzylbenzol $CH_3C_6H_4CH_2C_6H_4CH_2C_6H_4CH_3$.

p-Xylylenbromid, Toluol, $ZnBr_2$ 100° , dann dest. A: 25%.¹²

63. α,β,γ -Triphenylpropan $C_6H_5CH_2CH(C_6H_5)CH_2C_6H_5$.

1. Benzylchlorid(bromid, jodid) auf Methyl(Aethyl)MgCl(Br, J) Ä.¹³

2. 1.2.3-Trichlor(brom)propan, Bzl, $AlCl_3$.¹⁴

α,γ -Dinitroderivat: Benzaldehyd, 2 Mol Phenylnitromethan + aliph. Amin.¹⁵

64. α,α,β -Triphenylpropan $CH_3CH(C_6H_5)CH(C_6H_5)_2$.

2 g Diphenylindon, 2,5 g HJ, 0,4 g rot. P Rohr 6 Stn. 155° .¹⁶

¹ BISTRZYCKI, GYR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 659 (1904).

² BODROUX: Compt. rend. Acad. Sciences **161**, 132 (1915).

³ Siehe Note 16 auf S. 516.

⁴ GOMBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1632 (1904).

⁵ ZINCKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**, 31 (1876).

⁶ BAEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 221 (1873).

⁷ RADZIEWANOWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 3237 (1894).

⁸ HUSTON, FRIEDEMANN: Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 2530 (1916).

⁹ RABZIEWITSCH-SUBKOWSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 701 (1914).

¹⁰ ZONEW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **48**, 565 (1916).

¹¹ THIELE, BALHORN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1467 (1904).

¹² CONNERADE: Bull. Soc. chim. Belg. **40**, 144 (1931).

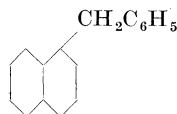
¹³ SPÄTH: Monatsh. Chem. **34**, 1992 (1913).

¹⁴ SPÄTH, MERCKLIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 2935 (1885).

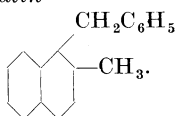
¹⁵ HEIM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2019 (1911).

¹⁶ DAHL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 2839 (1896).

65. 1.2.2-Triphenylpropan.

1.1-Diphenylaethyl-K, Benzylchlorid oder Triphenylaethyl-K, CH_3J .¹66. 2.4-Dimethyltritan $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$.Benzhydrol, üb. m-Xylol, P_2O_5 4 Stn. kochen. A: gut.²67. 2.5-Dimethyltritan $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$.Benzhydrol, üb. p-Xylol, P_2O_5 4 Stn. kochen.³68. 3.4-Dimethyltritan $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$.Benzhydrol, üb. o-Xylol, P_2O_5 4 Stn. kochen.²69. 4.4'-Dimethyltritan $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$.30 g Benzaldehyd, 60 g Toluol, 40 g H_2SO_4 4 T schütteln.⁴70. 3.5-Di-p-tolyltoluol $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.4-Methylacetophenon, Na-Aethylatlösung 130—140°.⁵71. α -Aethyltritan $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$.1. 25 g α -Chlortritan, Bzl, Zinkaethyl. A: 3 g.⁶2. α -Chlortritan, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä.⁶3. Tritan-K, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$.⁶72. Tri-p-tolylmethan $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{CH}$. α -Chlorderivat: 700 ccm Toluol, 350 ccm CCl_4 , 1 l CS_2 aufkochen. + 350 g AlCl_3 in 2—3 T i. d. K. A: 40%. FeCl_3 schlechter.⁷73. α -Propyltritan $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.23 g α -Chlortritan auf (3,4 g Mg, 20 g Propylbromid, Ä). 12 Stn. stehen, 2 Stn. kochen.⁶74. α -Isopropyltritan $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$.25 g α -Chlortritan auf (3 g Mg, 18 g Isopropylbromid, Ä). 12 Stn. stehen, 2 Stn. kochen. A: 6 g.⁶75. 2.5.2'.5'-Tetramethyltritan $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$.1. Phenyl(2,5-dimethylphenyl)carbinol, p-Xylol, P_2O_5 4 Stn. kochen. A: 60%.⁸2. Bis-(2,5-dimethylphenyl)carbinol, Bzl, P_2O_5 4 Stn. kochen.⁸76. Dibenzylmesitylen $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$.20 g Benzylmesitylen, 60 g Benzylchlorid 155° + 0,5—0,7 g AlCl_3 .⁹77. α -tert. Butyltriphenylmethan $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CC}(\text{CH}_3)_3$.Triphenylbrommethan, tert. ButylMgCl, Ä mehrere Stn. kochen.¹⁰77 a. α -Benzyl-naphthalin150 g Naphthalin, 100 g Benzylchlorid, 50 g ZnCl_2 125°.¹¹¹ ZIEGLER, SCHNELL: Liebigs Ann. **437**, 243 (1924).² HEMILIAN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 3061 (1886).³ HEMILIAN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**, 2360 (1883).⁴ KLIÉGL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 85 (1905).⁵ GASTALDI, CHERCHI: Gazz. chim. Ital. **45 II**, 274 (1915).⁶ GOMBERG, CONE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2961 (1906).⁷ SCHMIDLIN, HODGSON: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 436 (1908).⁸ ELBS: Journ. prakt. Chem. (2), **35**, 476, 485 (1887).⁹ LOUISE: Ann. Chim. (6), **6**, 197 (1885).¹⁰ HANTZSCH, K. H. MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 339 (1910).¹¹ DZIEWOŃSKI, DZIECZYLEWSKI: Acad. Krakau **1927 A**, 273.

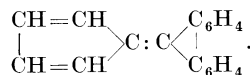
77b. 1-Benzyl-2-methylnaphthalin



50 g β -Methylnaphthalin, 30 g Benzylchlorid, 35 g ZnCl_2 2 Stn. $70\text{--}100^\circ$, 2 Stn. $100\text{--}140^\circ$.¹

78. Hexaphenyläthan $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

1. Triphenylchlormethan, Bzl, Nickelcarbonyl mehrere Tage stehen.²
2. Triphenylchlormethan, Triphenylmethyl-Na, Ä.³
3. 20 g Triphenylchlormethan, auf (50 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$, Mg, Ä) + 500 ccm Ä E.K. A: 5 g.⁴
4. 17 g Triphenylacetylchlorid auf (40 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$, Mg, 150 ccm Ä) 2 T 20° . A: 4,8 g.⁴
5. Triphenylmethylchlorid (besser als -bromid) in wasserfreiem Lösungsmittel + Zn,⁵ mol. Ag,⁵ pyrophor. Fe⁶ oder Hg⁷ schütteln. A: gut.⁵
6. 30 g Triphenylmethylchlorid, 150 ccm Bzl (oder 180 ccm Ligroin) + 60 g Cu-Bronze in CO_2 $3/4$ Stn. kochen. A: 70%.⁸
7. Triphenylmethylchlorid, Aceton, NaJ.⁹
8. 20 g Triphenylmethylchlorid, 0,2 g Jod, 4 g Mg, 200 ccm Ä, 40 Min. kochen. A: 10 g.¹⁰
9. TriphenylmethylMgCl, Ä + ber. Menge Brom, SO_2 , Benzotrithlorid oder Diphenyldichlormethan.¹¹
10. TriphenylmethylMgCl, Ä el. in flüss. SO_2 .¹²
11. 2 g Hydrazotriphenylmethan, 60 ccm Bzl 0° + allm., im CO_2 -Strom (1,5 g Brom, 20 ccm 10proz. Na_2CO_3 , E.K.).¹³
12. Pentaphenyläthan, Benzoessäureester (oder Anisol) in CO_2 aufkochen, rasch abkühlen.¹⁴

79. ω -Diphenylenfulven

Cyclopentadien, Fluorenon, alk. Na-Aethylat. A: gering.¹⁵

79a. α -Phenylstilben $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

1. BenzylMgCl, Ä + geschmolz., heißes Benzophenon.¹⁶
2. 5 g Benzaldehyd, 5 g Diphenylketen-Chinolin 6 Stn. 150° . A: 2,5 g.¹⁷

¹ DZIEWOŃSKI, RITT: Acad. Krakau 1927 A, 181.

² SCHLENK, MAIR, BORNHARDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 1176 (1911).

³ SCHLENK, MARCUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 1667 (1914).

⁴ SCHMIDLIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 1139 (1910).

⁵ GOMBERG: Journ. Amer. chem. Soc. 23, 496 (1901).

⁶ WOHL in SCHMIDLIN: Das Triphenylmethyl 32 (1914).

⁷ GOMBERG in SCHMIDLIN: Das Triphenylmethyl 49, 53 (1914).

⁸ SCHMIDLIN, GARCIA-BANUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 3191 (1912). — WIELAND: Ber. Dtsch. chem. Ges. 48, 1096 (1915).

⁹ ALBRECHT in SCHMIDLIN: Das Triphenylmethyl 32 (1914).

¹⁰ SCHMIDLIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 423 (1908).

¹¹ WOHL in SCHMIDLIN: Das Triphenylmethyl 40 (1914).

¹² SCHLENK, WEICKEL, HERZENSTEIN: Liebigs Ann. 372, 13 (1910).

¹³ WIELAND: Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 3023 (1909).

¹⁴ GOMBERG: Journ. Amer. chem. Soc. 36, 1146 (1914).

¹⁵ COURTOT: Ann. Chim. (9), 4, 196 (1915).

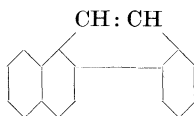
¹⁶ HELL, WIEGANDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 1431 (1904).

¹⁷ STAUDINGER, KON: Liebigs Ann. 384, 89 (1911).

3. 40 g Benzoesäurebenzylester auf (9 g Mg, 60 g C₆H₅Br, 300 ccm Ä) unter Kühlen. 10 Stn. Wb. A: 0,55 g.¹

β-Chlorderivat: 10 g Triphenylacetaldehyd, 10 g PCl₅ schmelzen.²

80. Chrysen



1. 100 g Inden d. glüh. Rohr. A: 15 g (75 g Inden zurückgewonnen).³

2. Benzyl-*α*-naphthylmethan d. glüh. Rohr.⁴

3. Naphthalin, Cumaron d. glüh. Rohr. A: gering.⁵

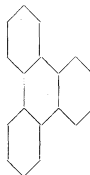
4. 6 g Phenylidihydronaphthylaethan, 30 ccm CS₂, 3 g AlCl₃ 2 Stn. Wb. A: 1,2 g.⁶

5. 100 g Naphthalin, 200 g Tetralin 16 Stn. am glühenden Draht. A: 20 g.⁷

80 a. *α*-Phenyl-*β*-(3,4-dihydronaphthyl-1-)aethan: C₆H₅CH₂CH₂C₁₀H₉.

2 g Mg, 0,5 g J, 15 ccm Ä, 15 g *β*-Phenylaethylbromid 0° + 12 g *α*-Tetralon, 15 ccm Ä 1 St. Wb. A: 8 g.⁸

81. Triphenylen

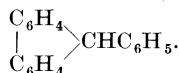


Bzl durch glühendes Rohr. A: gering.⁹

81 a. *α*-(Naphthyl-1-)*β*-(3,4-dihydronaphthyl-1-)aethan C₁₀H₇CH₂CH₂C₁₀H₉.

20 g *β*-(Naphthyl-1-)aethylMgCl, 100 ccm Ä + 29 g *α*-Tetralon, 100 ccm Ä 12 Stn. Wb. A: 28 g.⁸

82. 9-Phenylfluoren



1. Benzoesaures (oder phthalsaures) Ca oder Ba dest. A: gering.¹⁰

2. 5 g 9-Chlorfluoren, 50 ccm Bzl, 15 g AlCl₃ 3 Stn. Wb.¹¹

3. Triphenylmethan, K 300°, bis Gasentwicklung schwach. Dest.^{11, 12}

4. Triphenylchlormethan, POCl₃ dest.¹³

5. 10 g 9-Oxyfluoren, 12 g P₂O₅, Bzl Rohr 5 Stn. 140—150°.¹⁴

¹ STADNIKOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 2140 (1914).

² DANILOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **51**, 125 (1919).

³ SPILKER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 1544 (1893).

⁴ BURGNER, GRAEBE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 1079 (1879).

⁵ KRAEMER, SPILKER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 84 (1890).

⁶ RUZICKA, HÖSLI: Helv. chim. Acta **17**, 472 (1934).

⁷ HANS MEYER: Unveröffentlichte Beobachtung.

⁸ RUZICKA, HÖSLI: Helv. chim. Acta **17**, 472 (1934).

⁹ SCHMIDT, SCHULTZ: Liebigs Ann. **203**, 135 (1880).

¹⁰ MILLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 1489 (1879).

¹¹ WERNER, GROB: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2897 (1904).

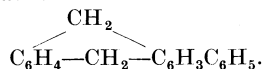
¹² HANRIOT, SAINT-PIERRE: Bull. Soc. chim. France (3), **1**, 775 (1889).

¹³ GOMBERG, CONE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3545 (1904).

¹⁴ HEMILIAN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 202 (1878).

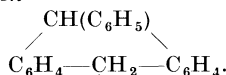
6. 40 g Triphenylcarbinol, 80 g krist. Phosphorsäure vorsichtig schmelzen, dest. A: 50%.¹
 7. 20 g Fluoran, 120 g Natronkalk, 120 g Zinkstaub dest.² Oder Hydrofluoransäure, Baryt dest.³

83. 2-Phenylidihydroanthracen



6 g 4'-Phenylbenzophenoncarbonsäure-2, 7,2 ccm HJ, 1,2 g rot. P Rohr 4 Stn. 140—145°. A: 1,7 g.⁴

84. 9-Phenylidihydroanthracen



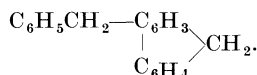
Triphenylmethancarbonsäure-2, HJ 1,7 + rot. P 6 Stn. 180—200°.⁵

85. 9-Tolylfluoren



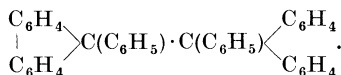
10 g 9-Oxyfluoren, Toluol (ges. Lösung) + 12 g P₂O₅ 5 Stn. 140°. A: gut.⁶

86. 2-Benzylfluoren



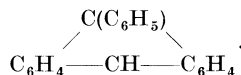
Fluoren, Benzylchlorid, Zinkstaub erhitzen. A: gering.⁷

87. α.β-Diphenyl-α.β-bis-diphenyläthan



- 5 g 9-Chlor-9-phenylfluoren, 80 ccm Bzl, Luftabschluß + mol. Ag 2 Stn. schütteln oder + 15 g Cu in CO₂ kochen. A: 1 g.^{8, 9}
- 9-Phenylfluoren, 9-Chlor-9-phenylfluoren, Bzl, Luftabschluß, *Sonnenlicht*, Rohr mehrere Stunden. A: sehr gering.⁹
- Triphenyl, Bzl 45 T im diffusen Tageslicht.¹⁰

88. 9-Phenylanthracen



- Bzl, CHCl₃, AlCl₃.¹¹
- 50 g Triphenylmethan, 600 g CHCl₃, 40 g AlCl₃ einige Minuten kochen.¹²

¹ KLEGL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 287 (1905).

² MEYER, HOFFMEYER, SAUL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 2121, 3586 (1892).

³ MEYER, SAUL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 3586 (1892).

⁴ SCHOLL, NEOVIUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1081 (1911).

⁵ BAEYER: Liebigs Ann. **202**, 63 (1880).

⁶ HEMILIAN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 203 (1878).

⁷ GOLDSCHMIEDT: Monatsh. Chem. **2**, 443 (1881).

⁸ GOMBERG, CONE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2969 (1906).

⁹ SCHLENK, HERZENSTEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1754, 3545 (1910).

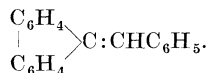
¹⁰ SCHMIDLIN, GARCIA-BANUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1345 (1912).

¹¹ FRIEDEL, CRAFTS: Ann. Chim. (6), **1**, 495 (1884).

¹² LINEBARGER: Amer. chem. Journ. **13**, 554 (1891).

3. 20 ccm H_2SO_4 schütteln mit 10 g o-Bis-(α -oxybenzyl)benzol, α . α' -Diphenylbenzofurandihydrid oder 2-Oxymethyltriphenylcarbinol oder mit α . α -Diphenylbenzofurandihydrid, Bzl kurz Wb.¹

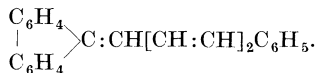
89. 9-Benzalfluoren



20 g Fluoren, 6 g Na, 500 ccm A + 18 g Benzaldehyd, 40 g A 45° 14 T stehen. A: 17 g.² Bei nur 1½ Stn. Kondensation A: 63%³

o-, *m*-, *p*-Chlorderivate: 16,6 g Fluoren, Chlorbenzaldehyd + 4 g Na, 250 ccm A 60—70°. A: *o* 15%, *m*, *p* 70%, *m*-Brom 70%⁴

89 a. 1-Biphenylen-6-phenylhexatrien



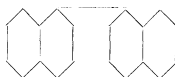
6 g Na in 300 ccm A, 20 g Fluoren 50° + 20 g Phenylpentadienal, 40 ccm A bei 10° 3 Stn. stehen. A: 11%³

89 b. 1-Biphenylen-8-phenyloctatetraen



8 g Fluoren, 150 ccm 2proz. Na-Aethylat 55° + 5 g Phenylheptatrienal, 50 ccm A 1 St. 50°. A: 5%^{3, 5}

90. α . α -Dinaphthyl



1. Naphthalin am hellrotglühenden Draht.⁶
2. Naphthalin, MnO_2 , H_2SO_4 (mit etwas über 1 Vol. Wasser verd.) kochen bis zähflüssig.⁷
3. α -Bromnaphthalin, Bzl, Na Wb. A: gering.⁸
4. 5 g α -Jodnaphthalin, 2,5 g Cu-Bronze 285°. A: 74%⁹ Oder 200 g α -Bromnaphthalin, 75 g Cu, 5 g Jod 5 Stn. 280—285°¹⁰
5. α -Chlornaphthalin, *Li* 17½ Stn. 263°¹¹
6. 20,7 g α -Bromnaphthalin, 300 ccm Ä, 2,43 g Mg¹²
7. (31,1 g Bromnaphthalin, 3,69 g Mg, Ä) + 31,6 g $CrCl_3$ schütteln, 2 Stn. Wb. A: 21,6 g.¹³ Mit $CuCl_2$ E.K., dann 1 St. Wb. A: 80%¹⁴

¹ GUYOT, CATEL: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 569, 1133, 1135 (1906).

² THIELE, HENLE: Liebigs Ann. **347**, 296 (1906).

³ KUHN, WINTERSTEIN: Helv. chim. Acta **11**, 119 (1928).

⁴ SIEGLITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1517 (1919).

⁵ BARRELET: Diplomarbeit Techn. Hochschule Zürich (1927).

⁶ HANS MEYER, HOFMANN: Monatsh. Chem. **37**, 708 (1916).

⁷ SMITH: Journ. chem. Soc. London **35**, 225 (1879).

⁸ LOSSEN: Liebigs Ann. **144**, 88 (1867).

⁹ ULLMANN, BIELECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2184 (1901).

¹⁰ SCHOEPFLE: Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 1566 (1923).

¹¹ SPENCER, PRICE: Journ. chem. Soc. London **97**, 388 (1910).

¹² SPÄTH: Monatsh. Chem. **34**, 2013 (1913).

¹³ BENNETT, TURNER: Journ. chem. Soc. London **105**, 1061 (1914).

¹⁴ KYRIMIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 324 (1924).

4.4'-Dijodderivat: Basisch schwefelsaures α -Jodosonaphthalin, Eg 37° oder α -Jodosonaphthalin, P_2O_5 .¹

5.5'-Dinitroderivat: 10 g 5-Jod-1-nitronaphthalin, 10 g Cu-Pulver 1 $\frac{1}{4}$ Stn. 220 bis 230° (Bad). A: 3,3 g.²

8.8'-Dinitroderivat: 1-Jod-8-nitronaphthalin, Cu-Bronze in Nitrobenzol kochen. A: 43,5%. Oder 8-Nitro-1-naphthalindiazoniumsulfat + neutr. CuOH-Suspension.³

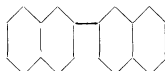
2.4.2'.4'-Tetranitroderivat: 10 g 4-Chlor-1.3-dinitronaphthalin, 10 g Cu-Pulver, 20 ccm Nitrobenzol $\frac{1}{2}$ St. kochen.⁴

4.4'-Dijod-3.3'-dinitroderivat: 1.4-Dijod-2-nitronaphthalin, Cu, Nitrobenzol 5 Stn. kochen.⁵

2.2'-Disulfosäure: 1.2-Jodnaphthalinsulfonat, Cu-Pulver. A: sehr schlecht.⁶

Na-8.8'-Disulfonat: Na-8-Jodnaphthalinsulfonat in Wasser, Cu, etwas $CuSO_4$ 1 St. kochen. A: gut.⁶

91. β - β -Dinaphthyl



1. Naphthalin über hellrotglühenden Draht. A: sehr gut.⁷

2. Naphthalin + 20% $AlCl_3$ 100—160°.⁸ Oder α -Bromnaphthalin, $AlCl_3$ 6 Stn. 30—35°.⁹

3. 130 g Naphthalin schmelzen + 26 g $AlCl_3$. 2 Stn. CH_3Cl einleiten.¹⁰ Oder mit Methylenchlorid, $CHCl_3$ oder Ni-Carbonyl.¹¹

4. 100 g β -Chlornaphthalin, 3 g Xylol, 5 g Essigester + etwas üb. Na 40 Stn. kochen und wiederholt kleine Mengen Na und Essigester zusetzen. A: 38%, ohne Essigester A: 4,7%.¹² Mit Jodnaphthalin keine Reaktion.¹³

5. 75 g β -Jodnaphthalin, 5 g Cu-Pulver 230—260°. A: 67,5 g.¹³

6. α -Naphthol-Al dest. A: gut.¹⁴

7. 10 g α - α -Dinaphthyl, 400 g CS_2 , 50 g $AlCl_3$ 3 $\frac{1}{2}$ Stn. kochen.¹⁵

8. K-Naphthalindisulfonat Kalischmelze in Fe-Tiegel.⁶

1.1'-Dinitroderivat: 5 g 2-Jod-1-nitronaphthalin, 2 g Cu-Bronze, 10 g Nitrobenzol 1 St. kochen. A: 1,4 g.¹⁶

4.4'-Dinitroderivat: 3-Jod-1-nitronaphthalin, frisch gefälltes Cu, Nitrobenzol 5 Stn. kochen.⁵

K-1.1'-Disulfonat: K-2.1-Jod(Brom)naphthalinsulfonat, Cu, $CuSO_4$ in Wasser. A: gut. Oder die Diazoverbindung aus K-2-Naphthylamin-1-sulfonat in Tetraaminocuprosulfatlösung¹⁷ bis Ende der N_2 -Entwicklung.⁶

¹ WILLGERODT, SCHLÖSSER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 697 (1900).

² SCHOLL: Monatsh. Chem. **42**, 407 (1921).

³ HODGSON, CROOK: Journ. chem. Soc. London 1937, 571.

⁴ RINDL: Journ. chem. Soc. London **103**, 1917 (1913).

⁵ HODGSON, ELLIOTT: Journ. chem. Soc. London 1937, 123.

⁶ CUMMING, MUIR: Journ. Roy. techn. Coll. **4**, 61 (1937).

⁷ Siehe Note 6 auf S. 522.

⁸ FRIEDEL, CRAFTS: Bull. Soc. chim. France (2), **39**, 195 (1883).

⁹ WEITZENBÖCK, SEER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1997 (1913).

¹⁰ BISCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 1905 (1890).

¹¹ BODROUX: Bull. Soc. chim. France (3), **25**, 496 (1901). — HOMER: Journ. chem. Soc. London **97**, 1146 (1910).

¹² CHATAWAY, LEWIS: Journ. chem. Soc. London **65**, 879 (1894). — CHATAWAY: Journ. chem. Soc. London **67**, 657 (1895).

¹³ ULLMANN, GILLI: Liebigs Ann. **332**, 50 (1904).

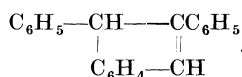
¹⁴ GLADSTONE, TRIBE: Journ. chem. Soc. London **41**, 17 (1882).

¹⁵ WEITZENBÖCK: Monatsh. Chem. **32**, 998 (1911).

¹⁶ VESELY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 138 (1905).

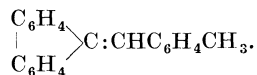
¹⁷ 20 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 150 ccm Wasser, 20 g NH_4OH (0·88) + 9 g $NH_2OH \cdot HCl$, 7 g KOH, 100 ccm Wasser.

92. 2,3-Diphenylinden

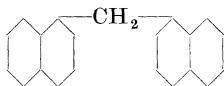


11 g α,β,γ -Triphenyl- α -propylen, 50 ccm CHCl_3 kühlen, + allm. 6,5 ccm Brom in 50 ccm CHCl_3 .¹

93. 9(2-Methylbenzal)fluoren

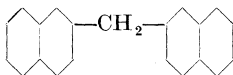


16,6 g Fluoren + 4 g Na, 250 g A + $\frac{1}{10}$ Mol o-Methylbenzaldehyd 60—70°. A: 70%. Analog 9(4-Methylbenzal)fluoren.²

94. Di- α -naphthylmethan

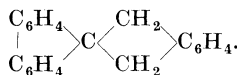
1. 5 g Naphthalin, 1 g Methylal, 20 g CHCl_3 0° + allm. 10 g H_2SO_4 . 12 Stn. schütteln. A: 6%.³

2. 23 g Essigsäurechlormethylester, 60 g Naphthalin, 15 g ZnCl_2 3 Stn. Wb. A: 7%.³

95. Di- β -naphthylmethan

As. Dichloräthan, Naphthalin, AlCl_3 kühlen. Im Vakuum dest.⁴

96. 9-o-Xylylenfluoren



Fluoren, o-Xylylendibromid, üb. KOH 8 Stn. 230°.⁵

97. α,α,δ -Triphenyl- α,γ -butadien $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CHCH}:\text{CHC}_6\text{H}_5$.

Diphenylketen-Chinolin, Zimtaldehyd 2 Stn. 140—150° im H_2 -Strom.⁶

98. α,β -Di(naphthyl-1-)äthan $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$.

1. Abwechselnd Zinkstaub und HCl bei 30—40° in alk. α -Thionaphthoesäureamid.⁷

2. α -Methylnaphthalin, S Rohr 72 Stn. 300°.⁸

3. (22 g 1-Brommethylnaphthalin, 3 g Mg, 50 ccm Ä) auf 5 g Acetaldehyd, 50 ccm Ä.⁹

4. α -Naphthyl-1- β -(3,4-Dihydronaphthyl-1-)äthan, P_2O_5 dest.¹⁰

4,4-Dinitroderivat: 6,2 g 4-Nitromethylnaphthalin, 4,9 g Oxalsäureester + 0,77 g Na, 10 g A 15 Min. kochen. A: 6,5 g.¹¹

¹ ORECHOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 95 (1914).

² SIEGLITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1515 (1919).

³ WHEELER, JAMIESON: Journ. Amer. chem. Soc. **24**, 752 (1902).

⁴ HOMER: Journ. chem. Soc. London **97**, 1143 (1910).

⁵ FEENT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3890 (1907).

⁶ STAUDINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4258 (1909).

⁷ BAMBERGER, LODTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 54 (1888).

⁸ FRIEDMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 281 (1916).

⁹ MAYER, SIEGLITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 1852 (1922).

¹⁰ RUZICKA, HÖSLI: Helv. chim. Acta **17**, 472 (1934).

¹¹ MAYER, OPPENHEIMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 2140 (1916).

100. α,β -Di(naphthyl-2-)aethan $C_{10}H_7CH_2CH_2C_{10}H_7$.

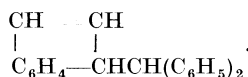
1. (22 g 3-Brommethylnaphthalin, 3 g Mg, 50 ccm Ä) auf 5 g Acetaldehyd, 50 ccm Ä.¹
2. β -Methylnaphthalin, S Rohr 72 Stn. 300°.¹

101. 1.3-Distyrylbenzol $C_6H_5CH:CHC_6H_4CH:CHC_6H_5$.

4.6-Dinitroderivat: 20 g 4.6-Dinitro-m-xylo, 22 g Benzaldehyd + 30 Tr. Piperidin 190° 15 Min. A: 14 g. Oder in Amylalkohol 3 Stn. kochen. A: 5 g.²

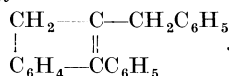
2.4.6-Trinitroderivat: 25 g 2.4.6-Trinitro-m-xylo, 40 g Benzaldehyd in 100 ccm Amylalkohol + 50 Tr. Piperidin 3 Stn. kochen. A: 18 g.²

102. 3-Benzhydrylinden



Diphenylbrommethan, Indenyl-3-MgBr, Ä.¹⁰

103. 1-Phenyl-2-benzylinden



1. α,β -Dibrom- α,γ -diphenyl- β -benzylpropan 150—155°.⁴
2. 55 g Phenyloxydibenzylaethanol, 540 g H_2SO_4 , 400 ccm Wasser 3 Stn. kochen.⁵

104. α,α -Di(naphthyl-1-)aethan $(C_{10}H_7)_2CHCH_3$.

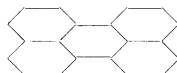
β,β,β -Trichlorderivat: 300 g Chloralhydrat, 800 g Naphthalin, 350 g $CHCl_3$ + allm. 1 l 10proz. Oleum schütteln, 3 Stn. stehen. A: 70%.⁶

Dinitroderivat: Nitromethylnaphthalin, Oxalester, 2fache Menge K-Aethylat.⁷

105. 1.1'-Dimethyldinaphthyl-2.2' $CH_3C_{10}H_6C_{10}H_6CH_3$.

10 g 2-Jod-1-methylnaphthalin, 8 g Cu-Pulver langsam 220—260°, 10 Stn. 260°.⁸

106. Perylen



1. Dinaphthyl-1.1', $AlCl_3$ 140° oder 1-Bromnaphthalin, $AlCl_3$ 140° oder Naphthalin, $AlCl_3$ 180°. A: gering.⁹

2. 10 g 2.2'-Dioxydinaphthyl-1.1', 10 g PCl_5 , 10 g sirup. phosphorige Säure 350°, dann dest.¹⁰

3. 1.8-Dijodnaphthalin, Cu-Pulver 260°.⁹

4. 2.2'-Dinaphthyl, $AlCl_3$ (evtl. in inert. Lösung) 130—160°.¹¹

5. 2.2'-Dioxy-1.1'-dinaphthyl, H_3PO_3 , PCl_3 schnell auf 500°. A: 60%.¹²

6. 2.2'-Dichlor-1.1'-dinaphthyl, H_3PO_3 500°. A: 75%.¹²

¹ Siehe Note 9 auf S. 524. ² BORSCHIE: Liebigs Ann. **386**, 369 (1911).

³ COURTOT: Compt. rend. Acad. Sciences **160**, 525 (1915).

⁴ ORECHOW, GRINBERG: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **48**, 1719 (1915).

⁵ ROGER, MCKENZIE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 279 (1929).

⁶ ELBS: Journ. prakt. Chem. (2), **47**, 55 (1893).

⁷ WISLICENUS, MUNDINGER: Liebigs Ann. **436**, 55 (1924).

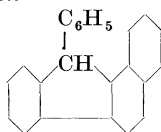
⁸ SCHOLL: Monatsh. Chem. **39**, 234 (1918).

⁹ SCHOLL, SEER, WEITZENBÖCK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 2203 (1910). — WEITZENBÖCK, SEER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1996 (1913).

¹⁰ HANSGIRG, ZINKE: Monatsh. Chem. **40**, 404 (1919).

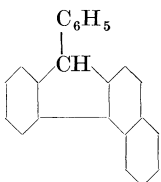
¹¹ D. R. P. 608135 (1935).

¹² E. P. 136564 (1921).

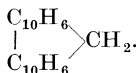
106a. 9-Phenyl-1.2-benzofluoren

Naphthalin, Benzophenonchlorid, 5—10 T. Toluol 0° + AlCl₃ 20 Min. kochen.
Daneben

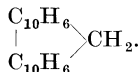
9-Phenyl-3.4-benzofluoren



wenn nur 5 Min. gekocht wird.¹

107. α.α-Dinaphthofluoren

- 15 g Di-α-naphthylcarbinol, 10 g Bernsteinsäureanhydrid allm. auf 170—190°. A: 3,7 g. Oder in 1 St. mit 30 g Phosphorsäure auf 175°, 1/2 St. 175°. A: 60%.²
- 10 g Di-α-naphthylcarbinol, 200 ccm Eg kochen + 20 g Zink 5 Stn. kochen unter Zutropfen von HCl. A: 3 g.^{2, 3}

108. β.β-Dinaphthofluoren

Di-β-naphthylcarbinol mit wasserabspaltenden Mitteln. A: gering.⁴

109. 9-Cinnamalfluoren

40 g Fluoren + 12 g Na, 600 ccm A 55° + 40 g Zimtaldehyd, 40 g A schütteln,
3 Stn. stehen i. d. K. A: 21 g.⁵

110. Di-α-naphthostilben C₁₀H₇CH:CHC₁₀H₇.

- 10 g α-Naphthylnitromethan-Na, 20 g 10proz. NaOH Rohr 10 Stn. 150—160°.⁶
- 24 g α-Methylnaphthalin, 3 g S Rohr 72 Stn. 300°. A: gering.⁷

111. Di-β-naphthostilben C₁₀H₇CH:CHC₁₀H₇.

- 10 g β-Naphthylnitromethan-Na, 20 g 10proz. NaOH Rohr 180—200°.⁶
- 24 g β-Methylnaphthalin, 3 g S Rohr 72 Stn. 300°.⁸
- β-Thionaphthoesäureamid, A, Zinkstaub, HCl.⁹

¹ CLAR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 515 (1930).

² TSCHITSCHIBABIN, MAGIDSON: Journ. prakt. Chem. (2), **90**, 170 (1914).

³ SCHMIDLIN, MASSINI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 2387 (1909).

⁴ SCHMIDLIN, HUBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 2832 (1910).

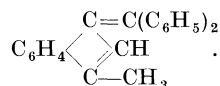
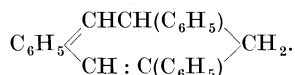
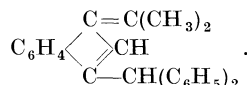
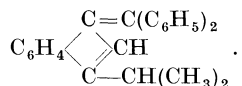
⁵ THIELE, HENLE: Liebigs Ann. **347**, 304 (1906).

⁶ WISLICENUS, WREN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 509 (1905).

⁷ FRIEDMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 279 (1916).

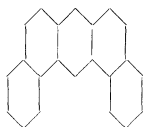
⁸ FRIEDMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 1354 (1916).

⁹ BAMBERGER, LODTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 55 (1888).

112. α,α -Di(naphthyl-1)-äthylen $(C_{10}H_7)_2C:CH_2$. β,β -Dichlor(brom)derivat: Naphthalin, Chloral (Bromal), $AlCl_3$ unterhalb 0° .¹**113.** α -Benzhydrylnaphthalin $(C_6H_5)_2CHC_{10}H_7$.1. Diphenylbrommethan, α -NaphthylMgBr, Ä.²2. 10 g Benzhydrol, 15 g Naphthalin + 15 g P_2O_5 5 Stn. $140-145^\circ$.³ Oder mit H_2SO_4 .⁴Chlorderivat: 20 g Benzophenonchlorid, Naphthalin, 10 T. CS_2 , $AlCl_3$ 20° , dann Wb. A: 10 g. Mit $FeCl_3$ schlechter.⁵**114.** 1-Methyl-3-diphenylmethyleninden1. 13 g 1-Methylinden, 27 g Benzophenon + 5 g *K*, 100 ccm A 17 Stn. kochen. A: 9,5 g.⁶2. 4 g 1-Benzhydrylinden, 1 g Trioxymethylen, 70 ccm A + 20 ccm methylalk. 28proz. KOH 1 St. kochen.⁶**115.** 1.3.5-Triphenylcyclohexadien-1.31.3-Diphenylcyclohexen-3-on-5 auf üb. C_6H_5MgBr , Ä.⁷**116.** 1-Benzhydryl-3-isopropylideninden5,6 g 1-Benzhydrylinden, 15 ccm Aceton 15 Min. mit 10 ccm methylalk. kochen KOH 28proz. A: 6 g.⁶**117.** 1-Isopropyl-3-diphenylmethyleninden1-Isopropyliden, Benzophenon, 28proz. alk. KOH + A oder Pyridin.⁶**118.** γ -Methyl- α,ζ -diphenyl- β -benzyl- $\alpha,\gamma,\varepsilon$ -hexatrien $C_6H_5CH:CHCH:C(CH_3)\cdot C(CH_2C_6H_5):CHC_6H_5$.7 g α -Cinnamalpropionsäureester, Ä auf großen Üb. von BenzylMgBr, Ä. $\frac{1}{2}$ St. stehen. A: 3,5 g.⁸**119.** $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetraphenyl- α,β -di(naphthyl-1)-äthan $(C_6H_5)_2C(C_{10}H_7)C(C_{10}H_7)\cdot (C_6H_5)_2$.1. 3 g Diphenyl- α -naphthylchlormethan, 10 g Cu-Bronze in CO_2 kochen bis¹ FRANKFORTER, KRITSCHESKY: Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 387 (1915).² BODROUX: Compt. rend. Acad. Sciences **161**, 132 (1915).³ LEHNE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**, 358 (1880).⁴ HEMILIAN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**, 678 (1880).⁵ GOMBERG, SCHOEPFLE: Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 1658 (1919).⁶ WÜEST: Liebigs Ann. **415**, 313, 331 (1918).⁷ KOHLER: Amer. chem. Journ. **37**, 387 (1907).⁸ REIMER, REYNOLDS: Amer. chem. Journ. **48**, 219 (1912).

eingedunstete Probe mit geschmolzenem Phenol nicht mehr blaugrün. A: gut.¹
 2. 4 g Diphenyl- α -naphthylchloromethan, 95 ccm Bzl, 4 g mol. Ag oder Hg
 mehrere Stunden schütteln. A: 2 g.^{2, 3}

120. Dinaphthanthracen



1. Naphthalin, sym. Tetrabromaethan, AlCl_3 .⁴
2. Naphthalin, Ni-Carbonyl, AlCl_3 .⁴

121. Picen



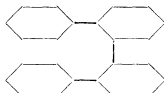
1. 24 g α -Methylnaphthalin, 3 g S 72 Stn. Rohr 300°.⁵
2. α,β -Di(naphthyl-1-)aethylen über rotglühende Glasscherben.⁶
3. Naphthalin, Aethylenbromid, AlCl_3 .⁷
4. α,β -Di(naphthyl-1-)aethan, CS_2 , AlCl_3 2 Stn. Wb.⁸

122. Tetraphenyl $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$.

1. Benzol durch glühendes Rohr⁹ oder Diphenyl am glühenden Draht.¹⁰
2. 4 g 4-Joddiphenyl, 4 g Cu 250—270°, 10 Min. 270°. A: 82,5%.¹¹ Oder 15 g Brom(Jod)diphenyl, 50 ccm Ä, 1,6 g akt. Mg, 8,7 g CuCl_2 8 Stn. Wb. A: 63% (53%).¹²
3. 12 g 4-Joddiphenyl, 30 ccm Ä, 50 ccm Bzl + 1,8 g Mg (möglichst stark mit Jod akt.) 14 Stn. rühren, kochen.¹³
4. p-Bromdiphenyl, 5proz. methylalk. KOH, 1proz. Pd- CaCO_3 , Hydrazin. A: 15%. Besser 1 g p-Joddiphenyl, 50 ccm 5proz. methylalk. KOH, 3 g Pd- CaCO_3 + 3 g Hydrazin in 1½ Stn. A: 41%.^{14, 15}

Dichlor(brom)tetranitroderivat: 3,3'-Dinitrobenzidin in starker H_2SO_4 diazotieren, mit Cu-Bronze und HCl (HBr) zersetzen.¹⁶

122 a. 2,2-Diphenyldiphenyl



4 g 2-Joddiphenyl, 4 g Cu-Bronze 225°, 10 Min. 260°. Analog 3,3-Diphenyldiphenyl.¹²

¹ SCHLENK: Liebigs Ann. **394**, 193 (1912). ² Siehe Note 7 auf S. 526.

³ GOMBERG, SCHOEPFLE: Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 1664 (1917).

⁴ HOMER: Journ. chem. Soc. London **97**, 1148 (1910).

⁵ Siehe Note 5 auf S. 527.

⁶ HIRN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 3341 (1899).

⁷ LESPIEAU: Bull. Soc. chim. France (3), **6**, 238 (1891). — HOMER: Journ. chem. Soc. London **97**, 1144 (1910).

⁸ RUZICKA, HÖSLI: Helv. chim. Acta **17**, 472 (1934).

⁹ SCHMIDT, SCHULTZ: Liebigs Ann. **203**, 134 (1880).

¹⁰ HANS MEYER, HOFMANN: Monatsh. Chem. **37**, 711 (1916).

¹¹ ULLMANN, MEYER: Liebigs Ann. **332**, 52 (1904).

¹² BOWDEN: Journ. chem. Soc. London **1931**, 1112.

¹³ RUPE, ISELIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 45 (1916).

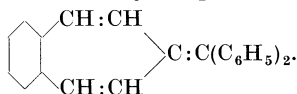
¹⁴ BUSCH, SCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2614 (1929).

¹⁵ Spuren von Kupfer vergiften den Katalysator.

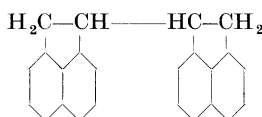
¹⁶ CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT: Journ. chem. Soc. London **103**, 2080 (1913).

123. 1.3.5-Triphenylbenzol $C_6H_3(C_6H_5)_3$.

1. Acetophenon mit HCl sättigen, mehrere Tage 30°. Mutterlauge wieder mit HCl sättigen. A: 60%.¹
 2. Acetophenon Rohr 10 Stn. 350°. A: 42%.² Oder mit 1% Jod 180—190°.³ Oder mit CaH_2 kochen, bis braun.⁴
 3. 25 g Acetophenon, 52 g Kaliumpyrosulfat, 4 g H_2SO_4 30 Stn. 45°. A: 85%.⁵
 4. 25 g Acetophenon, 19 g Formamid, 20 g $ZnCl_2$ 9 Stn. 170—180°.⁶
 5. Acetophenondiaethylacetal, Acetylchlorid unter stürmischem Aufkochen⁷
 6. Dypnon destillieren.⁸
 7. 10 g Phenylacetaldehyd + 5 g KOH, 30 g A 36 Stn. 190°. A: 2,3 g.⁹
 8. Phenylacetylen, 5 Mol 33proz. Methyl(Aethyl)amin Rohr 5 Stn. 260°. A: fast quant.¹⁰
 9. α -Chlorstyrol, HCl 40°. Explosion!¹¹
 10. α - β -Dijodzimtsäure, HCl (1:10) Rohr 120°. ¹²
 11. 137 g Anthranilsäure, 192 g Benzoylessigester 125 Stn. 220—240°. A: 10%.¹³
 12. 19 g Acetophenonanil, 1 g HCl-Anilin 1 St. 200—210°. A: 55%. Auch mit Dypnonanil.¹⁴
- 4.4'.4''-Trichlorderivat: 4-Chloracetophenon, alk. Na-Aethylat 130—140°. ¹⁵

124. 5-Diphenylmethylen-1.2-benzocycloheptatrien-1.3.6

1 g 1.2-Benzocycloheptatrien-1.3.6-on-5, 1 g Diphenylketen-Chinolin 3 Stn. 130°. ¹⁶

125. Diacenaphthyl-1.1'

2 g β -Heptacyclen oder α -Heptacyclen, 1,5 ccm HJ (1,5) + 0,5 g reinem Phosphor Rohr 8 Stn. 180—185°. ¹⁷

127. 4.4'-Diphenylditan $C_6H_5C_6H_4CH_2C_6H_4C_6H_5$.

1. 15 g Diphenyl, 250 g Eg, 5 g Methylal, etwas H_2SO_4 24 Stn. stehen. Innerhalb 24 Stn. + 100 g Eg., 100 g H_2SO_4 . Nach 12 Stn. + 200 g H_2SO_4 .¹⁸
2. Diphenyl, Dichlormethan, CS_2 , $AlCl_3$ Sonnenlicht. A: gering.¹⁹

¹ ENGLER, BERTHOLD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**, 1123 (1874).
² ENGLER, DENGLE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 1445 (1893).
³ D. R. P. 250236 (1912).
⁴ SCHLENK, KARPLUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1679 (1928).
⁵ ODELL, HINES: Journ. Amer. chem. Soc. **35**, 82 (1913). — BERNHAUER, MÜLLER, NEISER: Journ. prakt. Chem. (2) **145**, 301 (1936).
⁶ REICH: Monatsh. Chem. **25**, 975 (1904).
⁷ CLAISEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 1020 (1898).
⁸ DELACRE: Bull. Acad. Roy. Belg. **26**, 538 (1892).
⁹ STOERMER, BIESENBACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 1965 (1905).
¹⁰ KRANUSKI, KIPRIANOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **56**, 1 (1925).
¹¹ BÉHAL: Bull. Soc. chim. France (2), **50**, 637 (1888).
¹² PERATONER: Gazz. chim. Ital. **22 II**, 77 (1892).
¹³ NIEMENTOWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2048 (1905).
¹⁴ REDDELIEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2716 (1913).
¹⁵ GASTALDI, CHERCHI: Gazz. chim. Ital. **45 II**, 273 (1915).
¹⁶ STAUDINGER, KON: Liebigs Ann. **384**, 127 (1911).
¹⁷ DOLIŃSKI, DZIEWOŃSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 1925 (1915).
¹⁸ WEILER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**, 1188 (1874).
¹⁹ ADAM: Ann. Chim. (6), **15**, 254 (1888).

128. 4-Phenyltritan $(C_6H_5)_2CHC_6H_4C_6H_5$.

α -Chlorderivat: 40 g Diphenyl, 100 ccm CS_2 + 26 g $AlCl_3$ in 10 Min., kochen, 40 g Benzophenonchlorid eintropfen, 10 Min. kochen. A: 50 g.¹

129. Tetraphenylmethan $C(C_6H_5)_4$.

1. Triphenylmethanazobenzol, 3—4 T. Sand 100°, CO_2 -Strom. A: 20%. Oder + Cu-Bronze 110°.²
2. Triphenylchlormethan, C_6H_5MgBr 150°. A: 12%.³
3. 10 g Triphenylcarbinolaethylaether auf (2,4 g Mg, 18 g Brombenzol, 30 g Ä bei 120—140° konz.) 200°. A: 12%.³

130. $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetraphenylaethan $(C_6H_5)_2CHCH(C_6H_5)_2$.

1. 3 g Diphenylbrommethan, 15 ccm Essigester, 6 g Zink 12 Stn. stehen. A: 95%.⁴
2. Diphenylchlor(besser als -brom)methan, Bzl, Na (besser als Ag) mehrere Tage kochen. A: 90%, oder für sich dest.⁵
3. 40 g Benzhydrylchlorid, 200 ccm Ä in 20—25 Min. auf 4 g Mg, 50 ccm Ä, Jod, + 20 g Dimethylsulfat rühren, 4 Stn. Wb. A: 95,5%.⁶
4. 1 kg Bzl, 300 g CS_2 , 60 g Chloral 60° + allm. 60 g $AlCl_3$. A: 15 g.⁷
5. Bzl + Stilbendibromid, α,β,β -Tribrom- α -phenylaethan, Tolandibromid + $AlCl_3$. A: gut.⁸
6. Benzhydrol oder Dibenzhydrylaether 3—5 Stn. 300°.⁹
7. Benzhydrol, Eg, Zink, konz. HCl kochen, oder Dibenzhydrylaether, Eg, Sn, konz. HCl kochen.¹⁰
8. Benzhydrol, Cu-Pulver 290° oder Dibenzhydrylaether im H_2 -Strom + Cu-Pulver erhitzen.¹¹
9. Benzhydrol wiederholt mit Bernsteinsäure dest.¹⁰ Oder über Cu bei 350° oder über ThO_2 bei 420°.¹²
10. Benzaldehyd, Ä + PhenylMgBr, Ä, Pyridin + Mg.¹³
11. Benzoldiazoniumsulfatlösung auf in Wasser susp. Cuproacetylenid 0°, rühren.¹⁴
12. α,β -Dichloraethylen oder 20 g Trichloraethylen auf 400 g Bzl, 90 g $HgCl_2$, 6 g Al-Pulver 3 Stn. Wb.¹⁵
13. PhenylMgBr, Ä + Ameisensäureester + Mg.^{16, 17} Oder Benzhydrol, CH_3MgJ , Ä + Essigester + Mg.¹⁶
14. Benzophenon, PropylMgCl, Ä.¹⁸
15. 15 g Benzophenonphenylhydrazon + 5 g Na, 50 ccm A Rohr 16 Stn. 190°. A: 1,3 g.¹⁹

¹ SCHLENK, WEICKEL, HERZENSTEIN: Liebigs Ann. **372**, 18 (1910).

² GOMBERG: Journ. Amer. chem. Soc. **20**, 776 (1898). — GOMBERG, BERGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 1090 (1903).

³ GOMBERG, KAMM: Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 2009 (1917).

⁴ NORRIS, THOMAS, BROWN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 2959 (1910).

⁵ MONTAGNE: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **25**, 407 (1906).

⁶ GILMAN, KIRBY: Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 1735 (1916).

⁷ BILTZ: Liebigs Ann. **296**, 220 (1897).

⁸ ANSCHÜTZ: Liebigs Ann. **235**, 204 (1886). ⁹ NEF: Liebigs Ann. **298**, 236 (1897).

¹⁰ SAGUMENNY: Liebigs Ann. **184**, 176 (1876). — Jahresber. Chem. **1880**, 467.

¹¹ KNOEVENAGEL, HECKEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 2825 (1903).

¹² SABATIER, MURAT: Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 1499 (1913).

¹³ MARSHALL: Journ. chem. Soc. London **107**, 515 (1915).

¹⁴ SCHARWIN, PLACHUT: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **48**, 255 (1916).

¹⁵ BÖESEKEN, BASTET: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **32**, 198, 203 (1913).

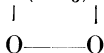
¹⁶ STADNIKOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **48**, 1872 (1915).

¹⁷ SABATIER, MURAT: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 534 (1914).

¹⁸ SABATIER, MURAT: Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 1432 (1913).

¹⁹ WOLFF: Liebigs Ann. **394**, 107 (1912).

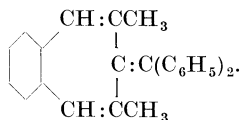
16. Benzophenon, 10 T. Zinkstaub dest.¹
 17. β -Benzpinakolin, HJ, P.²
 18. 124 g Dibenzhydridisulfid, A + üb. Cu-Pulver mehrere Stunden kochen. A: 95%.³
 19. 3,6 g sym. Dibenzhydridylhydrazin, 8,6 g HgO, 50 ccm A 2 Stn. Wb. A: 61%.⁴
 20. $(C_6H_5)_2CHC(CH_3)COHC_6H_5$ erhitzen oder + konz. KOH Wb.⁵



131. α -Benzyltritan $(C_6H_5)_3CCH_2(C_6H_5)$.

1. Triphenylmethylchlorid, Bzl auf BenzylMgCl, Ä tropfen. Kurz Wb. A: quant.⁶
 2. Benzylchlorid auf K-Triphenylmethan, Wasser, Bzl⁷ oder Na-Triphenylmethan, Ä.⁸
 3. Bzl, Methylchloroform, AlCl₃ bei 50 mm Druck.⁹
 4. 15 g Benzylchlorid auf (20 g Triphenylchlormethan, 4 g Mg, 0,1 g Jod, Ä), Bzl. 1 St. kochen.¹⁰
- 4-Chlorderivat:* p-Chlortriphenylmethylchlorid auf 3 Mol BenzylMgCl, Ä. A: quant.¹¹
 α -Nitroderivat: 5 g aci-Phenylnitromethan-Hg, wenig Bzl kühlen, + 5 g Triphenylchlormethan, Bzl mehrere Stunden schütteln. A: 33%.¹²

132. 4.6-Dimethyl-5-diphenylmethylen-1.2-benzocycloheptatrien-1.3.6



1 g 4.6-Dimethyl-1.2-benzocycloheptatrien-1.3.5-on-5 + 1,5 g Diphenylketen-Chinolin 150°.¹³

133. 1.3.5-Tri-p-tolylbenzol $C_6H_3(C_6H_4CH_3)_3$.

In Methyl-p-tolylketon mehrere Wochen HCl einleiten. A: gut.¹⁴

133 a. 1.2.2.4-Tetraphenylbutan $C_6H_5CH_2C(C_6H_5)_2CH_2CH_2C_6H_5$.

Diphenylbenzylaethylen-Li, Benzylchlorid.¹⁵

134. Triphenyl(2.5-dimethylphenyl)methan $(CH_3)_2C_6H_3C(C_6H_5)_3$.

Triphenylmethyl-Essigester, p-Xylol. Essigester abdest., 4 Stn. unter CO₂ kochen.¹⁶

¹ STAEDEL: Liebigs Ann. **194**, 310 (1878).

² THÖRNER, ZINCKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 67 (1878).

³ ENGLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 926 (1878).

⁴ DARAPSKY: Journ. prakt. Chem. (2), **67**, 183 (1903).

⁵ KOILER: Amer. chem. Journ. **36**, 536 (1906).

⁶ GOMBERG, CONE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1463 (1906).

⁷ GOMBERG, CONE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2958 (1906).

⁸ SCHLENK, MARCUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 1667 (1914).

⁹ KUNTZE-FECHNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 475 (1903).

¹⁰ SCHMIDLIN, HODGSON: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 435 (1908).

¹¹ GOMBERG, CONE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1464 (1906).

¹² WIELAND, HÖCHTLIN: Liebigs Ann. **505**, 238 (1933).

¹³ STAUDINGER, KON: Liebigs Ann. **384**, 128 (1911).

¹⁴ CLAUS: Journ. prakt. Chem. (2), **41**, 405 (1890).

¹⁵ SCHLENK, BERGMANN: Liebigs Ann. **479**, 82 (1930).

¹⁶ WIELAND, MUELLER: Liebigs Ann. **401**, 239 (1913).

134 a. 1.1.4.4-Tetraphenylbutan.

2.2.3.3-Tetrachlor(brom)derivat: 60 g Diphenyltrichlor(brom)äthan, 300 ccm 95proz. A, wenig CuCl_2 + allm. 4 g Dewardalegierung 10 Stn. kochen, 12 Stn. stehen. A: 10 g.¹

135. 1.2.3.4-Tetraphenylbutan $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

1. Dibenzylsulfid auf 262° , solange Öl übergeht.²

2. 2 Mol Benzylchlorid, 1 Mol wasserfreies Kaliumoxalat Rohr $160\text{--}200^\circ$. A: 28%³

135 a. 2.2.3.3-Tetraphenylbutan.

1.1-Diphenyläthyl-K 0° + Tetramethyläthylenbromid. A: 70%⁴

136. β -Phenyl- β -tritylpropan $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

20 g Tetrachlorisobutan, üb. Bzl, AlCl_3 3 T kochen.⁵

136 a. Tetrabenzylmethan $\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$.

Tribenzylmethylbromid, Bzl, üb. BenzylMgCl, Ä bei 100° konz. 2 Stn. 100° . A: 5%⁶

137. 2.2.5.5-Tetraphenylhexan $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

α,δ -Dinatrium- $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -tetraphenylbutan, CH_3J , Ä.⁷

137 a. 3.3.4.4-Tetraphenylhexan.

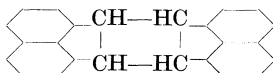
5 g Diphenylpropyl-K, Ä -20° + Tetramethyläthylenbromid, Ä. A: 75%⁴

138. 9-p-Xenylfluoren

60 g Diphenyl, 75 ccm CS_2 , 25 g AlCl_3 (etwas verwittert), 10 Min. kochen + 30 g 9.9-Dichlorfluoren, 50 ccm CS_2 rasch zutropfen, 10 Min. kochen. A: 6,5 g.⁸

139. Diacenaphthyliden-1.1'

50 g Acenaphthylen, Pikrinsäure + 120 g Eg, 0,5 ccm HCl 1,19 2 Stn. Wb. A: 40%⁹

140. Heptacyclen

10 g Acenaphthylen, 50 ccm Bzl 2 Mon. im intensiven Sonnenlicht. A: 30%¹⁰

¹ BRAND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 1995 (1921).

² FROMM, ACHERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 539 (1903).

³ BACON: Philippine Journ. Science **4 A**, 166 (1909).

⁴ ZIEGLER, SCHNELL: Liebigs Ann. **437**, 243 (1924).

⁵ WILLGERODT, SCHIFF: Journ. prakt. Chem. (2), **41**, 524 (1890).

⁶ TROTMAN: Journ. chem. Soc. London **127**, 91 (1925).

⁷ SCHLENK, APPENRODT, MICHAEL, THAL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 478 (1914).

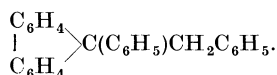
⁸ SCHLENK, HERZENSTEIN: Liebigs Ann. **372**, 28 (1910).

⁹ DOLIŃSKI, DZIEWOŃSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 1922 (1915).

¹⁰ DZIEWOŃSKI, PASCHALSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1988 (1913).

141. *Tetraphenylaethylen* $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2$.

1. 50 g Diphenylmethan, 82 g Benzophenonchlorid kochen, solange HCl entweicht. A: 88%.¹
2. 20 g Diphenylmethan, 8 g S 10 Stn. 240—250°. A: 15 g.² Oder Benzhydriyl-aether, S 180—200°.³
3. 5,6 g Diphenylbrommethan 1 St. 250—300°. A: 3,1 g.⁴
4. Diphenyldichlormethan, mol. Ag auf höchstens 200°. A: gut.⁵
5. Diphenyldichlormethan, gr. Üb. von Toluol oder Ä + etwas aeth. HCl + allm. Cu-Zn-Staub, solange Erwärmung eintritt.⁶
6. Diphenyldibrommethan mehrmals dest.⁷
7. N-Diphenylmethylpyridiniumbromid erhitzen. A: gut.⁸
8. 10 g Benzophenon, 100 g Zinkstaub dest.⁹
9. Thiobenzophenon, Cu-Pulver erhitzen. A: quant. Oder für sich dest.¹⁰
10. β -Mg-Verbindung aus Triphenylchlormethan, üb. Mg, Benzophenon 200 bis 250°.¹¹
11. α . β . β . β -Tetraphenylaethylalkohol, Acetanhydrid, Acetylchlorid 200°.¹² Oder 1 g Tetraphenylaethylalkohol, 0,05 g Jod, 10 ccm Eg 1 St. kochen. A: quant.¹³
12. 5 g Benzophenonbromid, 10 ccm CS₂, 11 g Hg 2 Stn. schütteln, 12 Stn. stehen.¹
13. Diphenylcarbinol über ThO₂ bei 300°.¹⁴
14. Benzpinakondiphenylaether unter Luftabschluß ganz kurz 230—240°. A: gut.¹⁵
15. 6 g Benzophenon, 9 g Diphenylketen-Chinolin 10 Stn. 150—160°.¹⁶
16. 10 g Diphenylbromessigsäure, 10 g Cu-Bronze, Toluol kochen. A: gut.¹⁷
17. Fluorenketon, Zinkstaub.¹⁸
18. 5 g β -Benzpinakolin, 250 g A, 50 g amalg. Zn 3 Stn. HCl einleiten, kochen. A: 86%.¹⁹ Auch mit Benzophenon.²⁰

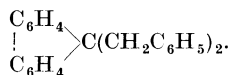
142. *9-Phenyl-9-benzylfluoren*

1. 6 g 9-Phenylfluoren, 4 g Benzylchlorid, 10 g KOH Rohr 6 Stn. 230°. ²¹
2. 9-Chlor-9-phenylfluoren, BenzylMgCl, Ä.²²

- 1 NORRIS, THOMAS, BROWN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 2947, 2958 (1910).
- 2 ZIEGLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 780 (1888).
- 3 SZPERL, WIERUSZ-KOWALSKI: Chem. Polski **15**, 28 (1918).
- 4 NEF: Liebigs Ann. **298**, 237 (1897).
- 5 BEHR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **3**, 752 (1870).
- 6 LOHSA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 1789 (1896).
- 7 FRIEDEL, BALSOHN: Bull. Soc. chim. France (2), **33**, 338 (1880).
- 8 TSCHITSCHIBABIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **34**, 133 (1902).
- 9 STAEDEL: Liebigs Ann. **194**, 310 (1878).
- 10 GATTERMANN, SCHULZE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 2945 (1896).
- 11 SCHMIDLIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 4202 (1906).
- 12 DELACRE: Bull. Acad. Roy. Belg. (3), **20**, 111 (1934).
- 13 BACHMANN: Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3858 (1933).
- 14 SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **153**, 1205 (1911).
- 15 WIELAND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2555 (1911).
- 16 STAUDINGER, KON: Liebigs Ann. **384**, 85, 95 (1911).
- 17 MEERWEIN: Liebigs Ann. **396**, 262 (1913).
- 18 KLINGER, LONNES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 2157 (1896).
- 19 BEHR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**, 970 (1872). — GATTERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2873 (1895).
- 20 STEINKOPF, WOLFRAM: Liebigs Ann. **430**, 134 (1923).
- 21 KLIEGL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 293 (1905).
- 22 GOMBERG, CONE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2968 (1906).

143. *Triphenyl-p-tolylaethylen* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5):\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.
4,5 g 4-Methylbenzophenon, 4 g Diphenylketen-Chinolin 2 Stn. 150°. A: 2,9 g.¹

144. *Dibenzylidiphenylenmethan*



1. 6 g Fluoren, 15 g Benzylchlorid, 30 g KOH Rohr 7 Stn. 270°. A: 7 g.²
2. Fluoren-K, 5 T. Toluol, Benzylchlorid $\frac{1}{2}$ St. kochen. A: 20%.³

145. $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -*Tetraphenyl- α -butylen* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$.

1. As. Diphenylaethylen, Jod.^{1, 4}
2. 2,3 g Trioxymethylen, 12,5 g Diphenylketen, 15 ccm Bzl 15 Stn. 130°.^{1, 5}

146. *Tetra-p-tolylaethylen* $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$.

Di-p-tolyldiazomethan, CS_2 1 T stehen.⁶

146 a. *1.1.2.3-Tetraphenylpropen-1*.

1,57 g Brombenzol, 0,24 g Mg, 10 ccm Ä; + allm. 165 g 1.1.2-Triphenylbrompropen, 30 ccm Ä. A: 1,65 g.⁷

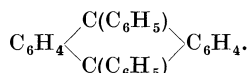
146 b. *1.1.3.3-Tetraphenylpropen* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, 1.1.3-Triphenyl-3-chlorpropen-1.⁸

147. *Di- α -naphthylodiacetylen* $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{CC}_{10}\text{H}_7$.

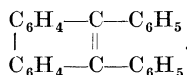
α -Naphthylacetylen-Cu, alk. NH_3 + Luft schütteln. Rascher mit Ferricyanalkalium, K_2CO_3 , Wasser gelinde erwärmen.⁹

148. *9.10-Diphenylanthracen*



1. 10 g 2-(α -Oxybenzyl)triphenylcarbinol oder Triphenyldihydrobenzofuran, Bzl + 20 g H_2SO_4 Wb. A: gut.¹⁰
2. 2-(α -Brombenzyl)triphenylcarbinol, Benzin + einige Tropfen H_2SO_4 .¹¹
3. 9-Phenylanthron, Ä, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä 1 St. Wb.¹²
4. 9 g Benzophenon, 3 g CaH_2 4 Stn. kochen.¹³

149. *9.10-Diphenylphenanthren*



¹ Siehe Note 18 auf S. 533.

² THIELE, HENLE: Liebigs Ann. **347**, 299 (1906).

³ WEISSGERBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 1660 (1901).

⁴ HILDEBRAND: Diss. Straßburg 27 (1909).

⁵ LEBEDEV, ANDREJEWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 2349 (1923).

⁶ STAUDINGER, GOLDSTEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 1925 (1916).

⁷ MEISENHEIMER: Liebigs Ann. **456**, 151 (1927).

⁸ STRAUSS, EHRENSTEIN: Liebigs Ann. **442**, 111 (1925).

⁹ LERVY: Bull. Soc. chim. France (3), **7**, 644 (1892).

¹⁰ GUYOT, CATEL: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 560, 562 (1906).

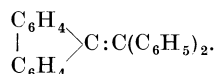
¹¹ SIMONIS, REMMERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 208 (1915).

¹² BARNETT, MATTHEWS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1437 (1926).

¹³ SCHLENK, KARPLUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1677 (1928).

1. 7 g α,β -Dichlor- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetraphenylaethan allm. in 100 ccm sied. Bzl, 5 g AlCl_3 . $\frac{1}{2}$ St. kochen. A: 3,5 g. In CS_2 A: 0,6 g.¹
2. Tetraphenylaethylen, Bzl, AlCl_3 3 Stn. kochen.²
3. 2.2'-Dibenzoyldiphenyl, Zinkstaub dest.³
4. 9-Phenyl-9-benzoylfluoren, rauch. HJ kochen,⁴ oder HJ, rot. P Rohr.³

150. 9-Diphenylmethylenfluoren



1. Diphenyldichlormethan, Fluoren allm. auf 320° , 10 Min. 325° . A: 60%.⁵
2. 10 g Diphenylmethan, 10 g Fluoren, 2 g S $23\frac{1}{2}$ Stn. 240° .⁶
3. 1 g Fluoren, 5 g Diphenylketen-Chinolin 3 Stn. 150° . A: 1 g.⁷
4. Fluorenyl-9-MgBr, Ä + Benzophenon 80° .⁸

150 a. 1.2-Diphenyl-1-benzhydrylaethylen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5):\text{CHC}_6\text{H}_5$.
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, 1.1.2-Triphenyl-2-brommethylaethylen.⁹

151. Di-bi-phenylenaethan

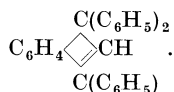


1. 10 g Fluoren, 20 g PbO langsam auf 250 — 280° , 2 Stn. 280° . A: 5 g.¹⁰
2. 10 g Fluoren-K, 50 g Toluol, Benzylchlorid $\frac{1}{2}$ St. kochen. A: gering.¹¹
3. 5 g Fluoren, 0,6 g S 300° .¹²
4. 9-Chlorfluoren, Ä, amalg. Zink.¹³
5. Fluoren, Fluoren, Na-Acetat 1 St. 310° , dann 340 — 350° .¹⁰

152. Tetraphenylallen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

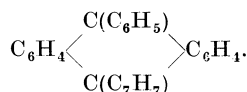
20 g Diphenylessigsäures Ba bei 15—20 mm Druck dest. A: 5,5 g.¹⁴

153. 1.3.3-Triphenylinden



Tetraphenylallen mit HCl-ges. Eg 8 Stn. stehen oder 8 Stn. mit 20proz. HCl oder Eg kochen.^{14, 15}

154. 9-Phenyl-10-p-tolylanthracen



2-(α -Oxy-4-methylbenzyl)triphenylcarbinol, Bzl, H_2SO_4 50° .¹⁶

¹ SCHMIDLIN, ESCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1160 (1910).

² BILTZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 203 (1905).

³ WERNER, GROB: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2899 (1904).

⁴ KLINGER, LONNES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 2153 (1896).

⁵ KAUFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 75 (1896).

⁶ SZPERL, WIERUSZ-KOWALSKI: Chem. Polski **15**, 19 (1918).

⁷ STAUDINGER, KON: Liebigs Ann. **384**, 133 (1911).

⁸ GRIGNARD, COURTOT: Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 1494 (1911).

⁹ BERGMANN, WEISS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1489 (1931).

¹⁰ GRAEBE, STINDT: Liebigs Ann. **291**, 1, 6 (1896).

¹¹ WEISSGERBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 1661 (1901).

¹² GRAEBE, MANTZ: Liebigs Ann. **290**, 241 (1895).

¹³ STAUDINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 3061 (1906).

¹⁴ VORLÄNDER, SIEBERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1027 (1906).

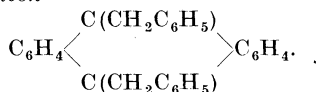
¹⁵ KOHLER: Amer. chem. Journ. **40**, 231 (1908).

¹⁶ GUYOT, VALLETTE: Ann. Chim. (8), **23**, 381 (1911).

155. $\alpha.\alpha.\beta.\delta$ -Tetraphenyl- $\alpha.\gamma$ -butadien $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)CH:CHC_6H_5$.
26 g Diphenylketen-Chinolin, 20 g Benzalacetophenon im CO_2 -Strom 4 Stn.
130—140°. ¹

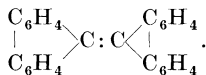
156. $\alpha.\alpha.\delta.\delta$ -Tetraphenyl- β -butin $(C_6H_5)_2CHC:CCH(C_6H_5)_2$.
1. $\beta.\beta.\beta$ -Trichlor- $\alpha.\alpha$ -diphenylaethan in alk.-salzsaure Lösung Wb. el. red. ²
2. 18,5 g AcetylendiMgBr, \ddot{A} 0° + 5 g Diphenylchlormethan $\frac{1}{2}$ St. schütteln,
2 Stn. Wb. A: 50%. ³ Analog *Tritolylphenylbutin*. ³

157. 9.10-Dibenzylanthracen



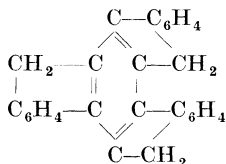
100 g Anthracen, 145 g Benzylchlorid, 10 g Zinkstaub, CS_2 im CO_2 -Strom kochen. ⁴

158. Dibiphenylenaethen



- 2 g 9.9-Dichlorfluoren, 4 g Cu-Pulver, 100 ccm Bzl 6 Stn. kochen ⁵ oder mit Ag, Essigester mehrere Tage stehen, oder mit alk. K_2S erhitzen. A: 1 g. ⁶
 - 9-Bromfluoren, Aceton, methylalk. KOH. A: sehr gut. ⁷
 - 20 g Fluorennoxim, 25 g Sn, 150 ccm konz. HCl 48 Stn. red. ⁸
 - 2 g Diphenylendiazomethan, 10 ccm Bzl oder \ddot{A} Rohr mit CO_2 $\frac{1}{2}$ St. 130 bis 140°, oder mit Jod, A oder HBr, Xylol, oder $(NH_4)_2S$, A 2 Stn. kochen. ⁹
 - 25 g Fluoren, 100 g PbO in 1 St. auf 310°, nach $\frac{1}{2}$ Stn. für $\frac{1}{2}$ St. 355°. ¹⁰
A: 15 g.
 - 5 g Fluoren, 4—4,5 g Brom, Chlor oder S 240—250°. ¹¹
 - Fluorenon, \ddot{A} , Zinkstaub, Acetylchlorid. A: gering. ¹²
- 2.7.2'.7'-Tetrachlorderivat: 1 g 2.7.9.9-Tetrachlorfluoren, 3 g Cu-Pulver, Bzl 8 Stn. kochen. A: 0,3 g. ¹³

159. Truxen



- 2 g α -Hydrinden + 10 ccm konz. HCl Rohr 4 Stn. 100° oder + 20 ccm konz. HJ, $\frac{1}{2}$ g P 5 Stn. 230°, oder über Zinkstaub dest. ¹⁴

¹ STAUDINGER, ENDLE: Liebigs Ann. **401**, 271 (1913).

² BRAND: Ztschr. Elektrochem. **16**, 669 (1910).

³ WIELAND, KLOES: Liebigs Ann. **470**, 211 (1929).

⁴ LIPPMANN, FRITSCH: Monatsh. Chem. **25**, 793 (1904).

⁵ SCHMIDT, WAGNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1799 (1910).

⁶ NORRIS, THOMAS, BROWN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 2948 (1910).

⁷ THIELE, WANSCHIEDT: Liebigs Ann. **376**, 278 (1910).

⁸ KLEGL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 2492 (1910).

⁹ STAUDINGER, KUPFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2208 (1911).

¹⁰ Siehe Note 10 auf S. 535. ¹¹ Siehe Note 12 auf S. 535.

¹² Siehe Note 4 auf S. 535.

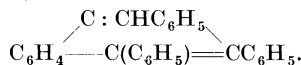
¹³ SCHMIDT, WAGNER: Liebigs Ann. **387**, 163 (1912).

¹⁴ HAUSMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 2022 (1889).

2. α -Hydrindon + H_2SO_4 (1:1) oder P_2O_5 3 Stn. kochen; oder in Hydrozimsäure bei $80-100^\circ$ 2 Mol P_2O_5 einrühren, einige Minuten 200° . A: 40%.¹

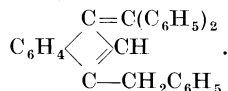
3. Inden kochen.²

160. 1.2- ω -Triphenylbenzofulven



1 g 1.2(oder 2.3)-Diphenylinden, 0,5 g Benzaldehyd, 150 ccm A 2 T stehen, + 10 ccm 50proz. KOH. A: 0,75 g.³

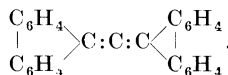
161. $\omega\omega$ -Diphenyl-1-benzylbenzofulven



1. 3,8 g 1-Benzhydriinden, 1,4 g Benzaldehyd, 10 ccm 28proz. methylalk. KOH, 10 ccm Pyridin 1 Min. kochen.⁴

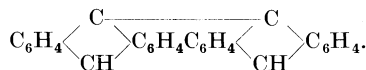
2. 1-Benzylinden, Benzophenon, 28proz. methylalk. KOH, Pyridin kochen.⁴

162. Bis-diphenylenallen



Diphenylen-Chinolin, diphenylenessigsäures Chinolin oder Diphenylenessigsäureanhydrid, Chinolin $120-130^\circ$.⁵

163. Dianthranyl



1. Anthracen am glühenden Pt-Draht bei $700-800^\circ$.⁶

2. 40 g Anthrachinon, 80 g Sn, 2-3 Tr. verd. $PtCl_4$, 200 ccm Eg kochen, + in $1/2$ St. 100 ccm rauch. HCl, 1 St. kochen. A: recht gut.⁷

3. 20 g Anthron, 20 g Zink, 100 ccm Eg kochen, in 5 Stn. + 40 ccm rauch. HCl. 3 Stn. kochen. A: 16 g.⁸

164. $\alpha\beta$ -Difluorenylidenaethan



1. 20 g Fluoren, 200 g \ddot{A} + 7 g K, 50 g A. Lange Zeit Sauerstoff durchleiten.⁹

2. 20 g Fluoren + 32 g Na-Aethylat, 100 g PbO_2 , 170 g Pyridin 6 Stn. kochen. A: 1 g. Oder mit Na-Aethylat, Acetaldehyd, Pyridin unterhalb 40° . A: gering.¹⁰

165. Pentaphenylaethan $(C_6H_5)_2CHC(C_6H_5)_3$.

1. 18 g Diphenylbrommethan, $1\frac{1}{2}$ Mol Triphenylchlormethan, \ddot{A} + akt. Mg mehrere Stunden Wb. A: 25 g.¹¹

¹ KIPPING: Journ. chem. Soc. London **65**, 272, 497 (1894).

² WEGER: Ztschr. angew. Chem. **22**, 345 (1909).

³ ORECHOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 95 (1914). — RUGGLI: Liebigs Ann. **414**, 129 (1917).

⁴ WÜEST: Liebigs Ann. **415**, 316 (1917).

⁵ STAUDINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 3067 (1906).

⁶ HANS MEYER, HOFMANN: Monatsh. Chem. **37**, 713 (1916).

⁷ ECKERT, HOFMANN: Monatsh. Chem. **36**, 500 (1915).

⁸ BARNETT, MATTHEWS: Journ. chem. Soc. London **123**, 387 (1923).

⁹ WISLICENUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 619 (1915).

¹⁰ PUMMERER, DORFMÜLLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2387 (1913).

¹¹ GOMBERG, CONE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1467 (1906).

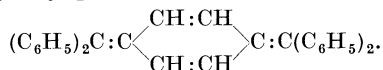
2. 32,3 g Triphenylbrommethan, 2,5 g Mg, 50 ccm Ä, 100 ccm Bzl in N₂ 16 Stn. kochen; 0° + 27,8 g Diphenylbrommethan. 2 Stn. Wb. A: 37 g.¹

166. *Triphenyldiphenyläthylen* (C₆H₅)₂C:C(C₆H₅)C₆H₄C₆H₅.

1. 4-Phenylbenzophenonchlorid, Diphenylmethan 4 Stn. kochen.²

2. Tetraphenyläthyldichlorid, C₆H₅MgBr(Cl, J), Ä kochen.²

167. *ω.ω.ω'.ω'-Tetraphenyl-p-chinodimethan*



1 g Chinon, 5,2 g Diphenylketen-Chinolin in CO₂ zusammenschmelzen oder + Xylol in H₂ oder CO₂ kochen.³

168. *α.ι-Diphenyl-ε-diphenylmethylen-α.γ.ζ.θ-nonatetren* (C₆H₅CH:CHCH:CH)₂:C:C(C₆H₅)₂.

Dicinnamylidenacetone, Diphenylketen, Toluol kochen.⁴

169. *4-Triptylritan* (C₆H₅)₃C·C₆H₄CH(C₆H₅)₂.

1. Chlorbenzol, viel Bzl, CCl₄, Na 20° 1 T stehen.⁵

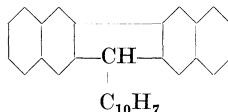
2. 5 g Triphenylchlormethan, 50 ccm Eg + Sn (besser als Ag) 24 Stn. kochen. A: 92,2%.⁶

3. Triphenylmethyl, Bzl + HCl⁵ oder Na⁷; oder mit Xylol kochen.⁷

170. *Hexabenzyläthan* (C₆H₅CH₂)₃C·C(CH₂C₆H₅)₃.

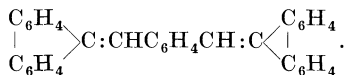
1 g Tribenzylcarbinol, 10 ccm HJ 1,96 Rohr 4 Stn. 200°. A: 56%.⁸

171. *β-Naphthylidinaphthofluoren*



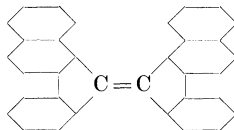
Tri-β-naphthylchlormethan in CO₂ über Schmp. erhitzen.⁹

172. *ω.ω'-Difluorenyliden-p-xylol*



¹/₁₀ Mol Terephthalaldehyd, 16,6 g Fluoren + 4 g Na, 250 ccm A 60—70°. A: 70%.¹⁰

173. *Bis-chrysofluorenyliden*



5 g Chrysofluoren, 20 g PbO 320—330°, dest.¹¹

¹ YAMASHITA: Science Reports Tōhoku Imp. Univ. (1), **22**, 167 (1933).

² NORRIS, THOMAS, BROWN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 2943, 2956 (1910).

³ STAUDINGER, BEREZA: Liebigs Ann. **380**, 277 (1911).

⁴ STAUDINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 1499 (1908).

⁵ GOMBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 3915 (1902).

⁶ GOMBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 383 (1903).

⁷ SCHLENK, MARCUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 1665 (1914).

⁸ SCHMERDA: Monatsh. Chem. **30**, 289 (1909).

⁹ TSCHITSCHIBABIN, KORJAGIN: Journ. prakt. Chem. (2), **88**, 514 (1913).

¹⁰ SIEGLITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1515 (1919).

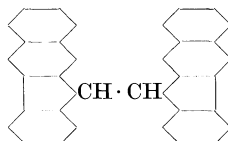
¹¹ GRAEBE: Liebigs Ann. **335**, 137 (1904).

173 a. Bis-chrysofluorenyl

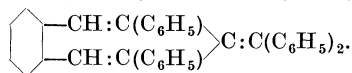
1 g Chrysofluorenylbromid, 1 g NaJ, 30 ccm Aceton, 2 Stn. kochen.¹

173 b. Fluorenyldi- α -naphthofluoren

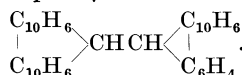
2 g Di- α -Naphthofluoren, 200 ccm Aceton, K-Methylat (0,8 g K) + 1,5 g 9-Chlorfluoren, Aceton 10 Min. kochen. A: 2,9 g.¹

174. Bis-(2.3-benzofluorenyl-9)

3 g 9-Brom-2.3-benzofluoren, 20 ccm Aceton + 3 g NaJ, 100 g Aceton mehrere Stunden kochen.²

175. 4.6-Diphenyl-5-diphenylmetylen-2-benzocycloheptadien-1.3.6

4.6-Diphenyl-1.2-benzocycloheptatrien-1.3.6-on-5 + Diphenylketen-Chinolin 2 Stn. 150°.³

175 a. Chrysofluorenyldi- α -naphthofluoren

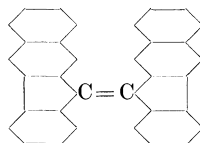
0,5 g Chrysofluorenylchlorid, 0,54 g Di- α -naphthofluoren, 40 ccm Aceton + 0,2 g K, 1 ccm Methanol kochen.¹

176. Tris-diphenylmethan (C₆H₅C₆H₄)₃CH.

DiphenylMgBr, Ä auf Bis-diphenylketen.⁴

177. $\alpha.\alpha.\alpha.\gamma.\gamma$ -Hexaphenylpropan (C₆H₅)₃CCH₂C(C₆H₅)₃.

Triphenylmethyl, Bzl + alk.-aeth. Diazomethan unter Luftabschluß 24 Stn. stehen.⁵

178. Bis-(2.3-benzofluorenyliden)

2 g 9-Brom-2.3-benzofluoren, 60—70 ccm Aceton + 3 ccm 5n-methylalk. KOH, 10 ccm Aceton 1/2 St. 20°. A: 1,5 g.²

¹ WANSCHIEDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2096 (1926).

² THIELE, WANSCHIEDT: Liebigs Ann. **376**, 277 (1910).

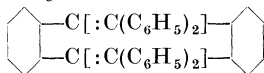
³ STAUDINGER, KON: Liebigs Ann. **384**, 128 (1911).

⁴ SCHMIDLIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3178 (1912). — SCHLENK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1476 (1913).

⁵ SCHLENK: Liebigs Ann. **394**, 184 (1912).

178a. 1.3.5-Tri-(p-diphenyl)benzol.

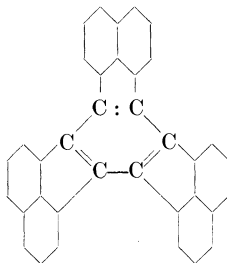
10 g p-Phenylacetophenon, 13 g $K_2S_2O_7$, 0,6 ccm H_2SO_4 6 Stn. 125° . A: 51%.¹
 Oder mit Anilin, HCl-Anilin im CO_2 -Strom 3 Stn. 175° . Analog 1.3.5-Tri-
 [$\alpha(\beta)$ -naphthyl]benzol ($4\frac{1}{2}$ Stn.).² Oder 5 g 4-Acetyldiphenyl, 7,5 g Benzol-
 sulfonsäure 7 Stn. Wb. A: 50%.³

179. Anthrachinon-bis-diphenylmethid

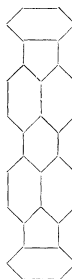
1. 5,4 g Dihydroanthracen, 13,5 g Benzophenonchlorid allm. auf 250° . $2\frac{1}{2}$ Stn. 250° . A: 18%.⁴
2. 2 g Anthrachinon, 6 g Diphenylketen-Chinolin 3 Stn. im H_2 -Strom $190-200^\circ$. A: 1 g.⁵

179a. Bis-di- α -naphthofluorenyl

1. 1 g Di- α -naphthofluorenylbromid, 50 ccm Bzl + Cu-Bronze 1 St. kochen.⁶
2. 0,84 Di- α -naphthofluorenylbromid, 0,56 g Dinaphthofluoren + 0,25 g K, 2 ccm Methanol, 200 ccm Aceton 10 Min. kochen. A: 95%.⁶

180. Dekacyclen

1. 31 g Acenaphthen, 16 g S 5 Stn. $190-200^\circ$. A: 20%.⁷
2. 10 g Acenaphthen, 3,5 g PbO , Rohr 4 Stn. $370-380^\circ$. A: 35%.⁸

180a. Periflanthen

Fluoranthen, 2 T. Dekalin, etwas über 2 Mol $NaNH_2$ im Autoclaven 200° rühren.
 A: über 50%.⁹

¹ BERNHAUER, MÜLLER, NEISER: Journ. prakt. Chem. (2) **145**, 301 (1936).

² CLAPP, MORTON: Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 2172 (1936).

³ SKROWACZEWSKA, SUCHARDA: Roczniki Chemji **16**, 151 (1936).

⁴ PADOVA: Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 291 (1909).

⁵ STAUDINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 1362 (1908).

⁶ Siehe Note 1 auf S. 539.

⁷ DZIEWOŃSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 969 (1903). — REHLÄNDER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 1586 (1903). — PADOVA: Gazz. chim. Ital. **44** II, 518 (1904).

⁸ DZIEWOŃSKI, SUKNAROWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 460 (1918).

⁹ BRAUN, MANZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1603 (1937).

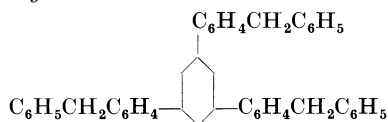
181. $\alpha.\alpha.\beta.\beta$ -Tetra(naphthyl-1-)aethan $(C_{10}H_7)_2CHCH(C_{10}H_7)_2$.

1. 5 g Di- α -naphthylchlormethan, 10 g mol. Ag 5 Min. schütteln. A: fast quant.¹
2. (4 g α -Bromnaphthalin, Mg, Ä) + 3 g Di- α -naphthylchlormethan, kühlen. A: 1 g. Oder Dinaphthylchlormethan, Mg, CO₂.¹
3. 10 g Di- α -naphthylcarbinol, 200 ccm Eg, 20 g Zink, konz. HCl 5 Stn. kochen.²

182. $\alpha.\alpha.\beta.\beta$ -Tetra(naphthyl-2-)aethan $(C_{10}H_7)_2CHCH(C_{10}H_7)_2$.

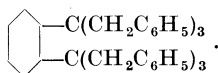
Di- β -naphthylchlormethan, Mg, CO₂. A: gering.³

182a. *Sym. Tridiphenylmethanbenzol*



40 g Acetylditan, 20 g konz. HCl 60 Stn. Rohr 180°. A: 16 g.⁴

183. *Hexabenzyl-o-xylol*



Phthalsäureanhydrid, Benzylchlorid, Zinkstaub 75°. ⁵

184. *Tetra- α -naphthylaethylen* $(C_{10}H_7)_2C:C(C_{10}H_7)_2$.

15 g Di- α -naphthylcarbinol + 30 g Phosphorsäure in 1 St. auf 175°, 1/2 St. 175°. ²

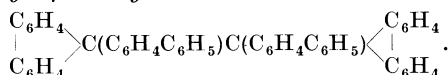
185. $\alpha.\alpha.\beta.\beta$ -Tetrakisdiphenylaethan $(C_6H_5C_6H_4)_2CHCH(C_6H_4C_6H_5)_2$.

2 g Bis-diphenylbrommethan, 80 ccm Xylol, 5 g Cu-Pulver 1/2 St. kochen. ⁶

186. *Tetrakisdiphenylaethylen* $(C_6H_5C_6H_4)_2C:C(C_6H_4C_6H_5)_2$.

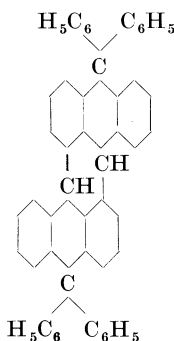
1. Bis-diphenylbrommethan etwas über Schmp. erhitzen. ⁶
2. 5 g Bis-diphenyldichlormethan, Xylol, 15 g Cu-Pulver 1 St. kochen. ⁷

187. *9.9'-Di-p-xenyldifluorenyl-9.9'*



2 g 9-Chlor-9-p-xenyldifluoren, 50 ccm Bzl, 6 g Cu-Bronze in CO₂ 2 Stn. kochen. A: 1,3 g. ⁸

188. *Tetraphenylheptacyclen*



¹ SCHMIDLIN, MASSINI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 2383 (1909).

² TSCHITSCHIBABIN, MAGIDSON: Journ. prakt. Chem. (2), **90**, 170 (1914).

³ SCHMIDLIN, HUBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 2835 (1910).

⁴ Siehe Note 3 auf S. 540. ⁵ KOTHE: Liebigs Ann. **248**, 68 (1889).

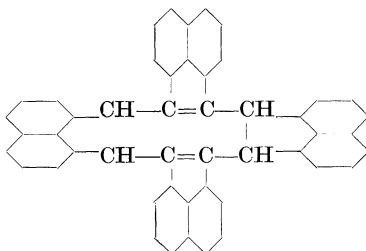
⁶ SCHLENK, RENNING, RACKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1180 (1911).

⁷ SCHLENK: Liebigs Ann. **394**, 215 (1912).

⁸ SCHLENK, HERZENSTEIN: Liebigs Ann. **372**, 30 (1910).

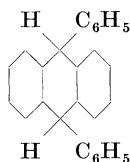
2 g 10-Brom-9.9-diphenylanthracendihydroanthracen, 40 g Naphthalin 20 Min. kochen.¹

189. *Fluorocyclen*



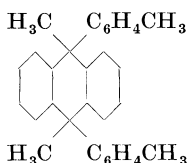
1. 10 g Acenaphthen, 30 g PbO unter wiederholter Entfernung des entst. Wassers Rohr 20 Stn. 330—340°. A: 25%.²
2. Acenaphthylen oder Dinaphthylencyclobutan 280° oder Polyacenaphthylen 340—350°.^{3, 4}
3. Acenaphthen, S 270—290°.^{2, 4}

190. *9,10-Diphenyl-9.10-dihydroanthracen*



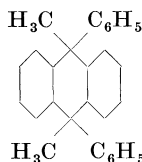
15 ccm Benzol, 1 g Al, 20 g HgCl₂ + 6 ccm CHCl₃ 2 Stn. stehen, 1 St. 40°, 1 St. 40—50°.⁵

191. *Dimethyl-9.10-ditolyl-9.10-dihydroanthracen*



15 ccm Toluol, 1 g Al, 20 g HgCl₂ + 1 Mol CHCl₃ 70°.⁵

192. *Dimethyl-9.10-diphenyl-9.10-dihydroanthracen*



8 ccm Toluol, 0,5 g Al, 10 g HgCl₂ + 4 ccm Benzalchlorid 2 Stn. 60—70°.⁵

¹ LIEBERMANN, LINDENBAUM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 1805 (1905).

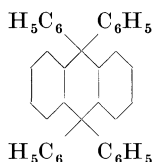
² DZIEWOŃSKI, SUKNAROWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 461 (1918).

³ DZIEWOŃSKI, PASCHALSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1990, 1992 (1913).

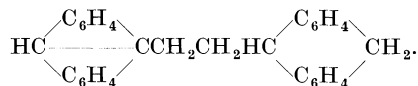
⁴ DZIEWOŃSKI, LEYKO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 1687 (1914).

⁵ RAY: Journ. chem. Soc. London **117**, 1337 (1920).

193. 9.9.10.10-Tetraphenyl-9.10-dihydroanthracen

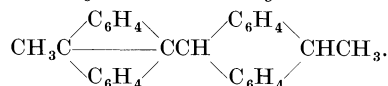


20 ccm Benzol, 1 g Al, 20 g HgCl_2 + 8 ccm CCl_4 2 Stn. 50—60°, 1 St. 70°. Oder mit Benzotrichlorid.¹

194. 9.10-Dihydro[- α . β -di(anthracyl-9-)aethan

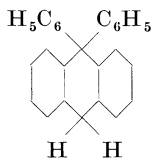
18 g Methylenanthron, 70 g Zinkstaub, 200 ccm NH_3 (0,88), 200 ccm Wasser 2 Stn. Wb.²

195. 9.9'-Dimethyl-9.10-dihydro-o-dianthracyl



10 g Methylanthon, 100 ccm Eg, + in 1 St. 10 g Zinkstaub, 10 ccm konz. HCl kochen. Analog *Tetramethyltetrahydro-o-dianthracyl*.²

196. 9.9-Diphenyl-9.10-dihydroanthracen



48 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, 8 g Mg, Ä E.K. + 32 g o-Benzylbenzoesäureester 1 St. kochen. A: 18 g.³

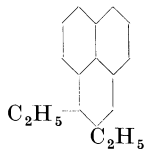
197. 1-Phenyl-2-methylinden.

2 g γ -Phenyl- β -methylzimtalkohol, 20 ccm Eg kühlen + allm. 5 ccm H_2SO_4 , 10 ccm Eg mehrere Stunden schütteln. A: 0,8 g.⁴

198. 1.2-Diphenylinden.

25 g Triphenylpropandiol, 200 g Acetylchlorid 8 Stn. kochen. A: 73%.⁵

199. 7.8-Diaethylphenalin



2,1 g Mg, 50 ccm Ä, 10 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ + 13 g Phenalon, 40 ccm Ä. A: 9,5 g.⁶

¹ Siehe Note 5 auf S. 542.

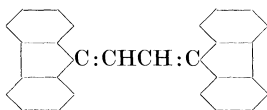
² BARNETT, MATTHEWS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 767 (1926).

³ BARNETT, COOK, NIXON: Journ. chem. Soc. London **1927**, 508.

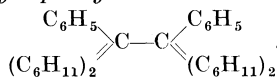
⁴ ZIEGLER, TIEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 3409 (1922).

⁵ ORECHOW, TIFFENEAU: Bull. Soc. chim. France (4), **31**, 254 (1922).

⁶ MAYER, SIEGLITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 1839 (1922).

200. *Dibiphenylenbutadien*

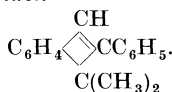
2 g Biphenylenaethylendibromid, 3 ccm Dimethylanilin 10 Min. 150°. A: 70%.¹
Tetrabromderivat: 10 g Dibromfluoren, 100 g A + 1/2 Mol konz. K(Na)OH mehrere Stunden Wb.²

201. *Sym. Tetracyclohexyldiphenylaethan*

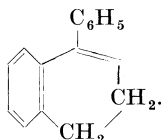
31 g Dicyclohexylphenylechlormethan, 1 l Toluol, 80 g *Ag-Pulver* 35 Stn. kochen, rühren. A: 75%.³

202. *Phenyldi-α-naphthofluoren.*

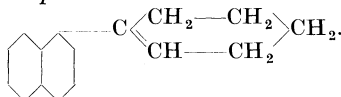
Di-α-naphthylphenyl, Eg kurz kochen.⁴

203. *α,α-Dimethyl-β-phenylinden*

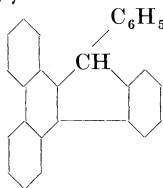
113 g Trimethylaethylenbromid, 375 ccm Bzl + allm. 189 g *AlBr3*, 1/2 St. Wb. A: 11 g.⁵

204. *Phenyldialin*

61,5 g C₆H₅Br, 10 g Mg, Ä + 50 g Tetralon, 50 ccm Ä. 3 Stn. stehen. A: 28 g.⁶

205. *Tetrahydrophenylnaphthalin*

10 g α-Bromnaphthalin, 1,2 g Mg, 50 ccm Ä + 4,2 g Cyclohexanon, 50 ccm Ä 3 Stn. stehen. A: 6 g.⁶

206. *1.2.3.4-Dibenzo-9-phenylfluoren*

0,5 g Diphenyl-9-phenanthrylcarbinol, 10 ccm Eg + 5 Tr. H₂SO₄ 10 Min. kochen. A: 0,4 g.⁷

¹ WIELAND, KRAUSE: *Liebigs Ann.* **443**, 138 (1925).

² STAHRFOSS: *Bull. Soc. chim. France* (4), **29**, 149 (1921).

³ GRAY, MARVEL: *Journ. Amer. chem. Soc.* **47**, 2800 (1925).

⁴ SCHOEPFLE: *Journ. Amer. chem. Soc.* **44**, 189 (1922).

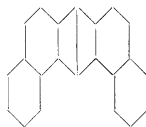
⁵ EARL, SMYTHE: *Proceed. Roy. Soc. New South Wales* **64**, 90 (1930).

⁶ WEISS, WOIDICH: *Monatsh. Chem.* **46**, 453 (1926).

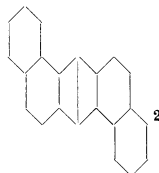
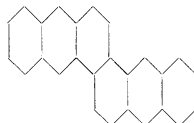
⁷ BACHMANN: *Journ. Amer. chem. Soc.* **56**, 1367 (1934).

207. *Phenyldecalin*

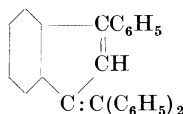
70 g Benzol, 60 g β -Chlordecalin + allm. 30 g AlCl_3 1 St. Wb. A: 51%.¹

208. *1.2.7.8-Dibenzanthracen*

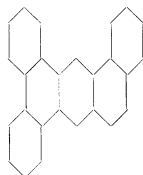
2-Methyl-1.1'-dinaphthylketon 20 Min. kochen. A: 20°. Daneben *1.2.5.6-Dibenzanthracen*

209. *Anthraceno-2'.1':1.2-anthracen*

1.5-Dibenzoyl-2.6-dimethylnaphthalin 20—40 Min. kochen.³

210. *1-Diphenylmethylen-3-phenylinden*

2-Chlorderivat: 7 g Tetraphenylbutinglykol, 100 ccm Ä 0° + 15 g PCl_5 in 4 Stn. A: 4 g.⁴

211. *1.2.3.4.5.6-Tribenzanthracen*

2-Methyl-1-(phenanthroyl-9'-)naphthalin 2 Stn. kochen. A: 24%.⁵

¹ FERRERO, FEHLMANN: *Helv. chim. Acta* **11**, 770 (1928).

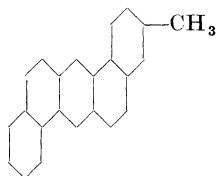
² CLAR: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **62**, 355 (1929).

³ CLAR, WALLENSTEIN, AVENARINO: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **62**, 954 (1929).

⁴ WIELAND, KLOSS: *Liebigs Ann.* **470**, 211 (1929).

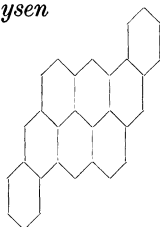
⁵ FIESER, DIETZ: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **62**, 1830 (1929).

212. 3'-Methyl-1.2.5.6-dibenzanthracen



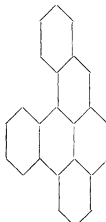
2.6-Dimethyl-1.2'-dinaphthylketon 2 Stn. kochen. A: 35%.¹

213. 2.3.8.9-Di(naphtho-1.2'-)chrysen



10 g Dimethyldinaphthoynaphthalin 3 Stn. kochen. A: 4,9 g.¹

214. 1.2.3.4-Dibenzpyren



1. 1 g Phenyl-1-naphthylphthalid, 4 g AlCl_3 3 Stn. 165°. ²

2. Besser: o(Benzanthranyl-10-)benzoesäure, Zinkstaub dest. ²

215. 9.10-Di-biphenylanthracen.

4 g Phenylbiphenylketon, 7 g CaH_2 3 Stn. 300°. ³

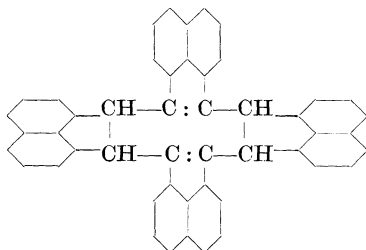
216. Diphenyl(-1-naphthyl)methan.

1-Benzoylnaphthalin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä 5 Stn. kochen. A: 50%. ⁴

217. Diphenylstyrylmethan (C_6H_5)₂CHCH:CHC₆H₅.

2,5 Mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä + 1 Mol Cinnamalchlorid, 3 Vol. Ä ¹/₄ St. Wb. ⁵

218. Fluorocyclen



10 g Acenaphthen, 14 g PbO_2 4—5 Stn. 170° Rohr, bei 130° Wasser abblasen, 15 Stn. 200—220°. A: 30%. ⁶

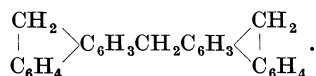
¹ Siehe Note 5 auf S. 545. ² CLAR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 117 (1930).

³ SCHLENK, KARPLUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1677 (1928).

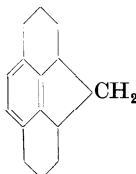
⁴ DILTHEY: Journ. prakt. Chem. (2), **109**, 304 (1925).

⁵ ZIEGLER, RICHTER, SCHNELL: Liebigs Ann. **443**, 179 (1925).

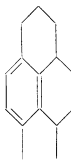
⁶ DZIEWOŃSKI, SUSZKO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 727 (1925).

219. *Difluoryl-2.2'-methan*

Fluoren, CHCl_3 , Methylal, P_2O_5 10 Stn. Wb.¹

220. *Octahydro-4.5-methylenphenanthren*

Tetraphthenketon, Bromessigester, 3 T. Benzol, Zn 1 St. Wb. A: 90%.²

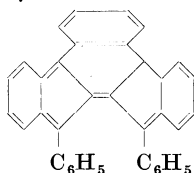
221. *Hexahydroperibenzoacenaphthen*

α -Keto-hexahydrobenznaphthen, Bromessigester, Zn, 3 T. Bzl 1 St. Wb. A: 80%.²

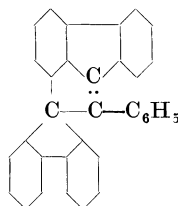
222. *1.1.3.3-Tetraphenylcyclobutan.*

30 g as. Diphenyläthylen, 20 ccm HCN, 40 g Bzl E.K. + 22 g AlCl_3 in 1 St., HCl einl., 8 Stn. stehen. A: 10 g.

Daneben α -*Diphenylpropionsäurenitril*. A: 9,5 g.³

223. *Phenylendiphenyldibenzofulven*

Joddiphenylruben, Na-Aethylatlösung kochen. A: 96%.⁴

224. *1-Diphenylen-2-phenyl-3.4-phenyleninden*

145 g α -*γ*-Bis-diphenylen- β -phenylallylalkohol, 250 ccm Eg, 5 ccm H_2SO_4 , 10 ccm Eg $\frac{1}{2}$ St. stehen. A: 12,2 g.⁵

¹ DZIEWOŃSKI, PANEK: Acad. Krakau 1927 A, 745.

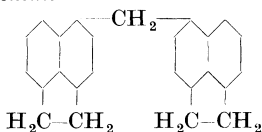
² BRAUN, RATH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 958 (1928).

³ WIELAND, DORRER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 406 (1930).

⁴ DUFRAISSE, BADOCHÉ: Compt. rend. Acad. Sciences 193, 529 (1931).

⁵ KOELSCH: Journ. Amer. chem. Soc. 54, 4746 (1932).

225. 4,4'-Diacenaphthylmethan

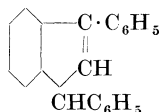


Acenaphthen, Methylal, CHCl_3 , P_2O_5 .¹

226. Phenyl-di- α -naphthofluoren.

Di- α -naphthylphenyl, Eg kurz kochen.²

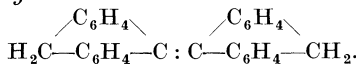
227. 1.3-Diphenylinden



1. 20 g 3-Phenylhydrindon-1, Bzl, auf 2 Mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: 70%.³

2. 5 g 1.3.3-Triphenylallylalkohol, 3,2 g P_2O_5 stehen. A: 2 g.³

228. Dihydrodianthranyl

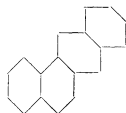


20 g 10-Oxyanthron, 100 ccm Eg kochen, + allm. 20 g Zinkstaub, 50 ccm konz. HCl 5 Min. kochen. A: 6 g.⁴

229. Diphenyldianthranyl.

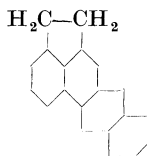
2,3 g Oxyphenylanthron, 25 ccm Eg kochend mit 2 g Zinkstaub, 4 ccm HCl. 5 Min. kochen. A: 1,5 g.⁴

230. Naphthanthracen



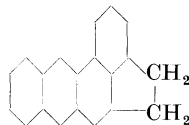
o-Toluylnaphthalin über Al_2O_3 bei 420° .⁵

231. 4.5-Naphthoacenaphthen



o-Toluylnaphthalin, Luft über *Silicagel* bei 380° .⁵

231 a. 2.3-(Naphtho-2'.3'-)acenaphthen



3-o-Toluylnaphthalin in CO_2 $400-410^\circ$.⁶

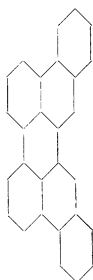
¹ DZIEWOŃSKI: Roczniki Chemji **13**, 154 (1933).

² SCHOEPFLE: Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 189 (1922).

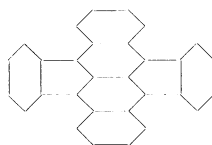
³ ZIEGLER, GRABBE, ULRICH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1986 (1924).

⁴ MATTHEWS: Journ. chem. Soc. London **1926**, 239. ⁵ E. P. 251 270 (1926).

⁶ GEYER, ZUFFANTI: Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 1787 (1935).

232. 2.3.10.11-Dibenzperylene

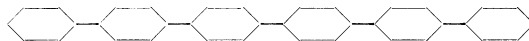
18 g Phenanthren, 100 ccm Bzl, 26 g $SnCl_4$ + 20 g $AlCl_3$ 1 St. kochen. A: 4 g.¹

233. 9.12.10.11-Diphenylnaphthacen

Chlorphenylphenylenruben, Naphthalin (Lös.) KOH 325—330°.²

234. Quinquephenyl

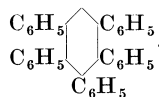
1,8 g Jodterphenyl, 2,8 g Joddiphenyl, 2,1 g *Ag-Pulver* 270—280°, mehrere Minuten 310—330°.³

235. Sexiphenyl

1. 2 g Jodterphenyl übersch. *Ag-Pulver* allm. auf 330°.⁴
2. 1 g Joddiphenyl 0,75 g Dijoddiphenyl, 3 g Cu (weniger gut Ag)^{1/4} St. 260—275°.
A: 24,4%.⁵

236. Hexaphenylbutin $(C_6H_5)_3C \cdot C \cdot C(C_6H_5)_3$.

1,2 g Mg, 5,5 g C_2H_5Br , 50 ccm Ä + Acetylen einleiten, auf 50 ccm mit Ä auffüllen 0° + allm. 9 g Triphenylchlormethan. ^{1/2} St. schütteln. 12 Stn. stehen. A: 1,5 g.⁶

237. Pentaphenylbenzol

2.3.4-Triphenylcyclopentenolon, Phenylacetylen 15 Min. 280°.⁷

¹ CLAR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 855 (1932).

² DUFRAISSE, GIRARD: Bull. Soc. chim. France (5), **1**, 1359 (1934).

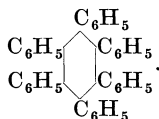
³ GERNGROSS, DUNKEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 746 (1924).

⁴ PUMMERER, BITTNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 85 (1924).

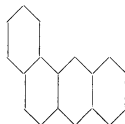
⁵ PUMMERER, SELIGSBERGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2481 (1931).

⁶ WIELAND, KLOSS: Liebigs Ann. **470**, 211 (1929).

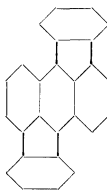
⁷ DILTHEY, HURTIK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **67**, 2004 (1934).

238. *Hexaphenylbenzol*

10 g Tetracyclon, 10 g Tolan 225°, nach Erstarren auf 315°.¹

239. *1.2-Benzanthracen*

1-Benzyl(oder Benzoyl)-2-methylnaphthalin, 30 g Benzylchlorid, 35 g ZnCl₂, 2 Stn. 70—100°, 2 Stn. 100—140°.²

240. *Rubicen*

1. 30 g Fluoren 30 Stn. am glühenden Draht.³

2. 9 g Fluorenon, 4 g CaH₂ kochen.⁴

241. *Biphenyltriphenylaethyl.*

Triphenylmethyl-Na in N₂ + Fluorenonchlorid, Ä.⁵

242. *β-Aethyltetralin.*

200 g C₂H₅Br, 700 g Tetralin, 20 g AlCl₃ 20 Stn. Wb. A: 50%.⁶

243. *β-Isopropyltetralin.*

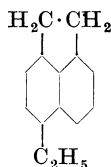
100 g Propylchlorid, 100 g Tetralin, 20 g AlCl₃ 15 T stehen, mehrere Stunden Wb. A: gut.⁶

244. *β-tert. Butyltetralin.*

80 g tert. Butylchlorid, 500 g Tetralin, 10 g AlCl₃ 1 Woche stehen, Wb. A: 40 g.⁶

255. *β-tert. Amyltetralin.*

15 g AlCl₃, 100 g tert. Amylchlorid, 500 g Tetralin mehrere Tage stehen. A: 40 g.⁶

256. *5-Aethylacenaphthen*

30 g Acenaphthen, 30 g C₂H₅Br, 25 g AlCl₃, 250 ccm CS₂ 4—6 Stn. Wb. A: 10 g.⁷

¹ Siehe Note 7 auf S. 549.

² DZIEWOŃSKI, RITT: Acad. Polon. Krakau 1927 A, 181.

³ ECKERT: Journ. prakt. Chem. (2), 121, 280 (1929).

⁴ SCHLENK, KARPLUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1679 (1928).

⁵ SCHLENK, MARK: Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 2301 (1922).

⁶ BOEDKER, RAMBACH: Bull. Soc. chim. France (4), 35, 633 (1924).

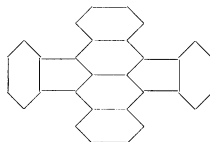
⁷ MAYER, KAUFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 293 (1920).

257. 3-Isopropyl-5-methyl-7,8-dihydronaphthalin.

15 g CH_3J , Mg, Ä $0^\circ + 5,2$ g Isopropoxytetralon, Ä mehrere Stn. Wb. A: 4 g.¹

258. Triphenyl-1.1.2-propen-1.

Triphenyl-2.2.3-propanol-3 oder Methyl-1-triphenyl-1.2.2-äthanol-1 mit Spur H_2SO_4 dest.²

259. 9.12.10.11-Diphenylennaphthacen

Chlorphenylphenylenruben, Naphthalinlösung, KOH $325-330^\circ$.³

¹ RUZICKA, STOLL: Helv. chim. Acta **5**, 933 (1922).

² LEVY: Bull. Soc. chim. France (4), **29**, 881 (1921).

³ DUFRAISSE, GIRARD: Bull. Soc. chim. France (5), **1**, 1359 (1934).

Zweites Kapitel.

Oxyverbindungen.

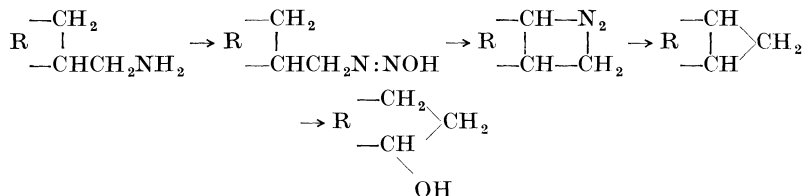
I. Cycloparaffinalkohole.

Ringalkohole.

Methode von DEMJANOW.¹

Von allen bekannten Ringerweiterungsreaktionen ist die von DEMJANOW aufgefundene von allgemeinsten Anwendbarkeit, da sie vom Drei- bis zum Achte-Ring in allen Fällen gestattet, einen bestimmten C-Ring in den mit der nächst-höheren Gliederzahl zu verwandeln.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure entstehen Diazoniumsalze, deren positiv geladener Komplex unter N₂-Abspaltung Ionen liefert, die nach dem Schema:



zur Bildung von Alkoholen führen, indem Ringerweiterung eintritt.

Nebenher entstehen eventuell die zu erwartenden primären Alkohole und durch Wasserabspaltung ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Die Reaktion gibt im allgemeinen gute Ausbeuten. Weniger glatt verläuft sie beim Übergang des 4- in den 5- und des 8- in den 9-Ring.

Zur Ausführung der Reaktion löst man am besten das Cyclomethylamin in Eisessig, verdünnt mit der zirka 10fachen Menge Wasser, fügt Natriumnitrit hinzu und erhitzt mehrere Stunden auf dem Wasserbade.

Cyclobutanol: Aminomethylcyclopropan-HCl, AgNO₂, Wasser (1).

Cyclopentanol: Aminomethylcyclobutan-HCl, AgNO₂, Wasser (3).

Cyclohexanol: Aminomethylcyclopentanon, NaNO₂, Essigsäure (5).

Suberol: Hydrobenzylamin-HCl, Ag(K)NO₂, Wasser oder NaNO₂, Essigsäure (10).

Cyclooctanol: Cycloheptylmethylamin, salpetrige Säure (10a).

Cyclononanol: Cyclooctylmethylamin, NaNO₂, Essigsäure (10b).

¹ DEMJANOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **35**, 26 (1903); **36** 166. (1904). — Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4393 (1907). — WALLACH: Liebigs Ann. **284**, 325 (1907). — KISHNER: Chem. Ztrbl. **1905** I, 1703. — BRUGGER: Diss. Techn. Hochschule Zürich (1926). — NAMETKIN: Die Umlagerung alicyclischer Kerne ineinander. Stuttgart (1926). — RUZICKA, BRUGGER: Helv. chim. Acta **9**, 399 (1926). — HÜCKEL: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie I, 238 (1932). — DEMJANOW: Chem. Ztrbl. **1935** II, 823.

Methode von GRIGNARD.

Die Umsetzung der Magnesyilverbindungen¹ mit cyclischen Ketonen führt, analog der Reaktion in der Fettreihe, zu tertiären Alkoholen.

Dimethylcyclopropylcarbinol: Methylcyclopropylketon, CH_3MgJ , Ä (9). Analog Homologe (9 a).

1-Methylcyclopentanol-1: Cyclopentanon, CH_3MgJ , Ä (6).

1-Methylcyclohexanol-1: Cyclohexanon, CH_3MgJ , Ä (11).

1-Aethylcyclopentanol-1: Cyclopentanon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (13).

1.3-Dimethylcyclopentanol-1: 1-Methylcyclopentanon-3, CH_3MgJ , Ä (14).

1.2-Dimethylcyclopentanol-2: 1-Methylcyclopentanon-2, CH_3MgJ , Ä (14).

1-Methylcycloheptanol-1: Suberon, CH_3MgJ , Ä (18).

1-Aethylcyclohexanol-1: Cyclohexanon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (19).

1.2-Dimethylcyclohexanol-1: 1-Methylcyclohexanon-1, CH_3MgJ , Ä (22).

1.2-Dimethylcyclohexanol-2: 1-Methylcyclohexanon-2, CH_3MgJ , Ä (23).

1.3-Dimethylcyclohexanol-1: 1-Methylcyclohexanon-3, CH_3MgJ , Ä (24).

1.4-Dimethylcyclohexanol-1: 1-Methylcyclohexanon-4, CH_3MgJ , Ä (25).

1-Methyl-3-aethylcyclopentanol-3: 1-Methylcyclopentanon-3, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (26).

1.1.2-Trimethylcyclopentanol-2: 1.1-Dimethylcyclopentanon-2, CH_3MgJ , Ä (27).

1-Isopropylcyclopentanol-1: Cyclopentanon, IsopropylMgJ, Ä (28).

1.2.3-Trimethylcyclopentanol-2: 1.3-Dimethylcyclopentanon-2, CH_3MgJ , Ä (29).

1.2.4-Trimethylcyclopentanol-1: 1.3-Dimethylcyclopentanon-4, CH_3MgJ , Ä (30).

1-Aethylcycloheptanol-1: Suberon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (32).

1-Propylcyclohexanol-1: Cyclohexanon, PropylMgJ, Ä (33).

1-Isopropylcyclohexanol-1: Cyclohexanon, IsopropylMgBr, Ä (36).

1-Methyl-2-aethylcyclohexanol-2: 1-Methylcyclohexanon-2, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (37).

1-Methyl-3-aethylcyclohexanol-3: 1-Methylcyclohexanon-3, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr(J)}$, Ä (38).

1-Methyl-4-aethylcyclohexanol-4: 1-Methylcyclohexanon-4, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (39).

1.1.2-Trimethylcyclohexanol-2: 1.1-Dimethylcyclohexanon-2, CH_3MgJ , Ä (40).

1.1.3-Trimethylcyclohexanol-3: 1.1-Dimethylcyclohexanon-3, CH_3MgJ , Ä (41).

1.1.4-Trimethylcyclohexanol-4, 1-Dichlorderivat: 1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexanon-4, CH_3MgJ , Ä (42).

1.2.3-Trimethylcyclohexanol-2: 1.3-Dimethylcyclohexanon-2, CH_3MgJ , Ä (43).

1.3.5-Trimethylcyclohexanol-1: 1.3-Dimethylcyclohexanon-5, CH_3MgJ , Ä (44).

1.1.2.3-Tetramethylcyclopentanol-2: 1.1.3-Trimethylcyclopentanon-2, CH_3MgJ , Ä (46).

1-Propylcycloheptanol-1: Suberon, PropylMgJ, Ä (51).

1-Methyl-3-propylcyclohexanol-3: 1-Methylcyclohexanon-3, PropylMgJ(Br), Ä (54).

1-(1²-Methopropyl)cyclohexanol-1: Cyclohexanon, IsobutylMgBr, Ä (52).

1-Methyl-2-propylcyclohexanol-2: 1-Methylcyclohexanon-2, PropylMgJ, Ä (53).

1-Methyl-4-propylcyclohexanol-4: 1-Methylcyclohexanon-4, PropylMgJ, Ä (56).

Isoamylcyclopentanol: Cyclopentanon, IsoamylMgBr, Ä (56 a).

1-Methyl-2-butylcyclopentanol-2: 1-Methylcyclopentanon-2, ButylMgBr, Ä (58 a).

o-Menthanol-2: 1-Methylcyclohexanon-2, IsopropylMgJ, Ä (57).

m-Menthanol-3: 1-Methylcyclohexanon-3, IsopropylMgJ, Ä (59).

p-Menthanol-4: 1-Methylcyclohexanon-4, IsopropylMgJ, Ä (61).

1.1-Dimethyl-3-aethylcyclohexanol-3: 1.1-Dimethylcyclohexanon-3, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (63).

¹ Öfters muß ein großer Überschuß angewendet werden.

1.2.4.5-Tetramethylcyclohexanol-1: 1.2.4(5)-Trimethylcyclohexanon-5(4), CH_3MgJ , Ä (64).

1-(1³-Methobutyl)cyclohexanol-1: Cyclohexanon, IsoamylMgBr, Ä¹ (66).

1-Methyl-2-(2²-methopropyl)cyclohexanol-2: 1-Methylcyclohexanon-2, IsobutylMgCl, Ä (69).

1-Methyl-3-isobutylcyclohexanol-3: 1-Methylcyclohexanon-3, IsobutylMgCl, Ä² (70).

1.5-Dimethyl-2-isopropylcyclohexanol-1: Menthon, CH_3MgJ , Ä (73).

1-Methyl-2-(2³-methobutyl)cyclohexanol-2: 1-Methylcyclohexanon-2, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{MgJ}$, Ä (74).

1-Methyl-3-isoamylcyclohexanol-3: 1-Methylcyclohexanon-3, IsoamylMgBr, Ä (76).

1-Methyl-4-(sek. octyl)cyclohexanol-4: 1-Methylcyclohexanon-4, sek. Octyl-MgJ, Ä (80).

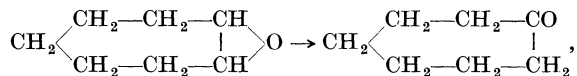
Unter Ringschluß:

1-Methylcyclopentanol-1: δ -Acetobutyljodid, Mg, Ä Wb. (6).

Mit Carbonsäurederivaten:

1-Methylcyclohexanol-1: 1.5-PentenyldiMgBr, Ä, Essigester (11).

Einwirkung von Cycloheptenoxyd. Bei der Einwirkung von CH_3MgJ , Ä isomerisiert sich das Oxyd zu Suberon:



das dann *1-Methylcycloheptanol-1* liefert (18).

Weitere Synthesen.

1-Methylcyclobutanol: Vinyltrimethylen, H_2SO_4 (4).

1.1-Dimethylcyclopentanol-2: Dimethylcyclobutylcarbinol mit Oxalsäure oder verd. H_2SO_4 kochen (15).

1-Methyl-4-propylcyclohexanol-3: 1-Methylcyclohexanon-3, Propylalkohol, Na (55).

1-Methyl-4-(4²-methopropyl)cyclohexanol-3: 1-Methylcyclohexanon-3, Na, Isobutylalkohol (72).

1-Methyl-4-(4³-methobutyl)cyclohexanol-3: 1-Methylcyclohexanon-3, Na, Amylalkohol (75).

Extracyclische Alkohole.

Mit salpetriger Säure.

Cyclopropylcarbinol: Cyclobutylamin-HCl, AgNO_2 (oder KNO_2), HCl (2).

Methode von GRIGNARD.

Primäre Alkohole.

Mit Formaldehyd.

Cyclopentylcarbinol: CyclopentylMgCl, Ä, Trioxymethylen (7).

¹ Besser als Jodid.

² Besser als Bromid.

Hexahydrobenzylalkohol: CyclohexylMgCl, Ä mit gasförmigem Formaldehyd (12).

β-Cyclohexylaethylalkohol: HexahydrobenzylMgJ, Ä, Trioxymethylen (21).

Cycloheptylcarbinol: CycloheptylMgJ, Ä, Trioxymethylen (21 a).

Mit *Aethylenoxyd*:

β-Cyclohexylaethylalkohol: CyclohexylMgBr, Ä, Aethylenoxyd (21).

Sekundäre Alkohole.

Aus *Aldehyden*:

Methylcyclopentylcarbinol: CyclopentylMgCl, Ä, Acetaldehyd. Analog *Aethyl-, Propyl-, Butyl-, Isoamyl-, Hexylcyclopentylcarbinol* (12 a).

Methylcyclohexylcarbinol: CyclohexylMgCl, Ä, Acetaldehyd (20).

Cyclohexyl(trichlormethyl)carbinol: C₆H₁₁MgBr, Ä, Chloral (20).

Aethylcyclohexylcarbinol: CyclohexylMgJ, Ä, Propionaldehyd (34).

Methylhexahydrobenzylcarbinol: CyclohexylMgJ, Ä, Isopropionaldehyd (35).

1.2.2.3-Tetramethylcyclopentanmethylcarbinol-1: Tetramethylcyclopentanol, CH₃MgJ, Ä (65).

1-(1³-Methobutylol-1-)cyclohexan: CyclohexylMgCl, Ä, Isovaleraldehyd (67).

Aethylcyclopentylcarbinol: CyclopentylMgBr, Ä, Propionaldehyd (73 a).

Propylcyclopentylcarbinol: CyclopentylMgBr, Ä, Butyraldehyd (73 a).

Butylcyclopentylcarbinol: CyclopentylMgBr, Ä, Valeraldehyd (73 a) oder Cyclopentanaldehyd, ButylMgBr, Ä.¹

Hexylcyclopentylcarbinol: CyclopentylMgBr, Ä, Oenanthol (73 a).

Isoamylcyclohexylcarbinol: CyclohexylMgCl, Ä, Isoamylaldehyd (73 b).

Tertiäre Alkohole.

Aus *Ketonen*:²

Dimethylcyclopropylcarbinol: Aethyloncyclopropan, CH₃MgJ, Ä (9).

Methylaethylcyclopropylcarbinol: Aethylcyclopropylketon, CH₃MgBr, Ä oder Methylcyclopropylketon, C₂H₅MgBr, Ä (17).

Aethylpropylcyclopropylcarbinol: Propylcyclopropylketon, C₂H₅MgBr, Ä (48).

Dimethylhexahydrobenzylcarbinol: Cyclohexylaceton, CH₃MgJ, Ä (50).

m-Menthanol-8: 1-Methyl-3-acetylcyclohexan, CH₃MgJ, Ä (60).

p-Menthanol-8: 1-Methyl-4-acetylcyclohexan, CH₃MgJ, Ä (62).

1-Methyl-3-(β-oxyisobutyl)cyclohexan: 3-Methylecyclohexylaceton, CH₃MgJ, Ä (71).

Dipropylcyclohexylcarbinol: Butyron, CyclohexylMgBr, Ä (77).

Diisopropylcyclohexylcarbinol: Diisopropylketon, CyclohexylMgBr, Ä (78).

Aus *Säurederivaten*:

Dimethylcyclobutylcarbinol: Cyclobutancarbonsäureester, CH₃MgJ, Ä (16).

Diaethylcyclopropylcarbinol: Cyclopropancarbonsäureester, C₂H₅MgBr, Ä (31).

Diaethylcyclobutylcarbinol: Cyclobutancarbonsäureester, C₂H₅MgJ, Ä (47).

o-Menthanol-8: Hexahydro-o-toluylsäureester, CH₃MgJ, Ä (58).

m-Menthanol-8: Hexahydro-m-toluylsäureester, CH₃MgJ, Ä (60).

p-Menthanol-8: Hexahydro-p-toluylsäureester, CH₃MgJ, Ä (62).

Diaethylcyclohexylcarbinol: Hexahydrobenzoesäureester, C₂H₅MgBr, Ä (68).

1.2.2.3-Tetramethylcyclopentyl-3-propylcarbinol: Campholsäureester, Propyl-MgBr, Ä (79).

¹ VAVON, GUÉDON: Bull. Soc. chim. France (4), 47, 901 (1930).

² Es empfiehlt sich, überschüssige Magnesiumverbindung anzuwenden.

Weitere Synthesen.

2-Methyl-1-methylolcyclobutan, 1.2-Dichlorderivat: Dichlorcrotonaldehyd, Zinkäethyl (8).

Methylhexahydrobenzylcarbinol: Cyclohexanol, Isopropylalkohol, KOH 220° (35).

Aethylhexahydrobenzylcarbinol: Cyclohexanol, sek. Butylalkohol, KOH 220° (49).

1.2-Dimethyl-4-(aethylol-4'-)cyclopentan: 2.6-Dibrom-4-(aethylol-4'-)heptan, A, Zinkstaub (45).

Ungesättigte Alkohole.

A. Die Doppelbindung liegt im Kern.

Methode von GRIGNARD.

*Die Hydroxylgruppe im Kern.*¹

Cantharenol: 1-Methylcyclohexen-1-on-6, CH₃MgJ, Ä (81).

1.3-Dimethylcyclohexen-1-ol-3: CH₃MgJ, Ä, 1-Methylcyclohexen-1-on-3 (82).

1.3.5-Trimethylcyclohexen-1-ol-3: 1.3-Dimethylcyclohexen-3-on-5, CH₃MgJ, Ä (88).

p-Menthen-2-ol-1: 1-Methoethylcyclohexen-2-on-4, CH₃MgJ, Ä (106).

p-Menthen-3-ol-1: 1-Methoethylcyclohexen-1-on-4, CH₃MgJ, Ä (107).

1.3-Dimethyl-5-aethylcyclohexen-3-ol-5: 1.3-Dimethylcyclohexen-3-on-5, C₂H₅·MgJ, Ä (112).

Aethylpinenalkohol: β-Pinenoxyd, C₂H₅MgBr, Ä (108).

*Extracyclische Alkohole.*¹

Dimethyl(cyclohexen-1-yl)carbinol: Δ¹-Tetrahydrobenzoesäureester, CH₃MgJ, Ä (84).

1-Methyl-2-(methoethylol-2'-)cyclopenten-4: 2-Methylcyclopenten-3-carbonsäure-1-ester, CH₃MgJ, Ä (85).

1-Methyl-2-(methoethylol-2'-)cyclopenten-5: 2-Methylcyclopenten-2-carbonsäure-1-ester, CH₃MgJ, Ä (86).

1-Methyl-3-(methoethylol-3'-)cyclopenten-1: Cyclopentanon-3-carbonsäure-1-ester, CH₃MgJ, Ä (87).

1-Methyl-2-(α-oxyisopropyl)cyclopenten-1: 1-Methyl-2-acetylcyclopenten, CH₃MgJ, Ä (89).

1-(β-Oxyisobutyl)cyclohexen-1: Acetonylcyclohexen-1, CH₃MgJ, Ä (93).

o-Menthen-1-ol-8: 1-Methylcyclohexen-1-carbonsäure-1-ester, CH₃MgJ, Ä (94).

o-Menthen-3-ol-8: 1-Methylcyclohexen-3-carbonsäure-2-ester, CH₃MgJ, Ä (95).

o-Menthen-4-ol-8: 2-Methylcyclohexen-4-carbonsäure-1-ester, CH₃MgJ, Ä (96).

o-Menthen-5-ol-8: 2-Methylcyclohexen-3-carbonsäure-1-ester, CH₃MgJ, Ä (97).

o-Menthen-6-ol-8: 2-Methylcyclohexen-2-carbonsäure-1-ester, CH₃MgJ, Ä (98).

m-Menthen-1-ol-8: 1-Methylcyclohexen-1-carbonsäure-3-ester, CH₃MgJ, Ä (99).

m-Menthen-2-ol-8: 3-Methylcyclohexen-1-carbonsäure-1-ester, CH₃MgJ, Ä (100).

m-Menthen-3-ol-8: 1-Methylcyclohexen-3-carbonsäure-3-ester, CH₃MgJ, Ä (101).

¹ Es empfiehlt sich, einen Überschuß der GRIGNARDVERBINDUNG anzuwenden.

m-Menthen-4-ol-8: 1-Methylcyclohexen-4-carbonsäure-3-ester, CH_3MgJ , Ä (102).

m-Menthen-5-ol-8: 3-Methylcyclohexen-4-carbonsäure-1-ester, CH_3MgJ , Ä (103).

m-Menthen-6-ol-8: 3-Methylcyclohexen-3-carbonsäure-1-ester, CH_3MgJ , Ä (104).

p-Menthen-1-ol-8: 1-Methylcyclohexen-1-carbonsäure-4-ester, CH_3MgJ , Ä (105).

p-Menthen-3-ol-8: 1-Methylcyclohexen-1-carbonsäure-1-ester, CH_3MgJ , Ä (109).

1-Methyl-3-(β -oxyisobutyl)cyclohexen-2: 1-Methyl-3-acetonylecyclohexen-2, CH_3MgJ , Ä (118).

1-Methyl-3-(β -oxyisobutyl)cyclohexen-3: 1-Methyl-3-acetonylecyclohexen-3, CH_3MgJ , Ä (119).

1-Methyl-4-(α -oxy- α -methylpropyl)cyclohexen-1: 1-Methyl-4-acetylcyclohexen-1, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (120).

Dimethyl- β -campholenol: Campholensäuremethylester, CH_3MgJ , Ä (128).

Diaethyl- β -campholenol: Campholensäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (128).

Weitere Synthesen.

α -Cyclogeraniol: Geranylacetat, Phosphorsäure. Mit 10proz. KOH kochen (9).

B. Die Doppelbindung in der Seitenkette.

Methode von GRIGNARD.

1-Allylcyclohexanol-1: Cyclohexanon, AllylMgBr, Ä (83).

Propenylcyclohexylcarbinol: Crotonaldehyd, CyclohexylMgBr, Ä (92).

p-Menthen-8-ol-1: 1-Methoäthencyclohexanon-4, CH_3MgJ , Ä (110).

p-Menthen-8-ol-3: Citronellal, AllylMgBr, Ä (111).

1.2-Dimethyl-4-methoäthencyclohexanol-2: Dihydrocarvon, CH_3MgJ , Ä (121).

1.5-Dimethyl-2-methoäthencyclohexanol-1: Isopulegon, CH_3MgJ , Ä (122).

Methylpulegol: Pulegon, CH_3MgBr , Ä (127).

1-Methyl-4-methoäthyl-3-(propen-3²-yl)cyclohexanol-3: Menthon, AllylMgBr, Ä (131).

Weitere Synthesen.

1-Allylcyclohexanol-1: Cyclohexanon, Allylzinkjodid (83).

1-Methyl-3-(propen-3²-yl)cyclohexanol-3: 1-Methylecyclohexanon-3, AllylZnJ (90).

1-Methyl-4-methoäthyl-3-(propen-3²-yl)cyclohexanol-3: Menthon, Ä, Allyl-Zinkjodid (131).

Verbindungen mit Brückenbindung.

Methode von GRIGNARD.

Sabinenhydrat: Sabinaketon, CH_3MgJ , Ä (113).

Pinenhydrat: Nopinon, CH_3MgJ , Ä. Analog Aethyl-Propylpinol (114).

Methylcamphenilol: Camphenilon, CH_3MgJ , Ä (115).

Methyl- β -fenchocamphorol: β -Fenchocamphoron, CH_3MgJ , Ä (116).

Methyl- α -fenchocamphorol: α -Fenchocamphoron, CH_3MgJ , Ä (117).

Aethylsabinaketol: Sabinaceton, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä. Analog Isopropylsabinaketol (123).

Homothujylalkohol: Thujon, CH_3MgJ , Ä (124).

Homofenchylalkohol: Fenchon, $\text{CH}_3\text{MgJ}(\text{Br})$, Ä.¹ Analog tert. Aethylfenchylalkohol (125).

¹ Siehe auch BREDT-SAVELSBERG, BUCHKREMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 600 (1931).

Homoborneol: Campher, CH_3MgJ , Ä (126).

2-Allylborneol: Campher, AllylMgBr(J) , Ä (152).

Weitere Synthesen.

3-Propylborneol: Campher, Propylalkohol, Na (135).

ω -Oxymethylcamphen: Camphen, Trioxymethylen (148).

2-Allylborneol: Campher, AllylZnJ (152).

Tert. Allylfenchylalkohol: Fenchon, AllylZnJ (155).

Mehrkernige Verbindungen.

Methode von GRIGNARD.

1-Oxydicyclohexyl: Cyclohexanon, CyclohexylMgCl , Ä (129).

Dicyclohexylcarbinol: CyclohexylMgCl , Ä , Ameisensäureester (132).

1-Methyl-2-cyclohexylcyclohexanol-2: 1-Methylcyclohexanon-2, CyclohexylMgCl , Ä (133).

1-Methyl-3-cyclohexylcyclohexanol-3: 1-Methylcyclohexanon-3, CyclohexylMgCl , Ä (136).

1-Methyl-4-cyclohexylcyclohexanol-4: 1-Methylcyclohexanon-4, CyclohexylMgCl , Ä (134).

3-Cyclohexyl-p-menthanol-3: Menthon (Thymomenthon), CyclohexylMgCl , Ä (137).

Weitere Synthesen.

1-Cyclohexylcyclohexanol-2: Cyclohexanol, $\text{KOH } 230^\circ$ (130).

C. Alkohole mit dreifacher Bindung.

1-Aethinylcyclopentanol-1: Cyclopentanon-9, Na-Acetylen (138).

1-Aethinylcyclohexanol-1: Cyclohexanon, Na-Acetylen oder Cyclohexanon-Na, Acetylen (138).

1-Methyl-2-allylenylcyclohexanol-2: Acetylen MgBr , Ä , 1-Methylcyclohexanon-2 (140).

1-Methyl-3-allylenylcyclohexanol-3: Acetylenyl MgBr , Ä , 1-Methylcyclohexanon-3 (140).

1-Methyl-4-allylenylcyclohexanol-4: Acetylenyl MgBr , Ä , 1-Methylcyclohexanon-4 (140).

D. Alkohole mit zwei Doppelbindungen.

Methode von GRIGNARD.

1-Methyl-3-allylcyclohexen-1-ol-3: 1-Methylcyclohexen-1-on-3, AllylMgBr , Ä (141).

1.1.3.4-Tetramethylcyclohexadien-2.5-ol-4, *5.1'.1'-Trichlorderivat*: 5-Chlor-1.3-dimethyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2.5-on-4, CH_3MgJ , Ä (142).

1.1-Dimethyl-4-aethylcyclohexadien-2.5-ol-4, *1'.1'-Dichlorderivat*: 1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2.5-on-4, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (143).

1.1.2.4-Tetramethylcyclohexadien-2.5-ol-4, *1.1'-Dichlorderivat*: 1.2-Dimethyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2.5-on-4, CH_3MgJ , Ä (144).

1.1.3.4-Tetramethylcycloheptadien-4.6-ol-3: Eucarvon, CH_3MgJ , Ä (145).

1.1-Dimethyl-4-propylcyclohexadien-2.5-ol-4, *1'.1'-Dichlorderivat*: 1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2.5-on-4, PropylMgBr , Ä^1 (146).

¹ Besser als Jodid.

1.3-Dimethyl-5-allylcyclohexen-3-ol-5: 1.3-Dimethylcyclohexen-3-on-5, Allyl-MgBr, Ä (147).

Methylcarveol: Carvon, CH_3MgBr (J), Ä (149).

2-Propylcarveol: Carvon, PropylMgBr, Ä (150).

Allylpulegol: Pulegon, AllylMgBr, Ä (151).

1-Methyl-5-propyl-3-allylcyclohexen-1-ol-3: 1-Methyl-3-propylcyclohexen-6-on-5, AllylMgBr, Ä (153).

1-Methyl-3-allyl-5-isopropylcyclohexen-1-ol-3: 1-Methyl-3-isopropylcyclohexen-6-on-5, AllylMgBr, Ä (154).

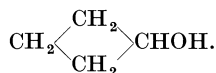
1-Methyl-5-isobutyl-3-allylcyclohexen-1-ol-3: 1-Methyl-3-isobutylcyclohexen-6-on-5, AllylMgBr, Ä (156).

Weitere Synthesen.

p-Menthadien-1.4-ol-3: Citral, Essigester, 50proz. H_2SO_4 (139).

Beschreibung der Synthesen.

1. Cyclobutanol



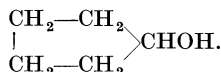
53,7 g Aminomethylcyclopropan-HCl, 150 ccm Wasser + AgNO_2 oder 35 g NaNO_2 , 150 g Wasser kochen. A: 30 g.¹ Auch mit salpetriger Säure.^{1, 2}

2. Cyclopropylcarbinol



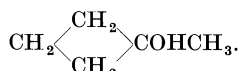
Cyclobutylamin-HCl + AgNO_2 oder KNO_2 + HCl.³

3. Cyclopentanol



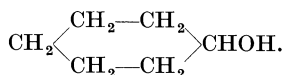
Aminomethylcyclobutan-HCl mit AgNO_2 zusammenreiben, + Wasser Wb.⁴

4. 1-Methylcyclobutanol



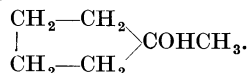
Vinyltrimethylen, 66proz. H_2SO_4 0° schütteln, mit Wasser dest.⁵

5. Cyclohexanol



Aminomethylcyclopentan, NaNO_2 in essigsaurer Lösung.⁶

6. 1-Methylcyclopentanol-1



1. 8,4 g Cyclopentanon, 2,4 g Mg, 14,2 g CH_3J . A: 7 g.⁷

¹ DEMJANOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4394 (1907).

² KISHNER: Chem. Ztrbl. **1905 I**, 1703.

³ ZELINSKY, GUTT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4747 (1907). — DEMJANOW, DOJARENKO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 44 (1908).

⁴ DEMJANOW, LUSSCHNIKOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **35**, 30 (1903).

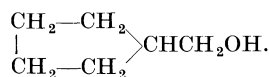
⁵ DEMJANOW, DOJARENKO: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1174 (1913).

⁶ WALLACH: Liebigs Ann. **353**, 326 (1907).

⁷ ZELINSKY, NAMJETKIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2683 (1902). — TSCHITSCHIBABIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 185 (1913).

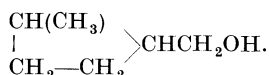
2. 6,1 g Mg (+ Jod) allm. auf 58 g δ -Acetobutyljodid, 3 Vol. Ä. Mehrere Stunden Wb. A: 5 g.¹

7. *Cyclopentylcarbinol*



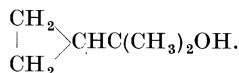
21 g Cyclopentylchlorid, Mg, Ä + Trioxymethylen kochen.²

8. *2-Methyl-1-methylolcyclobutan*



1.2-Dichlorderivat: 28,5 g α,γ -Dichlorerotonaldehyd in 2 Stn. auf 25 g Zink-
aethyl, 1 Vol. Ä. A: 33 g.³

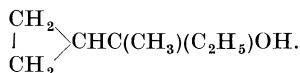
9. *Dimethylcyclopropylcarbinol*



1. Aethyloncyclopropan, CH_3MgJ , Ä.⁴

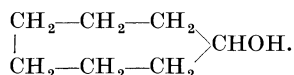
2. Cyclopropancarbonsäureester, Ä + $\text{CH}_3\text{MgJ}(\text{Br})$, Ä. A: 85%.⁵

9a. *Methyläthylcyclopropylcarbinol*



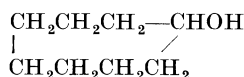
Methylcyclopropylketon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. Analog Homologe.⁶

10. *Suberol*



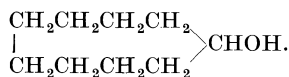
Hexahydrobenzylamin-HCl + $\text{Ag}(\text{K})\text{NO}_2$ ⁷ oder 11,3 g Amin, 6 g Eg, 50 cem
Wasser + 7 g NaNO_2 mehrere Stunden Wb.^{8, 9}

10a. *Cyclooctanol*



Cycloheptylmethylamin, salpetrige Säure.¹⁰

10b. *Cyclononanol*



¹ ZELINSKY, MOSER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2685 (1902).

² ZELINSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2629 (1908).

³ NATTERER: Monatsh. Chem. **5**, 570 (1884).

⁴ ZELINSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2884 (1901).

⁵ ALEXEJEW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 418 (1905). — BRUYLANTS: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **28**, 192 (1909).

⁶ BRUYLANTS: Bull. Acad. Roy. Belg. **1908**, 1011. — Bull. Soc. chim. Belg. **36**, 153, 519 3(1927).

⁷ DEMJANOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **36**, 166 (1904). — WALLACH: Liebigs Ann. **353**, 326 (1907). — GUTT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 2068 (1907).

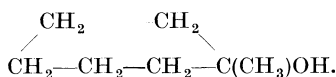
⁸ DEMJANOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **36**, 106 (1904).

⁹ RUZICKA, BRUGGER: Helv. chim. Acta **9**, 403 (1926).

¹⁰ WALLACH: Liebigs Ann. **353**, 325 (1907).

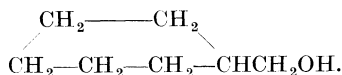
10,5 g Cyclooctylmethylamin, 4,5 g Eg, 50 ccm Wasser, 5,8 g NaNO₂ in wenig Wasser ¹/₂ St. Wb.¹

11. 1-Methylcyclohexanol-1



1. 0,7 g Mg, 4,5 g CH₃J, Ä + 2,9 Cyclohexanon. A: 2,2 g.²
2. PentamethylendiMgBr, Ä + Essigester. A: gut.³

12. Hexahydrobenzylalkohol

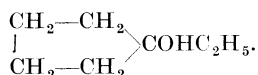


26,7 g Mg, 15 ccm Cyclohexylchlorid, Spur Jod, 100 ccm Ä, 10 Min. anwärmen, + 300 ccm Ä, 106 ccm Cyclohexylchlorid in 30—45 Min. Noch 20 Min. im N₂-Strom rühren. In ³/₄ Stn. 50 g Formaldehyd einl. A: 69%.⁴

12 a. Methylcyclopentylcarbinol.

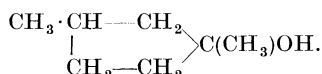
CyclopentylMgCl, Ä, Acetaldehyd. Analog *Homologe*.⁵

13. 1-Aethylcyclopentanol-1



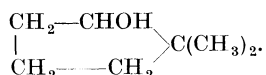
Cyclopentanon, C₂H₅MgJ, Ä.⁶

14. 1.3-Dimethylcyclopentanol-1



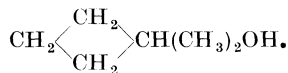
1-Methylcyclopentanon-3, CH₃MgJ, Ä.⁷ Analog 1.2-Dimethylcyclopentanol-2.⁸

15. 1.1-Dimethylcyclopentanol-2



20 g Dimethylcyclobutylcarbinol + 20 g krist. Oxalsäure oder verd. H₂SO₄ 20 Stn. kochen. A: 7 g.⁹

16. Dimethylcyclobutylcarbinol



40 g Cyclobutancarbonsäureester, CH₃MgJ, Ä. A: 30 g.¹⁰

¹ Siehe Note 9 auf S. 560.

² SABATIER, MAILHE: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 74 (1905). — WALLACH: Liebig's Ann. **359**, 297 (1908).

³ GRIGNARD, VIGNON: Compt. rend. Acad. Sciences **144**, 1360 (1907).

⁴ Org.-Synth. I, 182 (1932). — MARVEL, BLOMQUIST, VAUGHN: Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 2819 (1928).

⁵ EDWARDS, REID: Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 32, 35 (1930).

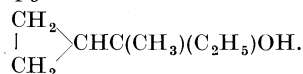
⁶ WALLACH, MARTIUS: Liebig's Ann. **365**, 276 (1909).

⁷ ZELINSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 3950 (1901).

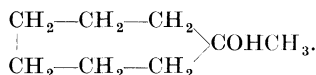
⁸ CHAVANNE, MILLER: Bull. Soc. chim. Belg. **39**, 287 (1930).

⁹ KISHNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 1211 (1911).

¹⁰ KISHNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 511 (1905).

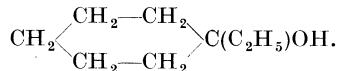
17. *Methylaethylcyclopropylcarbinol*

Aethylcyclopropylketon, CH_3MgBr , Ä oder Methylcyclopropylketon; Aethyl- MgBr , Ä. A: sehr gut.¹

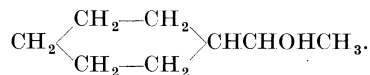
18. *1-Methylcycloheptanol-1*

1. Suberon, CH_3MgJ , Ä. A: gut.²

2. Cycloheptenoxyd, CH_3MgJ , Ä. (Ä abdest.) A: sehr gut.³

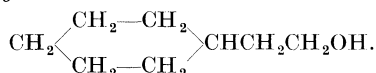
19. *1-Aethylcyclohexanol-1*

Cyclohexanon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä. A: sehr gut.⁴

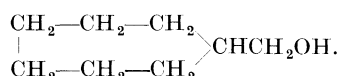
20. *Methylcyclohexylcarbinol*

Cyclohexyl MgCl , Ä + Acetaldehyd. A: sehr gut.^{4, 5}

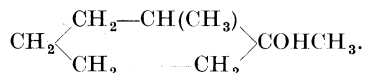
Cyclohexyl(trichlormethyl)carbinol: 82 g $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$, 14 g Mg, Jod, 130 ccm Ä auf 74 g Chloral, 150 ccm Ä. In 2 Stn. einrühren. A: 35 g.⁶

21. β -*Cyclohexylaethylalkohol*

134 g Hexahydrobenzyljodid, 14,4 g Mg, Ä + 18 g Trioxymethylen 14 Stn. kochen. A: 30 g.⁷ Oder Cyclohexyl MgBr , Ä mit Aethylenoxyd.⁸

21 a. *Cycloheptylcarbinol*

Cycloheptyl MgJ , Ä, Trioxymethylen.⁹

22. *1.2-Dimethylcyclohexanol-1*

1-Methylcyclohexanon-1, CH_3MgJ , Ä.¹⁰

¹ BYRULANTS: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **28**, 224 (1909).

² ZELINSKY: Bull. Soc. chim. France (4), **2**, 1319 (1907).

³ GODCHOT, BEDOS: Compt. rend. Acad. Sciences **184**, 208 (1927).

⁴ SABATIER, MAILHE: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 75 (1905). — WALLACH,

MENDELSON-BARTHOLDY: Liebigs Ann. **360**, 50 (1908).

⁵ ZELINSKY: Bull. Soc. chim. France (4), **2**, 1122 (1907).

⁶ HOWARD, BROWN: Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 1657 (1936).

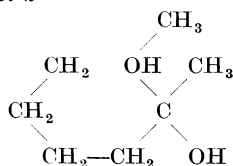
⁷ ZELINSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2628 (1908).

⁸ HIERS, ADAMS: Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 1089 (1926).

⁹ ROSANOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **61**, 2313 (1929).

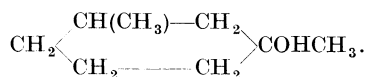
¹⁰ SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **141**, 21 (1905).

23. 1.2-Dimethylcyclohexanol-2



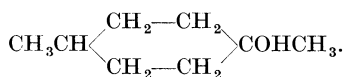
11,6 g Mg, 76 g CH_3J , $\text{Ä } 0^\circ + 50$ g 1-Methylcyclohexanon-2. A: 43 g.¹

24. 1.3-Dimethylcyclohexanol-1



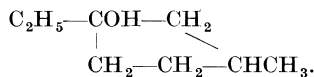
1-Methylcyclohexanon-3, CH_3MgJ , Ä . A: 90%.^{2, 3}

25. 1.4-Dimethylcyclohexanol-1



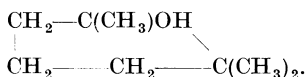
1-Methylcyclohexanon-4, CH_3MgJ , Ä .⁴

26. 1-Methyl-3-ethylcyclopentanol-3



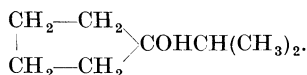
1-Methylcyclopentanon-3, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä .⁵

27. 1.1.2-Trimethylcyclopentanol-2



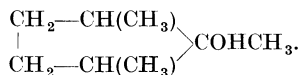
3,6 g Mg, 22 g CH_3J , $\text{Ä} + 16$ g 1.1-Dimethylcyclopentanon-2 10 Stn. Wb. A: 19 g.⁶

28. 1-Isopropylcyclopentanol-1



Cyclopentanon, IsopropylMgJ, Ä . A: gering.⁷

29. 1.2.3-Trimethylcyclopentanol-2



30 g 1.3-Dimethylcyclopentanon-2 auf 8 g Mg, 50 g CH_3J , 30 ccm Ä tropfen und schütteln. $\frac{1}{4}$ St. 0° , 1 St. Wb. A: 65%.⁸

¹ AUWERS: Liebigs Ann. **420**, 96 (1920). ² Siehe Note 4 auf S. 562.

³ ZELINSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2880 (1901).

⁴ SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **142**, 555 (1906).

⁵ ZELINSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 3952 (1901).

⁶ BLANC: Bull. Soc. chim. France (4), **5**, 26 (1909). — KISHNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 1223 (1911).

⁷ MEERWEIN: Liebigs Ann. **405**, 155 (1914).

⁸ NOYES, KYRIAKIDES: Journ. Amer. chem. Soc. **32**, 1065 (1910).

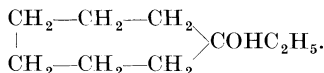
30. 1.2.4-Trimethylcyclopentanol-1

1.3-Dimethylcyclopentanon-4, CH_3MgJ , Ä.¹

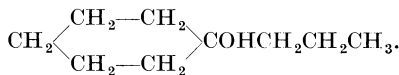
31. Diaethylcyclopropylcarbinol

Cyclopropancarbonsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: 92%.²

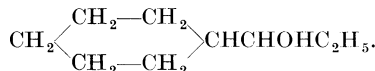
32. 1-Aethylcycloheptanol-1

Suberon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä.³

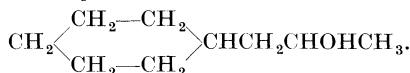
33. 1-Propylcyclohexanol-1

Cyclohexanon, PropylMgJ , Ä. A: gering.⁴

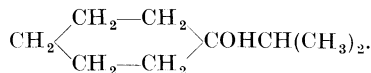
34. Aethylcyclohexylcarbinol

11,5 g Mg, 105 g Jodcyclohexan, 150 ccm Ä + 28 g Propionaldehyd, 100 ccm Ä 0°. ⁵

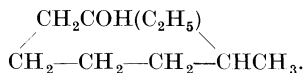
35. Methylhexahydrobenzylcarbinol

1. 12 g Mg, 115 g Cyclohexyljodid, 300 g Ä + 30 g Isopropylaldehyd, 1 Vol. Ä 1 St. Wb. A: 23 g.⁶2. 10 g Cyclohexanol, 3 g Isopropylalkohol, 5 g KOH Rohr 24 Stn. 220°. ⁷

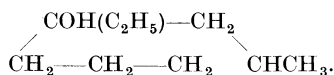
36. Isopropylcyclohexanol-1

Cyclohexanon + $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgBr}$, Ä.⁸

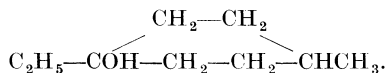
37. 1-Methyl-2-ethylcyclohexanol-2

1-Methylcyclohexanon-2, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä.⁹¹ ZELNSKY: Bull. Soc. chim. France (3), **32**, 747 (1904).² BRUYLANTS: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **28**, 219 (1909).³ ZELNSKY: Bull. Soc. chim. France (3), **28**, 634 (1902).⁴ Siehe Note 4 auf S. 562.⁵ HELL, SCHAAL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 2232 (1909).⁶ FREUNDLER: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 550 (1906).⁷ GUERBET: Bull. Soc. chim. France (4), **23**, 72 (1918).⁸ AUWERS, ELLINGER: Liebigs Ann. **387**, 223 (1912).⁹ MURAT: Ann. Chim. (8), **16**, 116 (1909).

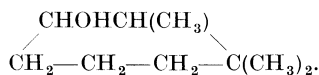
38. 1-Methyl-3-ethylcyclohexanol-3

1-Methylcyclohexanon-3, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}(\text{J})$, Ä. A: 70%.¹

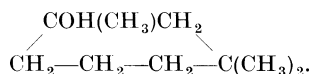
39. 1-Methyl-4-ethylcyclohexanol-4

1-Methylcyclohexanon-4, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä.²

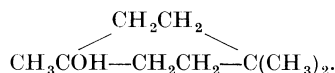
40. 1.1.2-Trimethylcyclohexanol-2

1.1-Dimethylcyclohexanon-2, CH_3MgJ , Ä. A: fast quant.³

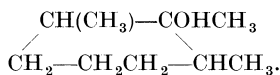
41. 1.1.3-Trimethylcyclohexanol-3

30 g 1.1-Dimethylcyclohexanon-3, 1 Vol. Ä + 33 g CH_3J , 5,7 g Mg, 100 ccm Ä 1 St. Wb. A: 70%.⁴

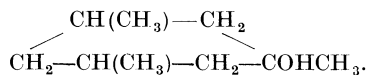
42. 1.1.4-Trimethylcyclohexanol-4

1-Dichlorderivat: 36 g 1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexanon-4 + 5,6 g Mg, 64 g CH_3J , Ä. A: 36 g.³

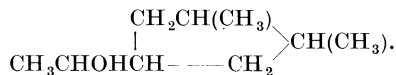
43. 1.2.3-Trimethylcyclohexanol-2

1.3-Dimethylcyclohexanon-2, CH_3MgJ , Ä.⁵

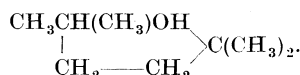
44. 1.3.5-Trimethylcyclohexanol-1

1.3-Dimethylcyclohexanon-5 + üb. CH_3MgJ , Ä.⁶

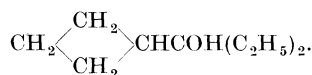
45. 1.2-Dimethyl-4-(aethylol-4'-)cyclopentan

81 g 2.6-Dibrom-4-(aethylol-4'-)heptan + 70 g Zinkstaub, 85 g A 10 Stn. Wb.⁷¹ ZELINSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2881 (1901). — MAILHE, MURAT: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 1083 (1910).² SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **142**, 439 (1906).³ AUWERS, LANGE: Liebigs Ann. **401**, 316, 322 (1913).⁴ CROSSLEY, GILLING: Journ. chem. Soc. London **97**, 2220 (1910).⁵ ZELINSKY, DWOSHANTSHIK: Bull. Soc. chim. France (3), **32**, 746 (1904).⁶ WALLACH: Liebigs Ann. **396**, 284 (1913).⁷ OBERREIT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 2004 (1896).

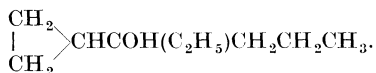
46. 1.1.2.3-Tetramethylcyclopentanol-2

1.1.3-Trimethylcyclopentanon-2, CH_3MgJ , Ä.¹

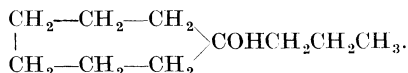
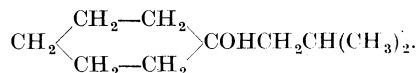
47. Diaethylcyclobutylcarbinol

24 g Cyclobutancarbonsäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä. A: 22 g.²

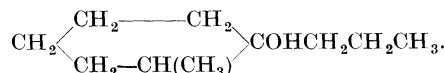
48. Aethylpropylcyclopropylcarbinol

Propylcyclopropylketon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.³49. Aethylhexahydrobenzylcarbinol $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$.8 g Cyclohexanol, 5 g sek. Butylalkohol, 5 g KOH Rohr 24 Stn. 210—220°.⁴50. Dimethylhexahydrobenzylcarbinol $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.Cyclohexylaceton, CH_3MgJ , Ä.⁵

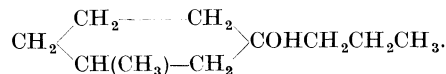
51. 1-Propylcycloheptanol-1

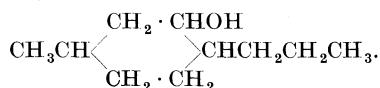
Suberon, PropylMgJ, Ä.⁶52. 1-(1²-Methopropyl)cyclohexanol-1Cyclohexanon, IsobutylMgBr, Ä. A: gering.⁷

53. 1-Methyl-2-propylcyclohexanol-2

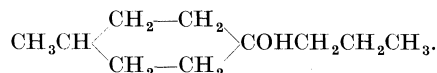
1-Methylcyclohexanon-2, PropylMgJ, Ä.⁸

54. 1-Methyl-3-propylcyclohexanol-3

16,8 g 1-Methylcyclohexanon-3 + PropylMgJ(Br), Ä. A: 9 g.⁹¹ BLANC: Compt. rend. Acad. Sciences **145**, 683 (1907).² KISHNER, AMOSOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 517 (1905).³ MICHELS: Bull. Soc. chim. Belg. **24**, 396 (1910).⁴ GUERBET: Bull. Soc. chim. France (4), **23**, 79 (1918).⁵ WALLACH: Liebigs Ann. **394**, 378 (1912).⁶ ZELINSKY: Bull. Soc. chim. France (3), **28**, 634 (1902).⁷ SABATIER, MAILHE: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 75 (1905).⁸ MURAT: Ann. Chim. (8), **16**, 117 (1909). ⁹ Siehe Note 1 auf S. 565.

55. *1-Methyl-4-propylcyclohexanol-3*

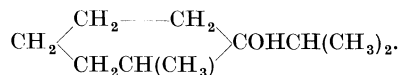
112 g 1-Methylcyclohexanon-3 + 23 g Na, 250 g Propylalkohol 12 Stn. 215—220°. A: gut.¹

56. *1-Methyl-4-propylcyclohexanol-4*

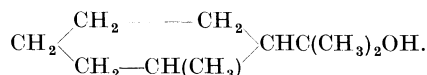
1-Methylcyclohexanon-4, PropylMgJ, Ä. A: mäßig.²

56 a. *Isoamylcyclopentanol.*

Cyclopentanon, IsoamylMgBr, Ä.³

57. *o-Menthanol-2*

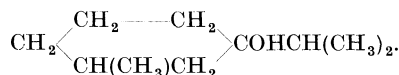
1-Methylcyclohexanon-2 + groß. Üb. von IsopropylMgJ, Ä 3 T stehen.⁴

58. *o-Menthanol-8*

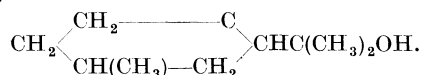
40 g Hexahydro-toluylsäureester + 30 g Mg, CH₃J, Ä 3 T stehen.⁴

58 a. *1-Methyl-2-butylcyclopentanol-2.*

1-Methylcyclopentanon-2, ButylMgBr, Ä.⁵

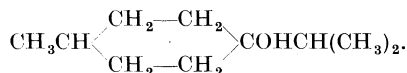
59. *m-Menthanol-3*

1-Methylcyclohexanon-3 + üb. IsopropylMgJ, Ä 2 T stehen. A: ziemlich gut.⁶

60. *m-Menthanol-8*

1. 28 g Hexahydro-m-toluylsäureester + 7 g Mg, CH₃J, Ä 3 T stehen.⁶

2. 1-Methyl-3-acetylcyclohexan, CH₃MgJ, Ä.⁷

61. *p-Menthanol-4*

17 g 1-Methylcyclohexanon-4 allm. auf 10 g Mg, Isopropyljodid, Ä unter Kühlen. 3 Stn. stehen. A: 8 g.^{2, 8}

¹ HALLER, MARCH: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 698 (1905).

² SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **142**, 439 (1906).

³ HARRIS: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2591 (1929).

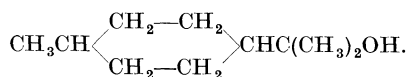
⁴ KAY, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **87**, 1078 (1905).

⁵ CHAVANNE, MILLER: Bull. Soc. chim. Belg. **39**, 287 (1930).

⁶ PERKIN, TATTERSALL: Journ. chem. Soc. London **87**, 1102 (1905).

⁷ HAWORTH, PERKIN, WALLACH: Journ. chem. Soc. London **103**, 1239 (1913).

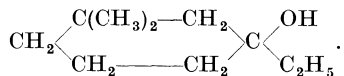
⁸ PERKIN: Journ. chem. Soc. London **89**, 837 (1906).

62. *p*-Menthanol-8

1. 30 g Hexahydro-*p*-toluylsäureester + 8,4 Mg, CH_3J , Ä unter Köhlen. 12 Stn. stehen. A: sehr gut.¹

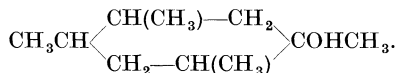
2. 1-Methyl-4-acetylcyclohexan + üb. CH_3MgJ , Ä .²

63. 1.1-Dimethyl-3-ethylcyclohexanol-3



1.1-Dimethylcyclohexanon-3, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä .³

64. 1.2.4.5-Tetramethylcyclohexanol-1



1. 21 g 1.2.4-Trimethylcyclohexanon-5 auf 4 g Mg, 26 g CH_3J , Ä 0° tropfen. A: 18 g.⁴

2. 21 g 1.2.5-Trimethylcyclohexanon-4, Ä auf 4 g Mg, 26 g CH_3J , Ä 0°. A: 18 g.⁴

65. 1.2.2.3-Tetramethylcyclopentanmethylcarbinol-1.

22 g 1.2.2.3-Tetramethylcyclopentanal-1, 10 ccm Ä auf 3,2 g Mg, 20 g CH_3J , 34 ccm Ä 2 Stn. Wb. A: 15 g.⁵

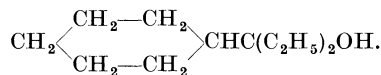
66. 1-(1³-Methobutyl)cyclohexanol-1

Cyclohexanon, IsoamylMgBr (besser als J), Ä . A: gut.⁶

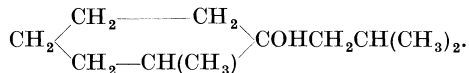
67. 1-(1³-Methobutylol-1)cyclohexan

CyclohexylMgCl, Ä + Isovaleraldehyd. A: gut.⁶

68. Diaethylcyclohexylcarbinol



Hexahydrobenzoesäureester auf $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä .⁷

69. 1-Methyl-2-(2²-methopropyl)cyclohexanol-2

1-Methylcyclohexanon-2 + IsobutylMgCl, Ä .⁸

¹ PERKIN, PICKLES: Journ. chem. Soc. London **87**, 650 (1905).

² WALLACH: Liebigs Ann. **381**, 92 (1911).

³ CROSSLEY, GILLING: Journ. chem. Soc. London **97**, 2222 (1910).

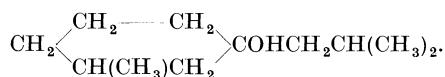
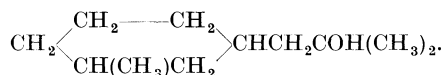
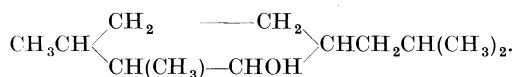
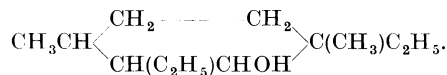
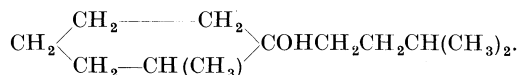
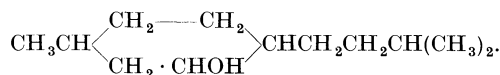
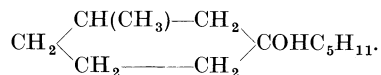
⁴ AUWERS: Liebigs Ann. **420**, 106 (1920).

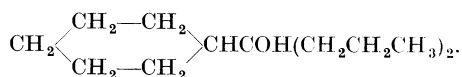
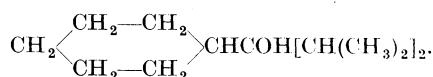
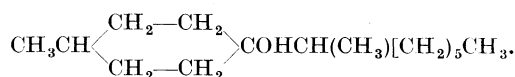
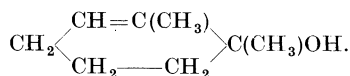
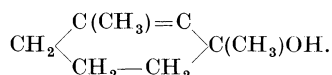
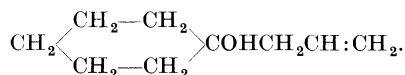
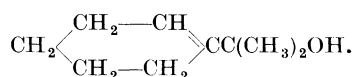
⁵ RUPE, LÄUGER: Helv. chim. Acta **3**, 295 (1920).

⁶ SABATIER, MAILHE: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 75 (1905).

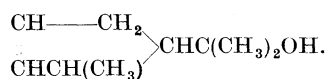
⁷ HELL, SCHAAL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4166 (1907).

⁸ MURAT: Ann. Chim. (8), **16**, 118 (1909).

70. 1-Methyl-3-isobutylcyclohexanol-31-Methylcyclohexanon-3 + IsobutylMgCl (besser als Br), Ä. A: mäßig.¹**71. 1-Methyl-3-(β -oxyisobutyl)cyclohexan**3-Methylcyclohexyl-aceton, CH_3MgJ , Ä.²**72. 1-Methyl-4-(β^2 -methopropyl)cyclohexanol-3**112 g 1-Methylcyclohexanon-3 + 23 g Na in möglichst wenig Isobutylalkohol Rohr 12 Stn. 215—220°.³**73. 1.5-Dimethyl-2-isopropylcyclohexanol-1**60 g Menthan + 14 g Mg, 82,8 g CH_3J , Ä. A: 75,5%.⁴**73 a. Aethylcyclopentylcarbinol.**CyclopentylMgBr, Ä, Propionaldehyd. Analog *Propyl-, Butyl-, Hexylcyclopentylcarbinol*.⁵**73 b. Isoamylcyclohexylcarbinol:** CyclohexylMgCl, Ä, Isoamylaldehyd.⁶**74. 1-Methyl-2-(β^3 -methobutyl)cyclohexanol-2**1-Methylcyclohexanon-2 + $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{MgJ}$, Ä.⁷**75. 1-Methyl-4-(β^3 -methobutyl)cyclohexanol-3**1-Methylcyclohexanon-3 + Na, Amylalkohol 12 Stn. 215—220°.³**76. 1-Methyl-3-isoamylcyclohexanol-3**1-Methylcyclohexanon-3 + IsoamylMgBr, Ä. A: 70%.⁸¹ MAILHE, MURAT: Bull. Soc. chim. France (4), 7, 1086 (1910).² WALLACH, RECHENBERG: Liebigs Ann. 394, 382 (1912).³ HALLER, MARCH: Bull. Soc. chim. France (3), 33, 702 (1905).⁴ WANIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 44, 1068 (1912).⁵ EDWARDS, REID: Journ. Amer. chem. Soc. 52, 3235 (1930).⁶ SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences 139, 343 (1904).⁷ MURAT: Ann. Chim. (8), 16, 118 (1909).⁸ MAILHE, MURAT: Bull. Soc. chim. France (4), 7, 1086 (1910).

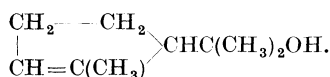
77. *Dipropylcyclohexylcarbinol*Butyron, CyclohexylMgBr, Ä.¹78. *Diisopropylcyclohexylcarbinol*Diisopropylketon, CyclohexylMgBr, Ä.²79. *1.2.2.3-Tetramethylcyclopentyl-3-propylcarbinol.*Campholsäureester, PropylMgCl(Br), Ä.³80. *1-Methyl-4-(sek. octyl)cyclohexanol-4*1-Methylcyclohexanon-4, sek. OctylMgJ, Ä. A: 25%.⁴81. *Cantharenot*1-Methylcyclohexen-1-on-6 + üb. CH_3MgJ , Ä. Mehrere Stunden stehen.⁵82. *1.3-Dimethylcyclohexen-1-ol-3*30 g 1-Methylcyclohexen-1-on-3 + 7 g Mg, 42 g CH_3J , Ä.⁶83. *1-Allylcyclohexanol-1*1. 10 g Cyclohexanon, 14 g Allylbromid, 2,5 g Mg, Ä. A: 81%.⁷2. Cyclohexanon, Allyljodid, Zink.⁸84. *Dimethyl(cyclohexen-1-yl)carbinol*10 g Δ^1 -Tetrahydrobenzoesäureester + 5 g Mg, CH_3J , Ä 0° 12 Stn. stehen. A: sehr gut.⁹¹ AMOUROUX, MURAT: Compt. rend. Acad. Sciences **154**, 994 (1912).² MURAT, AMOUROUX: Bull. Soc. chim. France (4), **15**, 161 (1914).³ LEROIDE: Ann. Chim. (9), **16**, 354 (1921).⁴ SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **142**, 440 (1906).⁵ HAWORTH: Journ. chem. Soc. London **103**, 1246 (1913).⁶ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2995 (1913).⁷ MAZUREWITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **43**, 979 (1911).⁸ SAITZEW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **41**, 105 (1909).⁹ PERKIN, MATSUBARA: Journ. chem. Soc. London **37**, 666 (1905).

85. 1-Methyl-2-(methoethylol-2'-)cyclopenten-4



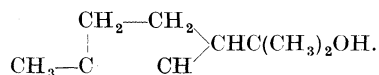
26 g 2-Methylcyclopenten-3-carbonsäure-1-ester auf 12 g Mg, CH_3J , Ä 4 Stn. stehen. A: fast quant.¹

86. 1-Methyl-2-(methoethylol-2-)cyclopenten-5



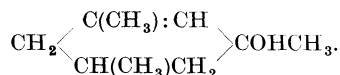
2-Methylcyclopenten-2-carbonsäure-1-ester, CH_3MgJ , Ä. A: gering.¹

87. 1-Methyl-3-(methoethylol-3'-)cyclopenten-1

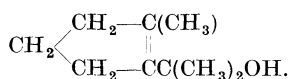


30 g Cyclopentanon-3-carbonsäure-1-ester, langsam auf 20 g Mg, CH_3J , Ä, rühren E.K. 4 T stehen.¹

88. 1.3.5-Trimethylcyclohexen-1-ol-3

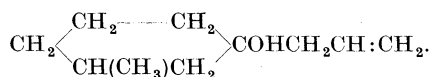


1.3-Dimethylcyclohexen-3-on-5 + 1,05 Mol CH_3MgJ , 20 T. Ä.²

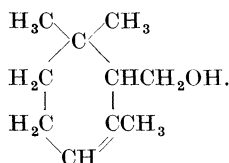
89. 1-Methyl-2-(α -oxyisopropyl)cyclopenten-1

20 g 1-Methyl-2-acetylcyclopenten allm. auf 8,2 g Mg, 48 g CH_3J , Ä. 42 Stn. stehen.³

90. 1-Methyl-3-(propen-3'-yl)cyclohexanol-3



1-Methylcyclohexanon-3, Allyljodid, Zink.⁴

91. α -Cyclogeraniol

500 g 85proz. Phosphorsäure bei -5 bis 0° rühren, + in 6 Stn. 250 g Geranylacetat. 1 St. 0° rühren, 15 Stn. + 2 Mol 10proz. KOH kochen. A: 45 g.⁵

¹ HAWORTH, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **93**, 592 (1908).

² AUWERS, PETERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 3087 (1910).

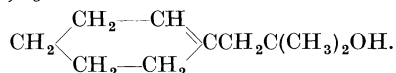
³ HAWORTH: Journ. chem. Soc. London **103**, 1250 (1913).

⁴ SAITZEW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **41**, 105 (1909).

⁵ RUZICKA, FISCHER: Helv. chim. Acta **17**, 633 (1934).

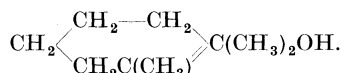
92. *Propenylcyclohexylcarbinol* $C_6H_{11}CHOHCH:CHCH_3$.
CyclohexylMgBr, Ä + Crotonaldehyd.¹

93. *1-(β-Oxyisobutyl)cyclohexen-1*



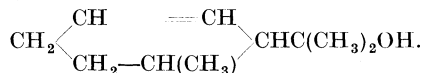
Acetoncyclohexen-1 auf CH_3MgJ , Ä E.K., dann $\frac{1}{2}$ St. Wb. A: quant.²

94. *o-Menthen-1-ol-8*



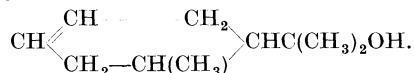
1-Methylcyclohexen-1-carbonsäure-1-ester, CH_3MgJ , Ä 3 T stehen.³

95. *o-Menthen-3-ol-8*



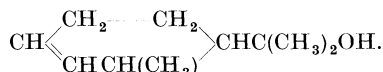
14 g 1-Methylcyclohexen-3-carbonsäure-2-ester auf 7 g Mg, CH_3J , Ä. 2 T stehen.⁴

96. *o-Menthen-4-ol-8*



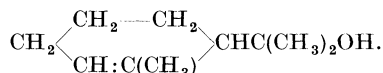
2-Methylcyclohexen-4-carbonsäure-1-ester, CH_3MgJ , Ä.⁴

97. *o-Menthen-5-ol-8*



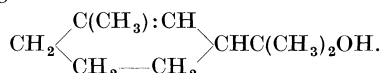
26 g 2-Methylcyclohexen-3-carbonsäure-1-ester auf 11 g Mg, CH_3J , Ä. 2 T stehen. A: gut.⁵

98. *o-Menthen-6-ol-8*



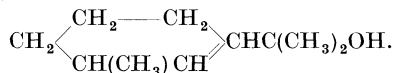
30 g 2-Methylcyclohexen-2-carbonsäure-1-ester auf 14 g Mg, CH_3J , Ä 24 Stn. stehen. A: sehr gut.⁵

99. *m-Menthen-1-ol-8*



30 g 1-Methylcyclohexen-1-carbonsäure-3-ester auf 12 g Mg, CH_3J , Ä 24 Stn. stehen.⁶

100. *m-Menthen-2-ol-8*



22 g 3-Methylcyclohexen-1-carbonsäure-1-ester auf 6 g Mg, CH_3J , Ä.⁷

¹ DOUNIS: Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 57 (1913).

² HAWORTH, FYFE: Journ. chem. Soc. London **105**, 1670 (1914).

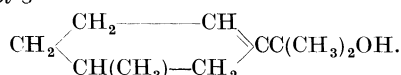
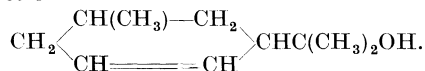
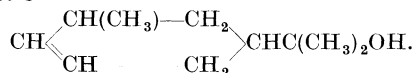
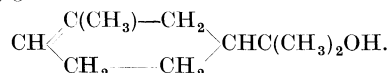
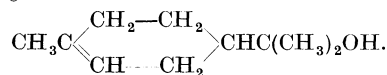
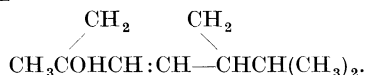
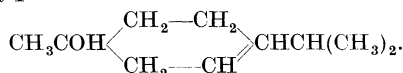
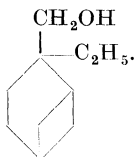
³ KAY, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **87**, 1075 (1905).

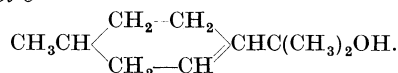
⁴ PERKIN: Journ. chem. Soc. London **99**, 751 (1911).

⁵ PERKIN: Journ. chem. Soc. London **99**, 736 (1911).

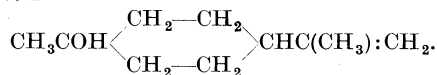
⁶ HAWORTH, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **103**, 2233 (1913).

⁷ PERKIN, TATTERSALL: Journ. chem. Soc. London **87**, 1099, 1101 (1905).

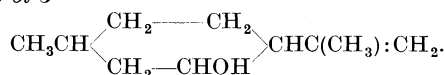
101. *m*-Menthen-3-ol-81-Methylcyclohexen-3-carbonsäure-3-ester auf CH_3MgJ , Ä.^{1, 2}102. *m*-Menthen-4-ol-81-Methylcyclohexen-4-carbonsäure-3-ester auf CH_3MgJ , Ä. A: sehr gering.³103. *m*-Menthen-5-ol-83-Methylcyclohexen-4-carbonsäure-1-ester auf CH_3MgJ , Ä.³104. *m*-Menthen-6-ol-827 g 3-Methylcyclohexen-3-carbonsäure-1-ester auf 12 g Mg, CH_3J , Ä. 4 Stn. stehen.^{4, 5}105. *p*-Menthen-1-ol-815 g 1-Methylcyclohexen-1-carbonsäure-4-ester auf 10 g Mg, CH_3J , Ä 4 T stehen. A: gut.⁵106. *p*-Menthen-2-ol-11-Methoethylcyclohexen-2-on-4 auf CH_3MgJ , Ä.⁶107. *p*-Menthen-3-ol-11-Methoethylcyclohexen-1-on-4, CH_3MgJ , Ä.⁷108. *Aethylpinenalkohol* β -Pinenoxyd, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.³¹ Siehe Note 7 auf S. 572.² LUFF, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **99**, 524 (1911).³ PERKIN: Journ. chem. Soc. London **97**, 2139, 2147 (1908).⁴ Siehe Note 6 auf S. 572.⁵ FISCHER, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **93**, 1875, 1887 (1908).⁶ WALLACH: Liebigs Ann. **359**, 285 (1908).⁷ WALLACH, HEYER: Liebigs Ann. **362**, 280 (1908).⁸ PRILESHAJEW, PROKOPTSCHUK: Chem. Ztrbl. **1934 II**, 2386.

109. *p*-Menthen-3-ol-8

16 g 1-Methylcyclohexen-1-carbonsäure-1-ester + 7,5 g Mg, CH_3J , 100 ccm Ä
24 Stn. Wb. A: sehr gut.¹

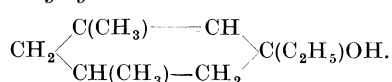
110. *p*-Menthen-8-ol-1

6 g 1-Methoäthylcyclohexanon-4, 20 ccm Ä + 3 g Mg, 25 g CH_3J , 100 ccm Ä
24 Stn. stehen. A: sehr gut.²

111. *p*-Menthen-8-ol-3

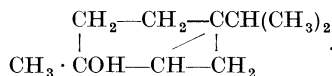
Allylbromid, Mg, Ä auf Citronellal.³

112. 1.3-Dimethyl-5-äthylcyclohexen-3-ol-5



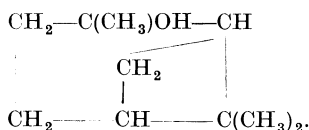
1.3-Dimethylcyclohexen-3-on-5 + 2 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä 2 Stn. Wb.⁴

113. Sabinenhydrat



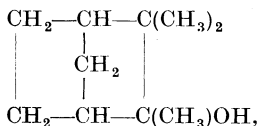
Sabinaketon, CH_3MgJ , Ä.⁵

114. Pinenhydrat



Nopinon, CH_3MgJ , Ä Analog *Aethylnopinol*,⁶ *Propylnopinol*.⁵

115. Methylcamphenilol



45 g Camphenilon kühlen, + 7,93 g Mg, 46,4 g CH_3J , 50 ccm Ä $3\frac{1}{2}$ Stn. Wb.⁷

¹ CHOU, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **99**, 537 (1911).

² PERKIN: Journ. chem. Soc. London **85**, 671 (1904).

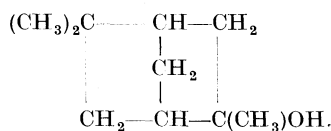
³ RUPE: Liebigs Ann. **402**, 174 (1913).

⁴ AUWERS, PETERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 3087 (1910).

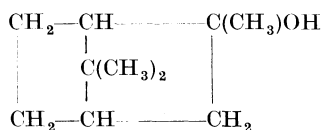
⁵ WALLACH: Liebigs Ann. **357**, 69 (1907).

⁶ WALLACH, BLUMANN: Liebigs Ann. **356**, 239 (1907).

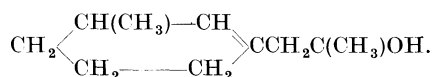
⁷ ASCHAN: Liebigs Ann. **410**, 234 (1915).

116. *Methyl-β-fenchocamphorol*

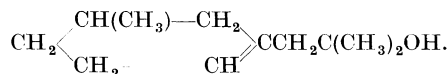
β-Fenchocamphoron, CH_3MgJ , Ä.¹

117. *Methyl-α-fenchocamphorol*

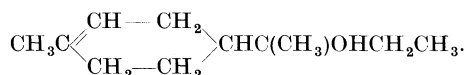
15 g α-Fenchocamphoron, Ä, auf 2,65 g Mg, 17 g CH_3J , wenig Ä, kühlen. 12 Stn. stehen.²

118. *1-Methyl-3-(β-oxyisobutyl)cyclohexen-2*

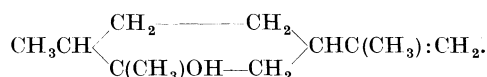
12 g 1-Methyl-3-acetonylecyclohexen-2 auf 3,8 g Mg, 22,5 g CH_3J , 250 cem Ä E. K. $\frac{1}{2}$ St. Wb. A: quant.³

119. *1-Methyl-3-(β-oxyisobutyl)cyclohexen-3*

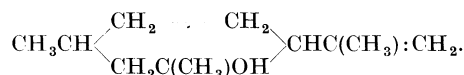
Wie das Isomere, mit 1-Methyl-3-acetonylecyclohexen-3. A: quant.³

120. *1-Methyl-4-(α-oxy-α-methylpropyl)cyclohexen-1*

1-Methyl-4-acetylcyclohexen-1 + $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä.⁴

121. *1.2-Dimethyl-4-methoäthencyclohexanol-2*

45,5 g Dihydrocarvon + 10,3 g Mg, 58,3 g CH_3J , 75 cem Ä. A: 87%.⁵

122. *1.5-Dimethyl-2-methoäthencyclohexanol-1*

100 g Isopulegon + 22 g Mg, 110 g CH_3J , 250 cem Ä.⁶

¹ KOMPPA, ROSCHIER: Ann. Acad. Sci. Fennicae A (10), 15, 1 (1917).

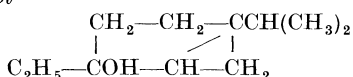
² KOMPPA, ROSCHIER: Ann. Acad. Sci. Fennicae A (10), 13, 3 (1916).

³ HAWORTH, FYFE: Journ. chem. Soc. London 105, 1667 (1914).

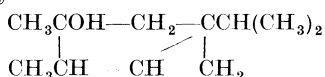
⁴ WALLACH: Liebigs Ann. 414, 207 (1917).

⁵ RUPE, EMMERICH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 1400 (1908).

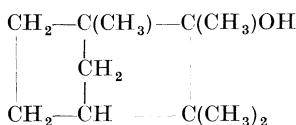
⁶ RUPE, EBERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 2068 (1908).

123. *Aethylsabinaketol*

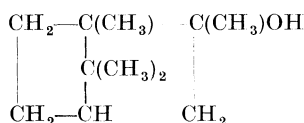
Sabinaketon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä.⁵ Analog *Isopropylsabinaketol*.¹

124. *Homothujylalkohol*

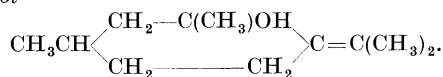
Thujon, 2 Mol CH_3MgJ , Ä.²

125. *Homofenchylalkohol*

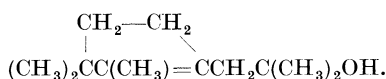
76 g Fenchon + 16 g Mg, CH_3J , Ä 6 Stn. Wb. A: fast quant.³ Analog *tert. Aethylfenchylalkohol*.⁴

126. *Homoborneol*

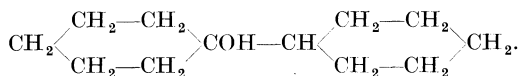
Campher, CH_3MgJ , Ä. A: gering.⁵

127. *Methylpulegol*

40 g Pulegon sehr vorsichtig auf CH_3MgBr , Ä 0°. A: 21,5 g.⁶ Analog *Aethylpulegol*.⁷

128. *Dimethyl-β-campholenol*

68 g Campholensäuremethylester, 250 ccm Ä auf 18 g Mg, 106 g CH_3J , 250 ccm Ä. 1/2 St. kochen. A: sehr gut.⁸ Analog *Diaethyl-β-campholenol*.⁸

129. *1-Oxydicyclohexyl*

Cyclohexanon, CyclohexylMgCl, Ä. A: mäßig.⁹

¹ WALLACH: Liebigs Ann. **362**, 283 (1908).

² THOMSEN: Journ. chem. Soc. London **97**, 1509 (1910).

³ NAMETKIN, CHUCHRIKOWA: Liebigs Ann. **432**, 215 (1923).

⁴ WIENHAUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 328 (1914).

⁵ NAMETKIN, SCHLESINGER: Liebigs Ann. **432**, 223 (1923).

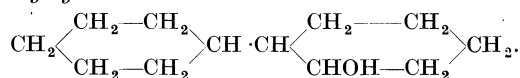
⁶ RUPE, SCHOBEL, ABEGG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1536 (1912).

⁷ SAITZEW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1573 (1913).

⁸ BÉHAL: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 461 (1904).

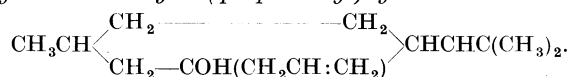
⁹ SABATIER, MAILHE: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 76 (1905).

130. 1-Cyclohexylcyclohexanol-2



Cyclohexanol, KOH Rohr 16 Stn. 230°.¹

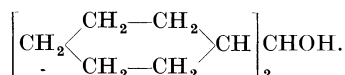
131. 1-Methyl-4-methoxyethyl-3-(propen-3-yl)cyclohexanol-3



1. Menthon, Ä + Allylbromid, Mg.²

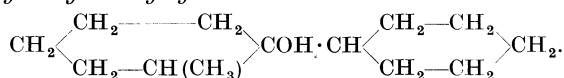
2. Menthon, Ä + Allyljodid, Zn.³

132. Dicyclohexylcarbinol



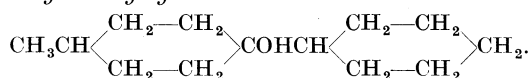
CyclohexylMgCl, Ä + Ameisensäureester. A: sehr gut.⁴

133. 1-Methyl-2-cyclohexylcyclohexanol-2



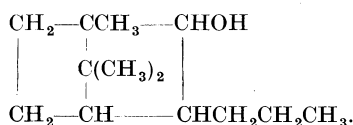
1-Methylecyclohexanon-2, CyclohexylMgCl, Ä.⁵

134. 1-Methyl-4-cyclohexylcyclohexanol-4



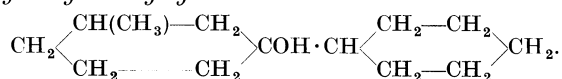
1-Methylecyclohexanon-4, CyclohexylMgCl, Ä.⁶

135. 3-Propylborneol



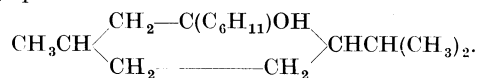
Campher, Na, Propylalkohol 24 Stn. 220—230°. A: mäßig.⁷ Analog 3-Isobutylborneol.⁷

136. 1-Methyl-3-cyclohexylcyclohexanol-3



1-Methylecyclohexanon-3, CyclohexylMgCl, Ä. A: gut.⁸

137. 3-Cyclohexyl-p-menthanol-3



Menthon (Thymomenthon), CyclohexylMgCl, Ä.⁹

¹ GUERBET: Compt. rend. Acad. Sciences 155, 1158 (1912).

² JAWORSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 437 (1909).

³ SAITZEW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 47, 2127 (1916).

⁴ Siehe Note 9 auf S. 576.

⁵ MURAT: Ann. Chim. (8), 16, 119 (1909).

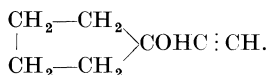
⁶ SABATIER, MAILHE: Ann. Chim. (8), 10, 563 (1907).

⁷ HALLER, MINGUIN: Compt. rend. Acad. Sciences 142, 1309, 1312 (1906).

⁸ MAILHE, MURAT: Bull. Soc. chim. France (4), 7, 1087 (1910).

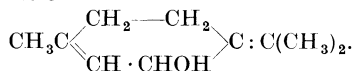
⁹ MURAT: Journ. Pharm. Chim. (7), 4, 297 (1911).

138. 1-Aethinylcyclopentanol



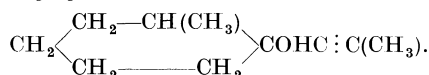
1 kg Ä unter 0° mit Acetylen sätt., + 40 g NaNH₂; unter Acetyleneinl. allm. + 84 g Cyclopentanon-9.¹ Analog 1-Aethinylcyclohexanol-1 aus 100 g Cyclohexanon. Ä: sehr gut.¹ Oder Cyclohexanon-Na, Ä, 0° + Acetylen bis Überdruck 1/2 at schütteln 12 Stn. 0°. A: 55%.²

139. p-Menthadien-1.4-ol-3



500 g Citral, 2 kg Essigester, 500 g 50proz. H₂SO₄ 1/2 St. schütteln. A: üb. 60 g.³

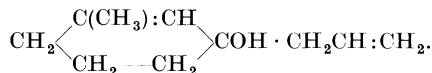
140. 1-Methyl-2-allylenylcyclohexanol-2



CH₃C: CMgBr, Ä + 1-Methylcyclohexanon-2.⁴

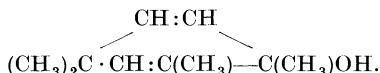
Analog 1-Methyl-3-allylenylcyclohexanol-3 mit 1-Methylcyclohexanon-3⁴ und 1-Methyl-4-allylenylcyclohexanol-4.⁴

141. 1-Methyl-3-allylcyclohexen-1-ol-3



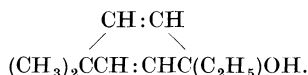
10 g 1-Methylcyclohexen-1-on-3 + 13,5 g Allylbromid, 2,2 g Mg, Ä. A: 92,7%.⁵

142. 1.1.3.4-Tetramethylcyclohexadien-2.5-ol-4



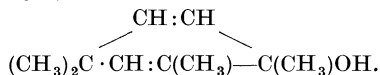
5.1'.1'-Trichlorderivat: 5-Chlor-1.3-dimethyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2.5-on-4, CH₃MgJ, Ä.⁶

143. 1.1-Dimethyl-4-ethylcyclohexadien-2.5-ol-4



1'.1'-Dichlorderivat: 19 g 1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2.5-on-4 schnell auf 4,8 g Mg, 35,2 g C₂H₅J, wenig Ä.⁷

144. 1.1.2.4-Tetramethylcyclohexadien-2.5-ol-4



1.1'-Dichlorderivat: 10,2 g 1.2-Dimethyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2.5-on-4, 400 ccm Ä in 2,4 g Mg, 16,5 g CH₃J, 2 Vol Ä in 15 Min. einrühren.⁸

¹ D. R. P. 289 800 (1915).

² RUPE, MESSNER, KAMBLI: Helv. chim. Acta **11**, 452 (1928).

³ VERLEY: Bull. Soc. chim. France (3), **21**, 409 (1899).

⁴ JOZITSCH, TOKARSKI, SCHIBAJEW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 1493 (1910).

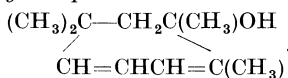
⁵ MAZUREWITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **43**, 980 (1911).

⁶ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 806 (1911).

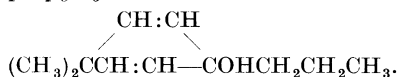
⁷ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 1704 (1905).

⁸ AUWERS, KÖCKRITZ: Liebigs Ann. **352**, 301 (1907).

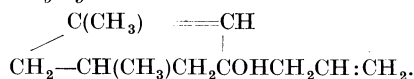
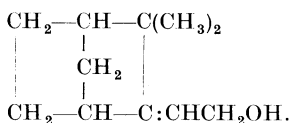
145. 1.1.3.4-Tetramethylcycloheptadien-4.6-ol-3

Eucarvon, CH_3MgJ , Ä.¹

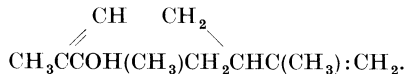
146. 1.1-Dimethyl-4-propylcyclohexadien-2.5-ol-4

1'.1'-Dichlorderivat; 20 g 1-Methyl-1-dichlormethylecyclohexadien-2.5-on-4 + 6,2 g Mg, 30 g Propylbromid (besser als Jodid), Ä. A: fast quant.²

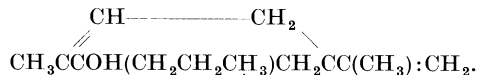
147. 1.3-Dimethyl-5-allylcyclohexen-3-ol-5

15 g 1.3-Dimethylcyclohexen-3-on-5 + 16 g Allylbromid, 3 g Mg, Ä. A: 95%.³148. ω -OxymethylcamphenCamphen, Trioxymethylen, Eg 140°. ⁴

149. Methylcarveol

100 g Carvon, Ä auf 24 g Mg, $\text{CH}_3\text{MgBr}(\text{J})$, Ä. A: 90 g (45 g).⁵

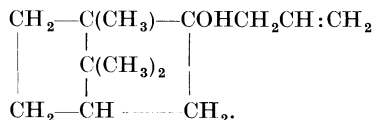
150. 2-Propylcarveol

12 g Carvon auf 2,4 g Mg, 12,5 g Propylbromid, Ä. 1/2 St. stehen. A: 11 g.⁶

151. Allylpulegol

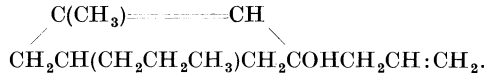
25,1 g Pulegon + 4 g Mg, 20 g Allylbromid, Ä.^{7, 8}

152. 2-Allylborneol

¹ RUPE, KERKOVIVS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2705 (1911).² AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 2398 (1916).³ MAZUREWITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **43**, 981 (1911).⁴ PRINS: Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, wisk. natk. Afd. **27**, 1496 (1919).⁵ RUPE, EMMERICH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 1397 (1908).⁶ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 2369 (1907).⁷ FERSEN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 681 (1910).⁸ JAWORSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 437 (1909). — CHOIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 1846 (1912).

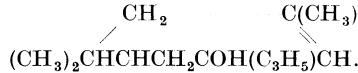
1. Campher + Allylbromid(jodid), Mg, Ä 8 Stn. Wb. A: 96%.¹
2. Campher, Allyljodid, Ä + Zn.²

153. *1-Methyl-5-propyl-3-allylcyclohexen-1-ol-3*



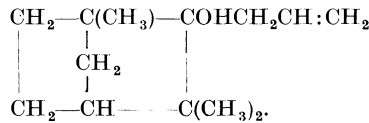
14 g 1-Methyl-3-propylcyclohexen-6-on-5 + 12,5 g Allylbromid auf 2,3 g Mg, Ä. A: 97,1%.³

154. *1-Methyl-3-allyl-5-isopropylcyclohexen-1-ol-3*



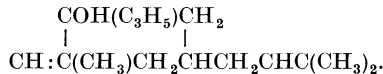
10 g 1-Methyl-3-isopropylcyclohexen-6-on-5 + 9,5 g Allylbromid auf 1,7 g Mg, Ä. A: 91,2%.³

155. *Tert. Allylfenchylalkohol*



Fenchon, Allyljodid, Ä, Zn i. d. K.⁴

156. *1-Methyl-5-isobutyl-3-allylcyclohexen-1-ol-3*



10,1 g 1-Methyl-3-isobutylcyclohexen-6-on-5, 8 g Allylbromid auf 1,5 g Mg, Ä. A: 98%.³

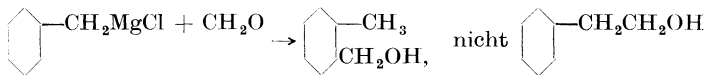
II. Einwertige Phenylparaffinalkohole.

Primäre Alkohole.

Methode von GRIGNARD.

Die Einwirkung von *Formaldehyd* auf Magnesylverbindungen verläuft im allgemeinen normal unter Bildung der entsprechenden primären Alkohole.

Aus BenzylMgCl, Ä entsteht aber nicht Phenyläthylalkohol, sondern unter Umlagerung *o-Tolylalkohol*.^{5, 6}



Bei den *o*-, *m*- und *p*-Methylderivaten der Benzylhalogenide findet diese Um-

¹ Siehe Note 8 auf S. 579.

² GORDON: Bull. Soc. chim. France (3), **28**, 31 (1902).

³ Siehe Note 3 auf S. 579.

⁴ SAITZEW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1578 (1913).

⁵ TIFFENEAU, DELANGE: Compt. rend. Acad. Sciences **137**, 573 (1903). — SCHMIDLIN, GARCIA-BANUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3193 (1912).

⁶ Ähnlich CinnamylMgCl, Ä, CO₂. GILMAN, HARRIES: Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 1825 (1927). — SorbylMgCl, Ä: REICHSTEIN, TRIVELLI: Helv. chim. Acta **16**, 968 (1933). — Siehe über derartige Umlagerungen noch REICHSTEIN, COHEN, MELDAHL: Helv. chim. Acta **19**, 412 (1936).

lagerung *nicht* statt.¹ MesitylMgBr, \ddot{A} verhält sich aber wie BenzylMgCl, \ddot{A} , indem es mit Trioxymethylen *Mesitylcarbinol* liefert.²

Da sich Trioxymethylen nur sehr langsam depolymerisiert, muß man meist entweder tagelang kochen oder ein hochsiedendes Lösungsmittel verwenden.³

Viel rascher verläuft die Reaktion, wenn man *gasförmigen* Formaldehyd einleitet. Meist sind dann auch die Ausbeuten besser.⁴ Bei Verwendung von Formaldehydacetalen entstehen die entsprechenden Aether.⁵

Benzylalkohol: C_6H_5MgBr , \ddot{A} mit Trioxymethylen oder Formaldehyd. *p-Brombenzylalkohol* mit BrC_6H_4MgBr , \ddot{A} und Formaldehyd (2).

o-Tolubenzylalkohol: BenzylMgCl, \ddot{A} , Trioxymethylen (5).

β -m-Tolylaethylalkohol: m-XylylMg- ω -Br, \ddot{A} , Trioxymethylen (18).

2.3-Dimethylbenzylalkohol: 2-MethylbenzylMgCl, \ddot{A} , Trioxymethylen (20 a).

Analog *2.3.4-Trimethylbenzylalkohol* (20 b).

2.4-Dimethylbenzylalkohol, Aethylaether: m-XylylMgJ, \ddot{A} , Formaldehyd-acetal (21).

Mesitylcarbinol: MesitylMgBr, \ddot{A} , Trioxymethylen (44).

ϵ -Phenylamylalkohol: δ -PhenylbutylMgBr, \ddot{A} , Trioxymethylen (48).

δ -Phenylbutylalkohol: PhenylpropylMgBr, \ddot{A} , Trioxymethylen (47 a).

p-Isopropylphenylaethylalkohol: CumylMgCl, \ddot{A} , Trioxymethylen (61 a).

β -Methyl- ζ -phenylhexylalkohol: MethylphenylamylMgBr, \ddot{A} , Trioxymethylen (76).

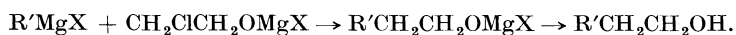
p-Cuminalkohol: p-CumylMgBr, \ddot{A} , Trioxymethylen (39 a).⁶

p-Isopropylphenylaethylalkohol: CumylMgBr(Cl), \ddot{A} mit Trioxymethylen oder Glykolchlorhydrin (40 a).

Einwirkung von *Aethylenchlorhydrinen*⁷ auf ein Mol Organomagnesiumverbindung bewirkt Reaktion nach der Gleichung:



Setzt man noch ein zweites Mol (derselben oder auch einer anderen) Magnesiumverbindung zu und destilliert die Hauptmenge des Aethers ab, am besten nach Zusatz von Benzol oder Toluol, so erfolgt weitere Reaktion, die zur Bildung eines primären Alkohols führt:



β -Phenylaethylalkohol: Aethylenchlorhydrin, 2 Mol C_6H_5MgBr , \ddot{A} (4).

β -o-Tolylaethylalkohol: Aethylenchlorhydrin, 2 Mol o-TolylMgBr, \ddot{A} (17).

β -p-Tolylaethylalkohol: Aethylenchlorhydrin, 2 Mol p-TolylMgBr, \ddot{A} (19).

¹ CARRÉ: Compt. rend. Acad. Sciences 148, 1108 (1909). — AUSTIN, JOHNSON: Journ. Amer. chem. Soc. 54, 647 (1932).

² CARRÉ: Compt. rend. Acad. Sciences 151, 149 (1910).

³ GRIGNARD, TISSIER: Compt. rend. Acad. Sciences 134, 107 (1902). — MARVEL, BLOMQUIST, VAUGHN: Journ. Amer. chem. Soc. 50, 2810 (1928). Dibutylaether. — BOURGOM: Bull. Soc. chim. Belg. 33, 101 (1924).

⁴ SCHLENK, OCHS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 49, 610 (1916). — GRÜTTNER, KRAUSE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 49, 2674 (1916). — ZIEGLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 737 (1921); 55, 3406 (1922). — WOOD, SCARF: Journ. Soc. chem. Ind. 42, 13 (1923).

⁵ SPÁTH: Monatsh. Chem. 35, 330, 471 (1914). — TSCHITSCHIBABIN, JELGASIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 46, 802 (1914).

⁶ Unter Zusatz einiger Tropfen *Brom* bereitet.

⁷ GRIGNARD: Ann. Chim. (8), 10, 23 (1907). — BERT: Compt. rend. Acad. Sciences 186, 373 (1928). — F. P. 657 691 (1927), 682 142 (1929). — D. R. P. 234 795 (1911).

Aether der primären Alkohole entstehen auch mit *Halogenmethylaether* nach der Gleichung:



Benzylmethylaether: $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, Bromdimethylaether.^{1, 2}

o-Tolylmethylaether: unter *Umlagerung* aus BenzylMgCl , Ä, Chlor(Brom)-dimethylaether³ (5).

δ -*Phenylbutylmethylaether*: PhenylpropylMgBr , Ä, Chlordimethylaether⁴ (27).

ζ -*Phenylhexylmethylaether*: ϵ -*PhenylamylMgBr, Ä, Chlordimethylaether (63).*

Auch *as. Dihalogenäther*⁵ sind für derartige Synthesen brauchbar. Das α -ständige Halogenatom wird dabei ersetzt:



α -*Phenyl- γ -bromaethylaether*: $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, *as.* Dibromaethylaether.⁶

Methode von GUERBET

Hydrozimtalkohol: Na-Benzylat, Alkohol 220—230° (12).

β -*Benzylpropylalkohol*: Na-Benzylat, Propylalkohol (37).

α -*Oxy- β -benzylbutan*: Na-Benzylat, Butylalkohol (47).

β -*Benzylisoamylalkohol*: Na-Benzylat, Isoamylalkohol (71).

Weitere Synthesen.

β -*Phenyläthylalkohol*: Phenyl-Na, Äthylenoxyd oder Phenyl-K, Äthylenchlorhydrin (4).

Hydrozimtalkohol: *Äthyläther*, Äthyl(γ -brompropyl)äther, Brombenzol. Na (12).

2.4.6-Trinitroderivat: 2.4.6-Trinitrotoluol, Formaldehyd, schwaches Alkali (4).

Sekundäre Alkohole.

Methode von GRIGNARD.

Aus *aromatischen Aldehyden*:

α -*Phenyläthylalkohol*: Benzaldehyd, CH_3MgBr (J), Ä (3 a).

Methylphenylcarbinol, *p-Bromderivat*: p-Brombenzaldehyd, CH_3MgBr , Ä (8).

Äthylphenylcarbinol: Benzaldehyd, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä oder mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä, Benzol und *Dimethylanilin*.⁷ *p-Bromderivat*: p-Brombenzaldehyd, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (11).⁸

Methyl-m-tolylcarbinol: m-Methylbenzaldehyd, CH_3MgJ , Ä (15).

α -*Phenylbutylalkohol*: Benzaldehyd, PropylMgJ , Ä (22).

Isopropylphenylcarbinol: Benzaldehyd, IsopropylMgJ , Ä (29).

Äthyl-m-tolylcarbinol: m-Tolylaldehyd, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (34).

Äthyl-p-tolylcarbinol: p-Tolylaldehyd, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (35).

¹ HAMONET: Compt. rend. Acad. Sciences 138, 813 (1904). — Bull. Soc. chim. France (4), 3, 254 (1908). ² REYCHLER: Bull. Soc. chim. Belg. 22, 19 (1908).

³ D. R. P. 154658 (1904). Daneben *Methyl-p-tolyläther*, *Methyl- β -phenyläther*. BOTTOMLEY, LAPWORTH, WALTON: Journ. chem. Soc. London 1930, 2215.

⁴ Auch mit Trioxymethylen.

⁵ HOUBEN, FÜHRER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 4990 (1907).

⁶ LAUER, SPIELMAN: Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1533 (1931).

⁷ Nach TSCHELINZEFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 2081, 4538 (1904); 41, 646 (1908) vermögen tertiäre Amine die Reaktion zu katalysieren. (Gemischte Aminoätherkomplexe.)

⁸ Analog *Homologe*. QUELET: Compt. rend. Acad. Sciences 186, 236 (1928). — Bull. Soc. chim. France (4), 45, 75 (1929).

- 3-Oxy-1-phenylbutan*: Hydrozimtaldehyd CH_3MgJ , Ä.¹
 α -Phenylisoamylalkohol: Benzaldehyd, IsobutylMgBr(Cl, J), Ä (50).
Tert. Butylphenylcarbinol: Benzaldehyd, tert. ButylMgCl, Ä (58).
Isoamylphenylcarbinol: Benzaldehyd, IsoamylMgBr, Ä (68).
Phenylisohexylcarbinol: Benzaldehyd, Hexyl-2-MgCl, Ä (68 a).
Benzylhexylcarbinol: Phenylacetaldehyd, HexylMgCl, Ä (68 b).

Mit *aliphatischen Aldehyden*:

- α -Phenylaethylalkohol, I^2 -Dichlorderivat*: Chloracetaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.
4. I^2 -Dichlorderivat: 1-ChlorphenylMgBr, Ä, Chloracetaldehyd. *β . β . β -Trichlorderivat*: Chloral, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (3 a).
Methylphenylcarbinol: Acetaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. *p-Bromderivat*: Acetaldehyd, p-BromphenylMgBr, Ä (8).
Aethylphenylcarbinol, I^3 -Chlorderivat: β -Chlorpropionaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (11).
 β -Oxy- α -phenylpropan, Trichlorderivat: Chloral, BenzylMgCl, Ä (11 a).
Methyl-o-tolylcarbinol, $2^2.2^2.2^2$ -Trichlorderivat: Chloral, o-TolylMgBr, Ä (14).
Methyl-p-tolylcarbinol, 4^2 -Chlorderivat: 4-Chloracetaldehyd, p-TolylMgBr, Ä.
 $4^2.4^2.4^2$ -Trichlorderivat: Chloral, p-TolylMgBr, Ä (16).
Isopropylphenylcarbinol: Isobutyraldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (29).
Methyl-m-xylylcarbinol: Acetaldehyd, m-XylylMgBr, Ä (32).
Methyl(2.5-dimethylphenyl)carbinol, $2^2.2^2.2^2$ -Trichlorderivat: Chloral, 2.5-DimethylphenylMgBr, Ä (42).
Hexylphenylcarbinol: Oenanthol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (75).

Bei Verwendung von Acetalen entstehen Aether:

- α -Phenylaethylalkohol, Aethylaether*: $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, Acetal. *I^2 -Bromaethylaether*: PhenylMgBr, Ä, Bromacetal (3 a).
 β -Oxy- α -phenylpropan: BenzylMgCl, Ä, Acetal (11 a).

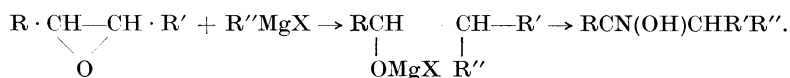
Ebenso mit α . β -Dichlor(brom)diaethylaether:

- α -Phenylaethylalkohol, I^2 -Chloraethylaether*: α . β -Dichlordiaethylaether, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. *I^2 -Brommethylaether*: Methyl(α -chlor- β -bromaethyl)aether, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (3 a).

Mit Carbonsäurederivaten:

- α -Phenylisoamylalkohol*: IsobutylMgBr, Ä mit Benzoesäuremethylester oder Benzoylchlorid (50).

Mit substituierten Aethylenoxyden entstehen sekundäre Alkohole nach dem Schema:



- β -Oxy- α -phenylpropan, γ -Chlorderivat*: Epichlorhydrin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (11 a).
Aethylbenzylcarbinol: Phenylaethylenoxyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (25).
 γ -Oxy- α -phenylbutan, I^4 -Chlorderivat: Epichlorhydrin, BenzylMgCl, Ä (26).
5-Phenylpentanol-2, 1-Chlorderivat: Epichlorhydrin, β -PhenylaethylMgCl, Ä (34 a).
6-Phenylhexanol-2, 1-Chlorderivat: Epichlorhydrin, γ -PhenylpropylMgCl, Ä (38 a).

¹ MUSCAT, HERRMANN: Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 260 (1931).

α-Phenylaethylalkohol: entsteht auch bei der Einwirkung von *Sauerstoff* auf Aether und C_6H_5MgBr , Ä. Die Reaktion ist durch Oxydation des Aethers zu erklären (3a).¹

Ähnlich kann man mit *Wasserstoffsperoxyd* als Oxydationsmittel aus den entsprechenden GRIGNARD-Verbindungen *Dimethyl-*, *Methylaethyl-* und *Methylpropylcarbinol* darstellen.²

Synthesen mit Aluminiumchlorid.

α-Phenylaethylalkohol, *β.β.β-Trichlorderivat*: Benzol, Chloral, $AlCl_3$ (3a).

Synthesen mit Zinkaethyl oder Natrium-Quecksilberaethyl.

Aethylphenylcarbinol: Benzaldehyd auf Zinkaethyl oder Na, $Hg(C_2H_5)_2$ (11).

Durch Ringspaltung.

α-Phenylbutylalkohol: Benzoylcyclopropan, Na (22).

Weitere Synthesen.

γ.γ.γ-Trichlor-α-nitro-β-oxy-α-phenylpropan $CCl_3CHOHCHNO_2C_6H_5$.
5 g Phenylnitromethan, 15 g Chloralhydrat 70° + 2 g K_2CO_3 und ges. Lösung von 1 g K_2CO_3 3 Min. 80°.³

Tertiäre Alkohole.

Methode von GRIGNARD.

Mit *Ketonen*:

Dimethylphenylcarbinol: Aceton, C_6H_5MgBr , Ä oder Acetophenon, CH_3MgJ , Ä. *p-Chlor (Brom)derivat*: 1-Chlor(Brom)aceton, C_6H_5MgBr , Ä oder *ω-Chloracetophenon*, CH_3MgJ , Ä. *p'.p'-Dichlorderivat*: sym. Dichloraceton, CH_3MgBr , Ä (13).

Methylaethylphenylcarbinol: Acetophenon, C_2H_5MgBr , Ä (28).

Phenyl-tert.-butylalkohol: Aceton, $BenzylMgCl(Br)$, Ä. *α-Chlorderivat*: Chloraceton, $BenzylMgCl$, Ä (30).

Dimethyl-o-tolylcarbinol: Aceton, *o-TolylMgBr*, Ä. Oder Methyl-*o*-tolylketon, CH_3MgJ , Ä (33).

Dimethyl-p-tolylcarbinol: Methyl-*p*-tolylketon, CH_3MgJ , Ä oder Aceton, *p-TolylMgBr*, Ä (39).

β-Oxy-β-phenylpentan: Acetophenon, $PropylMgJ$, Ä (45).

β-Oxy-β-methyl-α-phenylbutan: Methylaethylketon, $BenzylMgCl$, Ä (46).

β-Oxy-β-methyl-δ-phenylbutan: Benzylaceton, CH_3MgJ , Ä (51).

Diaethylphenylcarbinol: Propionylbenzol, C_6H_5MgJ , Ä (52).

Methylisopropylphenylcarbinol: Isopropylphenylketon, CH_3MgJ , Ä oder Acetophenon, $IsopropylMgBr$, Ä⁴ (54).

o-Tolyl-tert.-butylalkohol: Aceton, *o-XylylMgBr*, Ä (55).

m-Tolyl-tert.-butylalkohol: Aceton, *m-XylylMgBr*, Ä (60).

Methyl-tert.-butylphenylcarbinol: *ω.ω.ω*-Trimethylacetophenon, CH_3MgJ , Ä oder Pinakolin, C_6H_5MgBr , Ä (66).

γ-Oxy-γ-methyl-α-phenylpentan: Benzylaceton, C_2H_5MgJ , Ä (67).

¹ WUYTS: Bull. Soc. chim. Belg. 36, 222 (1927). — GILMAN, WOOD: Journ. Amer. chem. Soc. 48, 806 (1926).

² ODDO, BINAGHI: Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (5), 32 II, 349 (1923).

³ CHATTAWAY, DREWITT, PARKES: Journ. chem. Soc. London 1936, 1294.

⁴ Mit CH_3J anätzen.

- Diaethylbenzylcarbinol*: Diaethylketon, BenzylMgCl, Ä (69).
Methylbutylphenylcarbinol: Acetophenon, ButylMgBr, Ä (70).
Methylisobutylphenylcarbinol: 2-Methylbutanon-4, C_6H_5MgBr , Ä (72).
Aethylpropylphenylcarbinol: Propylphenylketon, C_2H_5MgBr , Ä (74 a).
Aethylisopropylphenylcarbinol: Isobutyrylbenzol, C_2H_5MgJ , Ä (73).
Aethylpropylbenzylcarbinol: Aethylpropylketon, BenzylMgCl, Ä (77).
 α,α -Dimethyl- δ -phenylamylalkohol: γ -Brom-sek.-butylbenzol, Mg, Ä, Aceton (78).
Dipropylphenylcarbinol: Butyron, C_6H_5MgBr , Ä (79).
Aethyl-tert.-butylphenylcarbinol: tert. Butylphenylketon, C_2H_5MgJ , Ä. Oder Aethyl-tert.-butylketon, C_6H_5MgBr , Ä (80).
Diisopropylphenylcarbinol: Diisopropylketon, C_6H_5MgBr , Ä (81).
Propylisopropylphenylcarbinol: Isobutyrylbenzol, PropylMgJ, Ä (84).
Dipropylbenzylcarbinol: Butyron, BenzylMgCl, Ä (87).
Diisopropylbenzylcarbinol: Diisopropylketon, BenzylMgCl, Ä (88).
 β -Oxy- γ -methyl- γ -aethyl- β -phenylpentan: ω -Methyl- ω,ω -diaethylacetophenon, CH_3MgJ , Ä (89).
 β -Oxy- γ,γ -diaethyl- β -phenylpentan: ω,ω,ω -Triethylacetophenon, CH_3MgJ , Ä (93).
Methylphenylnonylcarbinol: Methylnonylketon, C_6H_5MgBr , Ä (96).
Methylbenzylnonylcarbinol: Methylnonylketon, BenzylMgBr, Ä (96).
18-Phenylpentatriacontanol-18: Stearon, C_6H_5MgBr , Ä (97).
 Mit Säurederivaten:
Dimethylphenylcarbinol: Benzoesäureester, Anhydrid, Chlorid oder Na-Benzolat, CH_3MgJ , Ä (13).
Phenyl-tert.-butylalkohol: Phenyllessigester, CH_3MgJ , Ä (30).
Dimethyl-o-tolylcarbinol: o-Toluylsäureester, CH_3MgJ , Ä (33).
Dimethyl-m-tolylcarbinol: m-Toluylsäureester, CH_3MgJ , Ä (36).
Dimethyl-p-tolylcarbinol: p-Toluylsäureester, CH_3MgJ , Ä (39).
Diaethylphenylcarbinol: $C_6H_5COOMgBr$, Ä, C_2H_5MgBr , Ä. Oder Benzoesäure, Na-Benzolat, Benzoesäureester, Benzoylchlorid, Benzoesäureanhydrid oder Acetolbenzoat, C_2H_5MgBr , Ä (52).
Dipropylphenylcarbinol: Benzoylchlorid, Benzoesäureanhydrid, PropylMgBr, Ä (83 a).
Diisoamylphenylcarbinol: Benzoesäureester, IsoamylMgBr, Ä (95).

Synthesen mit Aluminiumchlorid.

Phenyl-tert.-butylalkohol, 1'.1'-Dichlorderivat: Acetonchloroform, Benzol, $AlCl_3$ (30).

Weitere Synthesen.

- Diaethylphenylcarbinol*: Benzoesäureester, Na, $Hg(C_2H_5)_2$ (52).
Methylisoamylphenylcarbinol: Acetophenon, Isoamyljodid, Mg, Benzol, Na (82).
Diisoamylphenylcarbinol: Benzoesäureester, Isoamylbromid, Na (95).

Beschreibung der Synthesen.

1. Phenol C_6H_5OH .

20 g Glycerin, 3 g $CaCl_2$ destillieren,¹ oder Glycerin, $KHSO_4$, K_2SO_4 erhitzen.
 A: gering.²

¹ LINNEMANN, ZOTTA: Liebigs Ann., Suppl. 8, 254 (1872).

² MOUREU, DUFRAISSE, ROBIN: Compt. rend. Acad. Sciences 169, 1070 (1919).

1 a. o-Kresol $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

10 g Phenol, 60 g Methanol, Al_2O_3 Rohr 24 Stn. 440° , 200 at.¹

2. Benzylalkohol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä + Trioxymethylen 1—2 T Wb, Ä teilw. abdest., 1 St. Wb.
A: 45%.² Mit Formaldehydgas bei 0° . A: 70%.³ *p*-Brombenzylalkohol. A: 61%.⁴

2 a. o-Aethylphenol.

20 g Phenol, 13 ccm A, 15 ccm konz. HClO_4 1 St. Wb.⁵

2 b. m-Aethylphenol $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$.

Methylaether: 5,85 g 3-Methoxybenzylbromid + 1,25 g Mg, 6 g CH_3Br , Ä.
Wb. A: 34,1%.⁶

3. p-Aethylphenol $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$.

1. 10 g A, 20 g Phenol, 60 g ZnCl_2 bei 400 mm Überdruck 4 Stn. kochen.^{7, 8} Oder mit HClO_4 (siehe o-Aethylphenol).

2. 15 g Phenol, 22 g Chlorameisensäureester + allm. FeCl_3 1 St. Wb. A: gering.⁹
3. Phenolaethylaether mehrere Stunden 50—60 at $280\text{—}320^\circ$ + 10% Silicagel oder Fullererde.¹⁰

Methylaether: 10 g 4-Methoxybenzylbromid, 10 ccm Ä langsam auf 2 g Mg, 8 g CH_3Br u. kühlen. Kurz kochen. A: 90%, mit CH_3MgJ . A: 13,5%.⁶

Aethylaether: Phenol, A, ZnCl_2 unter Druck 4 Stn. kochen.⁸

3 a. α -Phenylaethylalkohol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCH}_3$.

1. Benzaldehyd, CH_3MgBr (J), Ä. A: 78%.¹¹

2. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä + Sauerstoff. A: reichlich.¹²

Aethylaether: 2,43 g Mg, 15,7 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, Ä bei 120° konz., + 14 g Acetal 1 St. 110° , dann 150° . A: 55%.¹³

I²-Chlorderivat: 7 g Chloracetaldehyd auf 3,1 g Mg, 20 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, Ä. A: 10 g.¹⁴

I²-Chloroethylaether: 115 g α,β -Dichlordiaethylaether + 150 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, 20 g Mg, 600 ccm Ä. A: 97 g.¹⁵

4.I²-Dichlorderivat: 1,22 g Mg, 10 g 1,4-Chlorbrombenzol, Ä + 4 g Chloracetaldehyd, i. d. K. zutropfen. A: 65%.¹⁶

β,β,β -Trichlorderivat: 1. 50 g Benzaldehyd, 50 g CHCl_3 , 50 g Ä kühlen + allm. 10 g KOH. 1 T stehen.¹⁷ Analog *Tribromderivat*.¹⁸

2. 200 g Chloral, 1 kg Bzl + 40 g AlCl_3 in 3 Stn. u. Schütteln 12 Stn. stehen. A: 80%.¹⁹

3. Chloral, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.²⁰

¹ BERT: Bull. Soc. chim. France (4), **37**, 1576 (1925).

² GRIGNARD, TISSIER: Compt. rend. Acad. Sciences **134**, 108 (1902).

³ ZIEGLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 738 (1921).

⁴ ZIEGLER, TIEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 3409 (1922).

⁵ D. R. P. 538 376 (1931). ⁶ SPÄTH: Monatsh. Chem. **34**, 1998 (1913).

⁷ ZINCKE: Liebigs Ann. **322**, 187 (1902).

⁸ ERRERA: Gazz. chim. Ital. **14**, 485 (1884).

⁹ MEISSEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2423 (1899).

¹⁰ F. P. 657 293 (1929). ¹¹ GRIGNARD: Ann. Univ. Lyon **1901**, H. 6, 1.

¹² WUYTS: Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 930 (1909).

¹³ SPÄTH: Monatsh. Chem. **35**, 331 (1914).

¹⁴ SPÄTH: Monatsh. Chem. **36**, 6 (1915).

¹⁵ HOUBEN, FÜHRER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4996 (1907).

¹⁶ SPÄTH: Monatsh. Chem. **35**, 467, 472 (1914).

¹⁷ JOZITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **29**, 97 (1897).

¹⁸ SIEGFRIED: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **30**, 914 (1898).

¹⁹ DINESMANN: Compt. rend. Acad. Sciences **141**, 201 (1905).

²⁰ JOZITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **34**, 96 (1902).

*r*²-1-Brommethyläther: 18 g Methyl(α -Chlor- β -bromäthyl)äther auf 3,3 g Mg, 21 g Brombenzol, 50 ccm Ä u. Köhlen. $\frac{1}{2}$ St. kochen. Ä: 15 g.¹

*I*² Bromäthyläther: 15,7 g Brombenzol, 2,43 g Mg Ä bei 110° konz., auf 22 g Bromacetal 6 Stn. 110°. Ä: 22%²

β -Nitroderivat: Benzaldehyd, Nitromethan, alk. Na-Aethylat E.K. rühren. Ä: 84%³

β -2-Dinitroderivat: o-Nitrobenzaldehyd, Nitromethan + konz. methylalk. KOH oder methylalk. Na-Methylat E.K. rühren.⁴

4. β -Phenyläthylalkohol C₆H₅CH₂CH₂OH.

1. Äthylenchlorhydrin + 2 Mol C₆H₅MgBr, Ä. Ä: 95%^{5, 6} Oder Chlorbenzol, Mg, Äthylenchlorhydrin (Äthylenoxyd) ohne Ä.⁷

2. Phenyl-Na, Äthylenoxyd oder Phenyl-K, Äthylenchlorhydrin.⁸

3. Bzl, Äthylenoxyd, AlCl₃, HCl.⁹

Äthyläther: Brom(Chlor)dimethyläther, BenzylMgCl, Ä.¹⁰

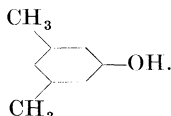
2.4.6-Trinitroderivat: 2.4.6-Trinitrotoluol, Formaldehyd in schwach alk. Lösung kochen.¹¹

5. o-Tolubenzylalkohol CH₃C₆H₄CH₂OH.

50 g Mg, Ä, Jod + 150 g Benzylchlorid, 400 ccm Ä auf 55 g Trioxymethylen. 12 Stn. kochen. Ä: 55%^{12, 13}

Methyläther: BenzylMgCl, Ä + Chlormethyl-methyläther.¹⁴

6. Sym. m-Xylenol



1. Acetylaceton, Aceton über CaO 400°, oder Dehydracetsäure 235°.¹⁵

2. 4-Methylhepten-3-dion-2.6, NaOH einige Sekunden erwärmen.¹⁶

8. Methylphenylcarbinol C₆H₅CHOHCH₃.

C₆H₅MgBr, Ä + Acetaldehyd.¹⁷

p-Bromderivat: *p*-Brombenzaldehyd, CH₃MgBr, Ä oder Acetaldehyd, *p*-BromphenylMgBr, Ä.¹⁸

¹ MADINAVEITIA: Bull. Soc. chim. France (4), **25**, 602 (1919).

² Siehe Note 16 auf S. 586.

³ HOLLEMAN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **23**, 299 (1904).

⁴ THIELE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1294 (1899). — BOUVEAULT, WAHL: Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 527 (1903).

⁵ GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **141**, 44 (1905).

⁶ F. P. 682142 (1929).

⁷ SCHORIGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2584 (1931).

⁸ D. R. P. 596523 (1934). ⁹ Chem. Ztrbl. **1931 II**, 2872.

¹⁰ HAMONET: Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 814 (1904). — MADINAVEITIA: Bull. Soc. chim. France (4), **25**, 604 (1919).

¹¹ VENDER: Gazz. chim. Ital. **45 II**, 97 (1915).

¹² TIFFENEAU, DELANGE: Compt. rend. Acad. Sciences **137**, 574 (1903).

¹³ REICHSTEIN, COHEN, RUTH, MELDAHL: Helv. chim. Acta **19**, 412 (1936).

¹⁴ D. R. P. 154658 (1904).

¹⁵ CARLINFANTI, GERMAN: Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (5), **19 II**, 239 (1910).

¹⁶ BAAYER, PICCARD: Liebigs Ann. **407**, 340 (1915).

¹⁷ WUYTS: Bull. Soc. chim. Belg. **30**, 30 (1921).

¹⁸ ZIEGLER, TIEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 3409 (1922).

9. *o*-Propylphenol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$.

500 g Phenol + Zn + Blatt-Al + allm. 500 g Allyljodid in gel. Wärme.¹
Methylaether: 1,2 g Mg, 4 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, 40 ccm Ä auf Wb. konz., auf 7 g 2-Methoxybenzylbromid 1 St. Wb. A: 34,5%.²

10. *o*-Isopropylphenol $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

1. 150 ccm H_2SO_4 mit Eg auf 1 l auffüllen. Davon 200 ccm + 80 ccm Phenolisopropylaether schütteln, 5 Stn. kochen, 12 Stn. stehen. A: 70%.³
 2. Isopropylsalicylat, BF_3 kochen, mit Säure zersetzen. Daneben *p*-Isopropylphenol.⁴ Oder 3% BF_3 in Isopropylphenylaether einl., schütteln, auf 85°, 5 Min. schütteln, 12 Stn. stehen. A: 64,7%.⁴
 3. 24 g BF_3 in 60 g Isopropylalkohol einleiten, + 94 g Phenol auf 160° und Rückfluß. A: 28 g. Daneben *p*-Isopropylphenol A: 20 g. Ähnliche Resultate mit *n*-Propylalkohol. Mit Methyl- und Aethylalkohol keine Reaktion.⁵

11. *Aethylphenylcarbinol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$.

1. 33 g Benzaldehyd, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: 78%.⁷ *p*-Bromderivat. A: fast quant.⁸
 2. $\frac{1}{5}$ Mol Benzaldehyd, $\frac{1}{5}$ Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä, Bzl + $\frac{1}{100}$ Mol Dimethylanilin. A: 82%.⁹
 3. Benzaldehyd auf Zinkaethyl 0°. 9 T stehen. A: sehr gut.¹⁰
 4. 20,5 g Benzaldehyd + 15 g Na, 25 g $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 150 ccm Ä E.K. Im H_2 - oder N_2 -Strom 1—2 T stehen. A: 15%.¹¹
I³-Chlorderivat: 25 g β -Chlorpropionaldehyd auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä u. Köhlen tropfen, kurz kochen. A: 25 g.¹²

11 a. β -Oxy- α -phenylpropan $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$.

Aethylaether: 1. 24 g Acetal + 25 g Benzylchlorid, 5,3 g Mg, Ä. A: gut.¹³
 2. 75 g α,β -Dichloräthyläther + 100 g Benzylchlorid, 19 g Mg, 400 ccm Ä. A: 54 g.¹⁴
 γ -Chlorderivat: 46,2 g Epichlorhydrin, 50 g Ä auf 78,5 g Brombenzol, 12,1 g Mg, Ä. A: 30 g.^{15, 16}
Trichlorderivat: 6 g Mg, 35 g Benzylchlorid, Ä + 37 g Chloral, 1 Vol. Ä $1\frac{1}{2}$ Stn. Wb. A: 11 g.¹⁷

12. *Hydrozimmtalkohol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Na-Benzylat, A Rohr 220—230° 12 Stn., öffnen, 12 Stn. 220—230°. A: aus 104 g Benzylalkohol 12 g.¹⁸

¹ FRANKLAND, TURNER: Journ. chem. Soc. London **43**, 357 (1883).

² SPÄTH: Monatsh. Chem. **34**, 1996 (1913).

³ NIEDERL, NATELSON: Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 988 (1931).

⁴ CROXALL, SOWA, NIEUWLAND: Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 2054 (1934).

⁵ SOWA, HENNION, NIEUWLAND: Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 709 (1935).

⁶ SOWA, HINTON, NIEUWLAND: Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 2020 (1932).

⁷ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 621 (1903).

⁸ Siehe Note 18 auf S. 587.

⁹ TSCHELINZEW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 4539 (1904).

¹⁰ WAGNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17** R, 317 (1884).

¹¹ SCHORIGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2721 (1908).

¹² STRAUS, BERKOW: Liebigs Ann. **401**, 156 (1913).

¹³ TSCHITSCHIBABIN, JELGASIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 1850 (1914).

¹⁴ HOUBEN, FÜHRER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4998 (1907).

¹⁵ FOURNEAU, TIFFENEAU: Bull. Soc. chim. France (4), **1**, 1229 (1907).

¹⁶ TAPIA, HERNANDEZ: Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **28**, 691 (1930).

¹⁷ HOWARD: Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 774 (1926).

¹⁸ GUERRET: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 503 (1908).

Aethylaether: 95 g Aethyl(γ -brompropyl)aether, 114 g Brombenzol auf 45 g Na, 150 ccm Ä. 0° 24 Stn. stehen. A: 54%.¹

13. Dimethylphenylcarbinol $C_6H_5C(CH_3)_2OH$.

1. C_6H_5MgBr , Ä + Aceton, Ä.^{2, 3}
 2. 5 g Mg, 32 g CH_3J , 2 Vol. Ä kühlen, + allm. 12 g Acetophenon. 2 Stn. stehen. A: 10 g.⁴
 3. CH_3MgJ , Ä + Benzoesäureester oder Benzoesäure, Benzoesäureanhydrid, Na-Benzoat, Benzoylchlorid. A: 78%.⁵
- P²-Chlorderivat*: 1. Chloraceton, C_6H_5MgBr , Ä. A: 72%.⁶ Analog *P²-Bromderivat*.⁶
2. ω -Chloracetophenon, CH_3MgJ , Ä.⁷
- P².P²'-Dichlorderivat*: sym. Dichloraceton, CH_3MgBr , Ä.⁸

14. Methyl-o-tolylcarbinol $CH_3C_6H_4CHOHCH_3$.

2².2².2²-Trichlorderivat: Chloral, o-TolylMgBr, Ä.⁹

14 a. 2-Methyl-4-isopropylphenol $(CH_3)_2CHC_6H_3(CH_3)OH$.

Isopropyl-o-tolylaether, 3% BF_3 85°. A: 52,5%.¹⁰

14 b. 4-Methyl-2-isopropylphenol $(CH_3)_2CHC_6H_3(CH_3)OH$.

Isopropyl-p-tolylaether, 3% BF_3 85°. A: 52,2%.¹⁰

14 c. 3-Methyl-6-isopropylphenol (Thymol).

1. 216 g m-Kresol, 400 g $AlCl_3$, 900 g Aethylendichlorid — 10° + 174 g Isopropylchlorid. Analog aus o-Kresol *Carvacrol*, aus p-Kresol *3-Isopropyl-p-kresol*, aus sym. Xylenol *Isopropylxylenol*.¹¹
2. m-Kresolisopropylaether unter Druck 320° über Silicagel oder Fullererde.¹²

14 d. 2-Methyl-5-isopropylphenol (Carvacrol).

o-Kresol, Isopropylalkohol, P_2O_5 .¹³

15. Methyl-m-tolylcarbinol $CH_3C_6H_4CHOHCH_3$.

15 g m-Methylbenzaldehyd + 3,8 g Mg, 23 g CH_3J , Ä. A: 15,5 g.¹⁴

16. Methyl-p-tolylcarbinol $CH_3C_6H_4CHOHCH_3$.

P²-Chlorderivat: 4 g Chloracetaldehyd, + 10 g Bromtoluol, 1,43 g Mg, Ä i. d. K. A: 50%.¹⁵

P².P².P²-Trichlorderivat: 1. Chloral, p-TolylMgBr, Ä.⁹

2. Chloral, Toluol, $AlCl_3$.¹⁶

17. β -o-Tolylaethylalkohol $CH_3C_6H_4CH_2CH_2OH$.

β -Chloroethylalkohol, 2 Mol o-TolylMgBr, Ä. A: üb. 80%.¹⁷

¹ NOYES: Amer. chem. Journ. **19**, 777 (1897).

² TISSIER, GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 1184 (1901).

³ BERGMANN, TAUBADEL, WEISS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1493 (1931).

⁴ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2637 (1902).

⁵ D. R. P. 166 898, 166 899 (1906).

⁶ TIFFENEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **134**, 775 (1902).

⁷ TIFFENEAU: Ann. Chim. (8), **10**, 179 (1907). ⁸ D. R. P. 168 941 (1906).

⁹ JOZITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **34**, 97 (1902).

¹⁰ SOWA, HINTON, NIEUWLAND: Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 3384 (1932).

¹¹ A. P. 2064 885 (1936); Schw. P. 185 671 (1937). ¹² F. P. 657 293 (1929).

¹³ GARDNER, PROCOFIEF, JUSOV, CASELLI: Compt. rend. Acad. Sciences **200**, 1114 (1935). ¹⁴ AUWERS: Liebigs Ann. **408**, 242 (1915).

¹⁵ SPÄTH: Monatsh. Chem. **35**, 471 (1914).

¹⁶ DINESMANN: Compt. rend. Acad. Sciences **141**, 202 (1905).

¹⁷ GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **141**, 45 (1902).

18. *β-m-Tolylaethylalkohol* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.
185 g Brom-m-xylyl, 15 g Mg, 500 ccm Ä + 20 g Trioxymethylen E. K. A: 10 g.¹
19. *β-p-Tolylaethylalkohol* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.
β-Chloraethylalkohol, 2 Mol *p*-TolylMgBr, Ä. A: 80%.²
20. *Pseudocumenol* $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$.
p-Xylochinon, CH_3MgBr , Ä.³
- 20 a. *2.3-Dimethylbenzylalkohol* $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{OH}$.
80 g 2-Methylbenzylchlorid, 40 g Mg, 20 g Trioxymethylen, 200 ccm Ä.⁴ A: 50%.
- 20 b. *2.3.4-Trimethylbenzylalkohol* $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{OH}$.
41 g 2.3-Dimethylbenzylchlorid, 20 g Mg, 20 g Trioxymethylen, 200 ccm Ä.
A: gering.⁴
21. *2.4-Dimethylbenzylalkohol* $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{OH}$.
Aethylaether: 23,2 g Jodxylyl, 2,43 g Mg, Ä bei 130° konz. + 20,8 g Formaldehyd-acetal 4 Stn. 120—130°. A: 4,25 g.⁵
22. *α-Phenylbutylalkohol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
1. 15 g Benzaldehyd auf 25 g Propyljodid, 5 g Mg, 100 g 2 Stn. Wb. A: fast quant.⁶
2. 10 g Benzoylcyclopropan, Ä auf Wasser schwimmend, + allm. 40 g Na.
A: 50%.⁷
23. *o-Butylphenol* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$.
Butylphenylaether + allm. 1 Mol AlCl_3 , kühlen. 36 Stn. 20°. A: gut.⁸
24. *p-Butylphenol* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$.
Butylphenylaether + allm. 1 Mol AlCl_3 , kühlen. 36 Stn. 20°. A: gut.⁸
Methylaether: 9 g *p*-Methoxybenzylbromid + 1,8 g Mg, 9 g Propylbromid,
35 ccm Ä. A: 68,3%.⁹
25. *Aethylbenzylcarbinol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$.
Phenylaethylenoxyd, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹⁰
26. *γ-Oxy-α-phenylbutan* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$.
1⁴-Chlorderivat: 62 g Epichlorhydrin + 84 g Benzylchlorid, 16,1 g Mg, Ä. A: 70 g.^{11,12}
27. *δ-Phenylbutylalkohol* $\text{C}_6\text{H}_5[\text{CH}_2]_3\text{CH}_2\text{OH}$.
Methylaether: *γ*-PhenylpropylMgBr, Ä + Trioxymethylen 24 Stn. Wb. A: 59%.¹³
Besser + 1½ Mol Chlordimethylaether, Ä. E. K.¹⁴

¹ CARRÉ: Bull. Soc. chim. France (4), 5, 486 (1909).² Siehe Note 17 auf S. 589.³ BAMBERGER, BLANGEY: Liebig's Ann. 384, 307 (1911).⁴ REICHSTEIN, COHEN, RUTH, MELDAHL: Helv. chim. Acta 19, 412 (1936).⁵ SPÄTH: Monatsh. Chem. 35, 330 (1914).⁶ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 2312 (1904).⁷ MARSHALL, PERKIN: Journ. chem. Soc. London 59, 886 (1891).⁸ SMITH: Journ. Amer. chem. Soc. 56, 1419 (1934).⁹ SPÄTH: Monatsh. Chem. 34, 2003 (1913).¹⁰ TIFFENEAU, FOURNEAU: Compt. rend. Acad. Sciences 146, 699 (1908).¹¹ FOURNEAU, TIFFENEAU: Bull. Soc. chim. France (4), 1, 1231 (1907).¹² KOELSCH, McELVAIN: Journ. Amer. chem. Soc. 52, 1164 (1930).¹³ BRAUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 2871 (1911).¹⁴ BRAUN, DEUTSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 2176 (1912).

28. Methyläthylphenylcarbinol $C_6H_5C(CH_3)OHCH_2CH_3$.

115 g Acetophenon, 500 ccm Ä langsam auf 24,4 g Mg, 110 g C_2H_5Br , 500 ccm Ä, schütteln unter 10° . $1\frac{1}{2}$ Stn. 0° .¹

29. Isopropylphenylcarbinol $C_6H_5CHOHCH(CH_3)_3$.

1. Isobutyraldehyd, C_6H_5MgBr , Ä.²
2. Benzaldehyd, IsopropylMgJ, Ä. A: 51%.³

30. Phenyl-tert.-butylalkohol $C_6H_5CH_2C(CH_3)_2OH$.

1. Aceton, BenzylMgCl(Br), Ä.⁴
 2. 15 g Phenylessigester + 4,8 g Mg, 30 g CH_3J , Ä mehrere Stn. kochen.⁵
- α -Chlorderivat: Chloraceton, BenzylMgBr, Ä.⁶
I'.I'-Dichlorderivat: Acetonchloroform, üb. Bzl, $AlCl_3$ 3 T Wb.⁷

31. 4-Isobutylphenol $(CH_3)_2CHCH_2C_6H_4OH$.

Methyläther: Anisylbromid, IsopropylMgCl(Br), Ä. A: 30,6% (29,8%).⁸

32. Methyl-m-xylylcarbinol $CH_3C_6H_4CH_2CHOHCH_3$.

44 g Acetaldehyd, 220 g Ä + m-XylylMgBr, Ä 0° 12 Stn. stehen.⁹

33. Dimethyl-o-tolylcarbinol $CH_3C_6H_4C(CH_3)_2OH$.

1. Aceton, o-TolylMgBr, Ä.¹⁰
- 25 g o-Toluylsäureester (oder Methyl-o-tolylketon) + 7 g $CH_3MgJ(Br)$, Ä, 12 Stn. stehen.^{10, 11}

34. Äthyl-m-tolylcarbinol $CH_3C_6H_4CHOHCH_2CH_3$.

m-Toluylaldehyd, C_2H_5MgJ , Ä.¹²

34a. 5-Phenylpentanol-2.

1-Chlorderivat: Epichlorhydrin, β -PhenyläthylMgCl, Ä.¹³

35. Äthyl-p-tolylcarbinol $CH_3C_6H_4CHOHCH_2CH_3$.

6 g p-Toluylaldehyd allm. auf 1 g Mg, 8 g C_2H_5J , Petroläther, Wb. Noch 1 St. Wb.¹⁴

36. Dimethyl-m-tolylcarbinol $CH_3C_6H_4C(CH_3)_2OH$.

44 g m-Toluylsäureester auf 12 g Mg, CH_3J , Ä. 2 T stehen.¹⁵

37. β -Benzylpropylalkohol $C_6H_5CH_2CH(CH_3)CH_2OH$.

3 ccm Propylalkohol + 7 ccm Benzylalkohol, 1,1 g Na + 7 ccm Benzylalkohol 12 Stn. $220-230^\circ$.¹⁶

¹ INGLIS: Journ. chem. Soc. London **99**, 540 (1911).

² TIFFENEAU: Ann. Chim. (8), **10**, 365 (1907).

³ FAWORSKI, MANDRYKA: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 1387 (1912).

⁴ TIFFENEAU, DELANGE: Compt. rend. Acad. Sciences **137**, 575 (1903). — GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **130**, 1324 (1900).

⁵ KLAGES, HAEHN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1723 (1904).

⁶ D. R. P. 169746 (1906).

⁷ WILLGERODT, GENIESER: Journ. prakt. Chem. (2), **37**, 367 (1888).

⁸ SPÄTH: Monatsh. Chem. **34**, 2004 (1901).

⁹ CARRÉ: Bull. Soc. chim. France (4), **5**, 487 (1909).

¹⁰ TIFFENEAU: Ann. Chim. (8), **10**, 194 (1907).

¹¹ KAY, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **87**, 1082 (1905). — SABATIER, MURAT: Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 185 (1913).

¹² AUWERS: Liebigs Ann. **419**, 111 (1919). ¹³ Siehe Note 12 auf S. 590.

¹⁴ ODDO: Gazz. chim. Ital. **41 I**, 283 (1911).

¹⁵ PERKIN, TATTERSALL: Journ. chem. Soc. London **87**, 1106 (1905).

¹⁶ GUERBET: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 504, 943 (1908).

38. *p*-tert.-Butylphenol $(\text{CH}_3)_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

- 10 g Phenol, 8 g Isobutylalkohol, 24 g ZnCl_2 $3/4$ Stn. 180° .¹
 - Phenol, tert. Butylchlorid, FeCl_3 . A: sehr gut.²
 - Isobutylphenylaether, AlCl_3 3 Stn. 120° .³
 - 1 Mol Phenol, 0,88 Mol tert. Butylalkohol unterhalb 10° in 1 Mol H_2SO_4 , 30 Min. rühren, + 1 Mol H_2SO_4 $1/2$ St. $10-15^\circ$ rühren.⁴
- Methylaether*: Anisol, Isobutylbromid (oder tert. Butylchlorid) + AlCl_3 kochen.⁵

38 a. 6-Phenylhexanol-2.

1-Chlorderivat: Epichlorhydrin, γ -PhenylpropylMgCl, Ä.⁶

39. *Dimethyl-p-tolylcarbinol* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.

- Methyl-p-tolylketon, CH_3MgJ , Ä. A: 80%.^{7, 8}
- Aceton, p-TolylMgBr, Ä.⁷
- 33 g p-Toluylsäureester auf 9 g MgCH_3J , Ä, kühlen. 12 Stn. stehen, $1/2$ St. mit 11 g KOH, Methanol kochen.⁹

39 a. *p*-Cuminalkohol $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$.

p-CumylMgBr, Ä, Trioxymethylen 5 Stn. Wb. A: 35%.¹⁰

40. *Isopropyl-m-Kresol* $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{OH}$.

10 g m-Kresol, 7 g Isopropylalkohol, 25 g MgCl_2 2 Stn. Rohr 180° , 7 Stn. 200° . A: gering.¹¹

40 a. *p*-Isopropylphenylaethylalkohol $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

- 1 Mol CumylMgBr, Ä, 27 g Glykolchlorhydrin, 1 Vol. Ä. Ä abdest., stehen. A: 45 g.
- $1/2$ Mol CumylMgCl, Ä, 11 g Trioxymethylen 5 Stn. Wb. rühren. A: 31%.¹⁰

41. *3,5-Diaethylphenol* $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$.

300 g Phenol, 300 g Diaethylaether E.K. + 1200 g AlCl_3 , auf 145° bis Eintr. d. Reaktion.¹²

42. *Methyl(2,5-dimethylphenyl)carbinol* $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHOHCH}_3$.

- 2,2,2-Trichlorderivat*: 1. p-Xylol, Chloral, AlCl_3 .¹³
- Chloral, 2,5-DimethylphenylMgBr, Ä. A: 53%.¹⁴

43. *2,3,4,5-Tetramethylphenol* $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{HOH}$.

p-Xylochinon, CH_3MgJ , Ä.¹⁵

44. *Mesitylcarbinol* $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

200 g Mesitylbromid, 18 g Mg, 400 g Ä + 30 g Trioxymethylen 8—10 Stn. kochen. A: 4 g.¹⁶

¹ LIEBMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 1842 (1881). — DAINS, ROTHROCK: Amer. chem. Journ. **16**, 635 (1894).

² GUREWITSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2428 (1899).

³ HARTMANN, GATTERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 3532 (1892).

⁴ A. P. 2082044 (1937). ⁵ BAUR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 1618 (1894).

⁶ Siehe Note 12 auf S. 590.

⁷ SABATIER, MURAT: Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 185 (1913).

⁸ SMIRNOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **41**, 1374 (1909).

⁹ PERKIN, PICKLES: Journ. chem. Soc. London **87**, 652 (1905).

¹⁰ BERT: Bull. Soc. chim. France (4), **37**, 1398, 1588 (1925).

¹¹ MAZZARA: Gazz. chim. Ital. **12**, 505 (1882).

¹² JANNASCH, RATHJEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2392 (1899).

¹³ DINESMANN: Compt. rend. Acad. Sciences **141**, 202 (1905).

¹⁴ SAVORIAN: Compt. rend. Acad. Sciences **146**, 298 (1908).

¹⁵ BAMBERGER, BLANGEY: Liebigs Ann. **384**, 307 (1911).

¹⁶ CARRÉ: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 842 (1910).

45. *β-Oxy-β-phenylpentan* $C_6H_5C(CH_3)OHCH_2CH_2CH_3$.
10 g Acetophenon, 10 g Ä auf 28 g Propyljodid, 4 g Mg, 50 g Ä. Ä abdest., 6 Stn. 100°. ¹
Aethylaether: 6,2 g Acetophenonacetal + 1,22 g Mg, 6,2 g Propylbromid, Ä 80—90°
bis Ä verdampft. A: 59%.²
46. *β-Oxy-β-methyl-α-phenylbutan* $C_6H_5CH_2C(CH_3)OHCH_2CH_3$.
Methylaethylketon, Ä + BenzylMgCl, Ä. A: gut.³
47. *α-Oxy-β-benzylbutan* $C_6H_5CH_2CH(C_2H_5)CH_2OH$.
433 ccm Butylalkohol + Na-Benzylat (aus 336 ccm Benzylalkohol) 220°. A: 35 g.⁴
- 47 a. *δ-Phenylbutylalkohol*.
PhenylpropylMgBr, Ä, Trioxymethylen.⁵
48. *ε-Phenylamylalkohol* $C_6H_5[CH_2]_4CH_2OH$.
δ-PhenylbutylMgBr, Ä + Trioxymethylen 24 Stn. Wb. A: unter 50%.⁵
49. *Amylphenol* $(CH_3)_2CHCH_2CH_2C_6H_4OH$.
Methylaether: 8 g 4-Methoxybenzylbromid + 2,7 g Mg, Isobutylbromid, Ä.
A: 50%.⁶
50. *α-Phenylisoamylalkohol* $C_6H_5CHOHCH_2CH(CH_3)_2$.
1. IsobutylMgBr(Cl, J), Ä + Benzaldehyd. A: 70%.⁷
2. IsobutylMgBr, Ä + Benzoesäuremethylester. A: 35%. Auch mit Benzoyl-
chlorid.⁸
51. *β-Oxy-β-methyl-δ-phenylbutan* $C_6H_5CH_2CH_2C(CH_3)_2OH$.
15 g Benzylaceton auf 2,4 g Mg, 16 g CH_3J , 50 g Ä. 2 Stn. Wb. A: 10 g.⁹
52. *Diaethylphenylcarbinol* $C_6H_5C(C_2H_5)_2OH$.
1. $C_6H_5COOMgBr$, Ä + C_2H_5MgBr , Ä.¹⁰
2. Benzoesäure + C_2H_5MgBr , Ä. Auch mit Na-Benzoat,¹¹ oder Benzoesäure-
ester.^{12, 13} A: gut. Oder Benzoylchlorid, Benzoesäureanhydrid.¹⁴
3. Propionylbenzol + 24 g C_2H_5J , 3,6 g Mg, Ä.¹³
4. Acetolbenzoat + 4 Mol C_2H_5MgBr , Ä.¹⁵
5. 13 g Benzoesäuremethylester + 10 g Na, 25 g $Hg(C_2H_5)_2$, 100 ccm Ä in H_2
oder N_2 E.K. 1—2 T stehen. A: 24%.¹⁶
53. *p-tert.-Amylphenol* $CH_3CH_2C(CH_3)_2C_6H_4OH$.
1. 13,5 g Phenol + 5mal 10 g Amylen + 12 g H_2SO_4 + 108 g Eg. 4 T stehen.
A: 16,5 g.¹⁷

¹ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2643 (1902).² SPÄTH: Monatsh. Chem. **35**, 332 (1914).³ DAVIES, KIPPING: Journ. chem. Soc. London **99**, 298 (1911).⁴ GUERBET: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 944 (1908).⁵ BRAUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2872 (1911).⁶ SPÄTH: Monatsh. Chem. **34**, 2005 (1913).⁷ GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **130**, 1323 (1900). — KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2316 (1904).⁸ SCHORIGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3117 (1907).⁹ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2314 (1904).¹⁰ GRIGNARD: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 755 (1904).¹¹ D. R. P. 166 898, 166 899 (1906). ¹² ODDO: Gazz. chim. Ital. **41 I**, 290 (1911).¹³ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 3690 (1903).¹⁴ GILMAN, FOTHERGILL, PARKER: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 748 (1929).¹⁵ KLING: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 17 (1904).¹⁶ SCHORIGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2720 (1908).¹⁷ ANSCHÜTZ, BECKERHOFF: Liebigs Ann. **327**, 219 (1903).

2. Phenol, tert. Amylchlorid + FeCl₃. A: sehr gut.¹
3. 100 g Phenol, 90 g tert. Amylalkohol, 240 g ZnCl₂ rasch auf 180°. A: 65%.²
4. 15 g Phenol, 22 g Chlorameisensäureester + allm. FeCl₃ 1 St. Wb.³
5. Phenol, Trimethyläthylen, p-Toluolsulfosäure Rohr 100°.⁴

54. *Methylisopropylphenylcarbinol* C₆H₅COH(CH₃)CH(CH₃)₂.

1. 15 g Isopropylphenylketon, 1 Vol. Ä auf 3,6 g Mg, 22 g CH₃J, 60 g Ä kühlen, stehen.⁵
2. 21 g Acetophenon, 18 g Ä auf 9 g Mg (mit CH₃J angeätzt), 50 g Isopropylbromid, 90 ccm Ä 0°, dann Ä abdest. 6 Stn. Wb.⁶

55. *o-Tolyl-tert.-butylalkohol* CH₃C₆H₄CH₂C(CH₃)₂OH.

Aceton, o-XylylMgBr, Ä. A: schlecht.⁷

56. *β-Oxy-β-methyl-γ-phenylbutan* C₆H₅CH(CH₃)C(CH₃)₂OH.

180 g Aceton + 580 g Bromäthylbenzol, 75 g Mg, Ä bei -21°. ⁸

57. *4-Oxy-1-(β,β-dimethylpropyl)benzol* (CH₃)₃CCH₂C₆H₄OH.

Methylaether: 5 g p-Methoxybenzylbromid auf 3 g Mg(+ J), 26 g Butylchlorid, 50 ccm Ä. A: 24,9%.⁹

58. *Tert. Butylphenylcarbinol* C₆H₅CHOHC(CH₃)₃.

Benzaldehyd + tert. ButylMgCl, Ä bei -21°. ⁸

59. *Methylaethyl-p-tolylcarbinol* CH₃C₆H₄C(CH₃)OHCH₂CH₃.

Methylaethylketon, p-TolylMgBr, Ä, 12 Stn. stehen. A: 35 g aus 51 g Bromtoluol.¹⁰

60. *m-Tolyl-tert.-butylalkohol* CH₃C₆H₄CH₂C(CH₃)₂OH.

Aceton + 185 g m-Xylylbromid, Mg, Ä. A: 20 g.⁷

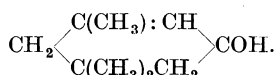
61. *2-Methyl-4-tert.-butylphenol* (CH₃)₃CC₆H₃(CH₃)OH.

o-Kresol, tert. Butylchlorid, ZnCl₂ kochen.¹¹

61 a. *p-Isopropylphenylaethylalkohol* (CH₃)₂CHC₆H₄CH₂CH₂OH.

CumylMgCl, Ä, Trioxymethylen.¹²

62. *1.1.3-Trimethyl-5-acetylenylcyclohexen-3-ol-5*



Aceton, Acetylen-Na bei -15 bis -10°. ¹³

63. *ζ-Phenylhexylalkohol* C₆H₅[CH₂]₅CH₂OH.

Methylaether: ε-PhenylamylMgBr, Ä + Chlordimethylaether, kühlen. Kurz Wb.¹⁴

¹ GUREWITSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2428 (1899).

² FISCHER, GRÜTZNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 1646 (1893).

³ MEISSEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2423 (1899).

⁴ WUYTS: Bull. Soc. chim. Belg. **26**, 304 (1906). ⁵ Siehe Note 13 auf S. 593.

⁶ AUWERS, EISENLOHR: Journ. prakt. Chem. (2), **82**, 93 (1910).

⁷ CARRÉ: Bull. Soc. chim. France (4), **5**, 488 (1909).

⁸ LEPIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 1176, 1185 (1912).

⁹ SPÄTH: Monatsh. Chem. **34**, 2005 (1913).

¹⁰ RUPE, BURGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1219 (1911).

¹¹ BAUR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 1615 (1894).

¹² BERT: Bull. Soc. chim. France (4), **37**, 1577 (1925).

¹³ HESS, MUNDERLOH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 383 (1918).

¹⁴ BRAUN, DEUTSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 2177 (1912).

64. *4-Oxy-1-isoheptylbenzol* $(\text{CH}_3)_2\text{CH}[\text{CH}_2]_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$.

Methylaether: 8 g 4-Methoxybenzylbromid + 2,7 g Mg, etwas üb. Isoamylbromid, Ä. A: 50%.¹

65. γ -*(4-Oxybenzyl)pentan* $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$.

Methylaether: 9 g 4-Methoxybenzylbromid auf 2 g Mg, 14 g γ -Brompropan, Ä. 5 Stn. Wb. A: 50%.¹

66. *Methyl-tert.-butylphenylcarbinol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHC}(\text{CH}_3)_3$.

1. $\omega\omega\omega$ -Trimethylacetophenon, CH_3MgJ , Ä 2 Stn. kochen. A: 96%.²
2. Pinakolin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä 2 Stn. Wb. A: 60%.³

67. γ -*Oxy- γ -methyl- α -phenylpentan* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{CH}_3$.

16 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, 2,4 g Mg, 50 g Ä + 15 g Benzylaceton 3 Stn. Wb.⁴

68. *Isoamylphenylcarbinol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Benzaldehyd + IsoamylMgBr, Ä. A: 56%.⁵

68a. *Phenylisoheptylcarbinol*.

Benzaldehyd, Hexyl-2-MgCl, Ä.⁶

68b. *Benzylhexylcarbinol*.

Phenylacetaldehyd, HexylMgCl, Ä.⁶

69. *Diaethylbenzylcarbinol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Diaethylketon, BenzylMgCl, Ä.⁷

70. *Methylbutylphenylcarbinol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

137 g Butylbromid, 24,3 g Mg, Ä + 120 g Acetophenon, 1 Vol. Ä 0°. A: 110 g.⁸

71. β -*Benzylisoamylalkohol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

528 cem Isoamylalkohol + Na-Benzylat aus 462 cem Benzylalkohol 220°. A: 45 g.⁹

72. *Methylisobutylphenylcarbinol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

2-Methylbutanon-4, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹⁰

73. *Aethylisopropylphenylcarbinol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OHCH}(\text{CH}_3)_2$.

30 g Isobutyrylbenzol + 48 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, 7,2 g Mg, Ä. A: 28 g.¹¹

74. *2,4-Diisopropylphenol* $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$.

BF_3 in 250 g Isopropylphenyläther leiten. A: 44 g.¹²

74a. *Aethylpropylphenylcarbinol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Propylphenylketon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹³

¹ Siehe Note 9 auf S. 594.

² LUCAS: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 1059 (1910). — RAMART-LUCAS: Ann. Chim. (8), **30**, 353 (1913).

³ RAMART-LUCAS: Compt. rend. Acad. Sciences **154**, 709 (1912).

⁴ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2317 (1904).

⁵ GRIGNARD: Ann. Univ. Lyon **1901**, H. 6, 1.

⁶ REICH, VAN WIJCK, WALLE: Helv. chim. Acta **4**, 244 (1921).

⁷ KONOWALOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **36**, 228 (1904).

⁸ CONANT, CARLSON: Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 4055 (1932).

⁹ GUERBET: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 945 (1908).

¹⁰ BODROUX, TABOURY: Bull. Soc. chim. France (4), **5**, 813 (1909).

¹¹ KLAGES, HAEHN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1724 (1904).

¹² SOWA, HINTON, NIEUWLAND: Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3402 (1933).

¹³ YÉRAMIAN: Compt. rend. Acad. Sciences **173**, 362 (1921).

- 75.** *Hexylphenylcarbinol* $C_6H_5CHOH[CH_2]_5CH_3$.
Oenanthol, C_6H_5MgBr , Ä.¹
- 76.** β -*Methyl- ζ -phenylhexylalkohol* $C_6H_5[CH_2]_4CH(CH_3)CH_2OH$.
 ϵ -Brom- α -phenylhexan, Mg, Trioxymethylen, Ä.²
- 77.** *Aethylpropylbenzylcarbinol* $C_6H_5CH_2C(C_2H_5)OHCH_2CH_2CH_3$.
Aethylpropylketon, Benzylchlorid, Mg. A: 60%.³
- 78.** α -*Dimethyl- δ -phenylamylalkohol* $C_6H_5CH(CH_3)CH_2CH_2COH(CH_3)_2$.
 γ -Brom-sek.-butylbenzol, Mg, Aceton. A: gut.⁴
- 79.** *Dipropylphenylcarbinol* $C_6H_5C(CH_2CH_2CH_3)_2OH$.
Butyron, C_6H_5MgBr , Ä. A: gut.⁵
- 80.** *Aethyl-tert.-butylphenylcarbinol* $C_6H_5C(C_2H_5)OHC(CH_3)_3$.
1. Tert. Butylphenylketon, C_2H_5MgJ , Ä. A: fast quant.⁶
2. Aethyl-tert.-butylketon, C_6H_5MgBr , Ä. A: 20%.⁷
- 81.** *Diisopropylphenylcarbinol* $C_6H_5COH[CH(CH_3)_2]_2$.
Diisopropylketon, C_6H_5MgBr , Ä.⁸
- 82.** *Methylisoamylphenylcarbinol* $C_6H_5C(CH_3)OHCH_2CH_2CH(CH_3)_2$.
50 g Acetophenon + 38,5 g Mg, 165 g Isoamyljodid, 300 ccm Bzl, Na. A: 7%.⁹
- 83.** *o*-(Dipropylcarbin)phenol $(CH_3CH_2CH_2)_2CHC_6H_4OH$.
10 g Butyron, 40 g Phenol, 30 g HCl 1,19 48 Stn. 100°. ¹⁰
- 83a.** *Dipropylphenylcarbinol* $C_6H_5COH(CH_2CH_2CH_3)_2$.
Benzoylchlorid oder Benzoesäureanhydrid, PropylMgBr, Ä.¹¹
- 84.** *Propylisopropylphenylcarbinol* $C_6H_5COH(CH_2CH_2CH_3)CH(CH_3)_2$.
Isobutyrylbenzol, PropylMgJ, Ä.¹²
- 85.** *Dipropyl-m-kresol* $(CH_3CH_2CH_2)_2C_6H_2(CH_3)OH$.
m-Kresol, Propylalkohol, $MgCl_2$ Rohr.¹³
- 86.** *Diisopropyl-m-kresol* $[(CH_3)_2CH]_2C_6H_2(CH_3)OH$.
m-Kresol, Isopropylalkohol, $MgCl_2$ Rohr 10 Stn. 180—200°. ¹³
- 87.** *Dipropylbenzylcarbinol* $C_6H_5CH_2COH(CH_2CH_2CH_3)_2$.
Butyron, BenzylMgCl, Ä. A: mäßig.⁵
- 88.** *Diisopropylbenzylcarbinol* $C_6H_5CH_2COH[CH(CH_3)_2]_2$.
Diisopropylketon, BenzylMgCl, Ä.⁸

¹ COLACICCHI: Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (5), **19 II**, 601 (1910).

² BRAUN, DEUTSCH, SCHMATLOCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1258 (1912).

³ DAVIES, KIPPING: Journ. chem. Soc. London **99**, 298 (1911).

⁴ BRAUN, KIRSCHBAUM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1730 (1919).

⁵ AMOUROUX, MURAT: Compt. rend. Acad. Sciences **154**, 993 (1912).

⁶ LUCAS: Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 1773 (1911).

⁷ RAMART-LUCAS: Compt. rend. Acad. Sciences **154**, 710 (1912).

⁸ MURAT, AMOUROUX: Bull. Soc. chim. France (4), **15**, 160 (1914).

⁹ SCHORIGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2716 (1908).

¹⁰ DIANIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **1891 I**, 488.

¹¹ GILMAN, FOTHERHILL, PARKER: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 748 (1929).

¹² Siehe Note 11 auf S. 595. ¹³ MAZZARA: Gazz. chim. Ital. **12**, 508 (1882).

89. *β-Oxy-γ-Methyl-γ-ethyl-β-phenylpentan* $C_6H_5C(CH_3)OHC(C_2H_5)_2CH_3$.
ω-Methyl-ω-ω-diaethylacetophenon, CH_3MgJ , Ä.¹
90. *4-sec.-Octylphenol* $CH_3[CH_2]_5CH(CH_3)C_6H_4OH$.
 10 g Methylhexylketon, 40 g Phenol, 30 g HCl 1,2 2 T 100°.²
91. *Tetraethylphenol* $(C_2H_5)_4C_6HOH$.
 100 g Phenol, 180 g Diaethylaether, 550 g $AlCl_3$ 145°.³
92. *5-Methyl-2-isopropyl-4-tert.-amylphenol* $CH_3CH_2C(CH_3)_2C_6H_2(CH_3)OHCH \cdot (CH_3)_2$.
 Thymol, Amylen + 1 Vol. H_2SO_4 , 9 Vol. Eg 4 T stehen. A: üb. 50%.⁴
93. *β-Oxy-γ-γ-diaethyl-β-phenylpentan* $C_6H_5C(CH_3)OHC(CH_3)_3$.
ω-ω-ω-Triaethylacetophenon, CH_3MgJ , Ä.⁵
94. *2.4.6-Triisopropylphenol* $[(CH_3)_2CH]_3C_6H_2OH$.
 1. Phenol, üb. Isopropylalkohol, konz. $HClO_4$.⁶
 2. BF_3 in Isopropylphenylaether leiten.⁷
95. *Diisoamylphenylcarbinol* $C_6H_5COH[CH_2CH_2CH(CH_3)_2]_2$.
 1. 100 g Isoamylbromid, 50 g Benzoessäureester, 400 ccm Ä, 30 g Na 14 Stn. stehen. A: 8%.⁸
 2. IsoamylMgBr, Ä + Benzoessäureester, Ä.⁸
96. *Methylphenylnonylcarbinol*.
 5,3 g Mg(+ J), 34,5 g C_6H_5Br , Ä + 34 g Methylnonylketon.
 Analog *Methylbenzylnonylcarbinol*. A: 50%.⁹
97. *18-Phenylpentatriacantanol*.
 Stearon, viel C_6H_5MgBr , Ä.¹⁰

III. Phenyllolefinalkohole.

Methode von GRIGNARD.

Mit ungesättigten¹¹ Aldehyden oder Ketonen.¹² Oder mit ungesättigten *Magnesyilverbindungen* und Aldehyden:

α-Phenylallylalkohol: Acrolein, C_6H_5MgBr , Ä (10).

Methylstyrylcarbinol: Zimtaldehyd, CH_3MgBr , Ä. Oder aus $C_6H_5CH:CH \cdot MgBr$, Ä, Acetaldehyd. *I²-Bromderivat*: *α-Bromzimtaldehyd*, CH_3MgBr , Ä (17).

Aethylstyrylcarbinol: Zimtaldehyd, C_2H_5MgBr , Ä (27).

Dimethylstyrylcarbinol: Benzalaceton, CH_3MgBr , Ä (31).

Methylaethylstyrylcarbinol: Benzalaceton, C_2H_5MgBr , Ä (37).

¹ RAMART-LUCAS: Ann. Chim. (8), **30**, 372 (1918).

² DIANIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **23**, 543 (1891).

³ JANNASCH, RATHJEW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2393 (1899).

⁴ KOENIGS, CARL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 3892 (1891).

⁵ RAMART-LUCAS: Ann. Chim. (8), **30**, 376 (1913). ⁶ D. R. P. 538376 (1931).

⁷ SOWA, HINTON, NIEUWLAND: Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3402 (1933).

⁸ SCHORIGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3115 (1907).

⁹ THOMS, AMBRUS: Arch. Pharmaz. **263**, 266 (1925).

¹⁰ STAUDINGER, KEEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 377 (1933).

¹¹ *Allyl-p-tolylcarbinol* entsteht aus p-Bromtoluol, Mg, Ä mit Propionaldehyd. LEWINA: Russ. Journ. allg. Chem. **7**, 684 (1937).

¹² Siehe auch BURTON, INGOLD: Journ. chem. Soc. London 1928, 904.

δ -Oxy- β . δ -dimethyl- ε -phenyl- β -amylen: Mesityloxyd, BenzylMgCl, Ä (47).
 β -Phenylmethylheptenol: Methylheptenon, PhenylMgCl, Ä (37 a).
 β -Benzylmethylheptenol: Methylheptenon, BenzylMgCl, Ä (37 b).

Aether. β -Oxystyrol, Aethylaether: Aethoxyacetal, C₆H₅MgBr(J), Ä (4).
 β -Oxy- α -o-tolylaethylen, Aethylaether: Aethoxyacetal, o-TolylMgJ, Ä (13).

Mit ungesättigten Halogenalkylen u. dgl.:

Allylphenylcarbinol: Benzaldehyd, AllylMgBr, Ä (18).
 γ -Butenylphenylcarbinol: Benzaldehyd, Tribrombutan, Mg, Ä¹ (28).
Methylallylphenylcarbinol: Acetophenon, AllylMgCl(Br, J), Ä (29).
Methylallyl-p-tolylcarbinol: Methyl-p-tolylketon, AllylMgBr, Ä (38).
Aethylallyl-p-tolylcarbinol: Aethyl-p-tolylketon, AllylMgBr, Ä (44).
Methylallyl(3.4-dimethylphenyl)carbinol: 3.4-Dimethylacetophenon, Allyl-MgBr, Ä (49).
Methylallyl(2.5-dimethylphenyl)carbinol: 2.5-Dimethylacetophenon, AllylMg-Br, Ä (50).
Methylallyl(2.4-dimethylphenyl)carbinol: 2.4-Dimethylacetophenon, AllylMg-Br, Ä (51).
Propylallyl-p-tolylcarbinol: Propyl-p-tolylketon, AllylMgBr, Ä (57).
Isopropylallyl-p-tolylcarbinol: Isopropyl-p-tolylketon, AllylMgBr, Ä (58).
Allyl-p-cumylcarbinol: Cuminol, AllylMgBr, Ä (45).
Phenylisocrotylcarbinol: Benzaldehyd, IsocrotylMgBr, Ä (24 a).

Mit Estern ungesättigter Säuren:

Dimethylstyrylcarbinol: Zimtsäuremethylester, CH₃MgJ, Ä (31).

Synthesen mit Allylzinkhalogeniden.

Allylphenylcarbinol: Benzaldehyd, AllylZnJ (18).
Methylallylphenylcarbinol: Acetophenon, AllylZnJ (29).
Aethylallylphenylcarbinol: Aethylphenylketon, AllylZnJ² (39).

Weitere Synthesen.³

Methylstyrylcarbinol, 1⁴.1⁴.1⁴-Trichlorderivat: Zimtaldehyd, CHCl₃, CaO, KOH (17).

Alkohole mit zwei Doppelbindungen.

Methode von GRIGNARD.

ε -Oxy- ε -aethyl- α -phenyl- α . γ -heptadien: Cinnamalessigsäuremethylester, C₂H₅MgBr, Ä (87).

α -Phenylgeraniol: Citral, C₆H₅MgCl(Br, J), Ä (88).

δ -Oxy- β . ζ -dimethyl- δ -benzyl- β . ε -heptadien: Phoron, BenzylMgBr, Ä (89).

¹ Bei den höhermolekularen, aliphatischen Dihalogenverbindungen tritt Abspaltung der Halogene ein, wenn diese an benachbarte C-Atome gebunden sind. BRAUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 1039, 3703 (1911); 52, 1713 (1919).

² Unter Zusatz von Zink-Natrium.

³ Für die Darstellung hydroxyhaltiger ω -Nitrostyrole empfiehlt sich die Kondensation aromatischer Oxyaldehyde mit Nitromethan und organischen Basen. MARKAROW: Journ. prakt. Chem. (2), 141, 77 (1934).

Alkohole mit dreifacher Bindung.

Methode von GRIGNARD.

γ-Phenylpropargylalkohol: Phenylacetylen, Formaldehyd, C_2H_5MgBr , Ä (64).
γ-Oxy-α-phenyl-α-butin: PhenylacetylenMgBr, Ä, Acetaldehyd. Phenylpropionaldehyd, CH_3MgJ , Ä. *δ.δ.δ-Trichlorderivat*: PhenylacetylenMgBr, Ä, Chloral (65).

γ-Oxy-α-phenyl-α-pentin: Phenylpropionaldehyd, C_2H_5MgBr , Ä (68).
α-Oxy-α-phenyl-β-pentin: Benzaldehyd, Butin-1-ylMgBr, Ä (72).
γ-Oxy-γ-methyl-α-phenyl-α-butin: PhenylacetylenMgBr, Ä, Aceton (73).
γ-Oxy-α-phenyl-α-hexin: Phenylpropionaldehyd, PropylMgJ, Ä. *δ.δ.ε-Trichlorderivat*: PhenylacetylenMgBr, Ä, *α.α.β-Trichlorbutyraldehyd* (74).
γ-Oxy-γ-methyl-α-phenylpentin: Phenylpropionylacetylen, CH_3MgJ , Ä (75).
γ-Oxy-ε-methyl-α-phenyl-α-hexin: Phenylpropionaldehyd, IsobutylMgJ, Ä (80).
γ-Oxy-γ-aethyl-α-phenyl-α-hexin: Phenylbutyrylacetylen, C_2H_5MgBr , Ä (83).
Dimethylphenylaethinylcarbinol: PhenylaethinylMgBr, Ä, Aceton (65 a).
Phenyl-3-butinol-3: AcetylenMgBr, Ä, Acetophenon (66 a).
Phenyl-10-dimethyl-2.6-decen-1-in-9-ol-8: PhenylacetylenMgBr, Ä, Citronellal.¹

Aether. *γ-Phenylpropargylalkohol*, *Methylaether*: PhenylacetylenMgBr, Ä, Chlor(Brom)methylaether (64).

Aus Phenylacetylenatrium^{2,3} mit Aldehyden oder Ketonen.

γ-Phenylpropargylalkohol: Phenylacetylen-Na, Trioxymethylen (64).
γ-Oxy-α-phenyl-α-butin: Phenylacetylen-Na, Acetaldehyd. *δ.δ.δ-Trichlorderivat*: Phenylacetylen-Na, Chloral (65).
Phenylmethylaethinylcarbinol: Acetophenon, Acetylen-Na (66 a).
γ-Oxy-γ-methyl-α-phenyl-α-butin: Phenylacetylen, KOH, Aceton (73).
γ-Oxy-γ-methyl-α-phenylpentin: Phenylacetylen, KOH, Methylaethylketon (75).
α-Oxy-α-phenyl-β-heptin: Butylacetylen-Na, Benzaldehyd (79).
γ-Oxy-γ.δ-dimethyl-α-phenyl-α-pentin: Methylisopropylketon, Phenylacetylen, KOH (81).
α-Oxy-α-phenyl-β-octin: Benzaldehyd, Amylacetylen-Na (82).
γ-Oxy-γ.δ.δ-trimethyl-α-phenyl-α-pentin: Pinakolin, Phenylacetylen, KOH (85).
Phenylacetylendipropylcarbinol: Phenylacetylen, Na-Butyron (82 a).

IV. Phenole.

Synthesen durch Ringbildung.

Phenol: Glycerin mit $CaCl_2$, $KHSO_4$ oder K_2SO_4 erhitzen (1).
Sym. m-Xylenol: Acetylaceton, Aceton über CaO bei 400° oder Dehydracetsäure 235° . 4-Methylhepten-3-dion-2.6, NaOH (6).

Einführung von Seitenketten.

Mit Alkoholen⁴ und Chlorzink, Al_2O_3 , $FeCl_3$, $MgCl_2$ oder primären Alkalisulfaten oder $HClO_4$:

¹ RUPE, RINDERKNECHT: Liebigs Ann. 442, 61 (1925).

² Oder Phenylacetylen, KOH.

³ Oder Acetylen-Na bzw. Alphyllacetylen-Na und einer entsprechenden aromatischen Komponente.

⁴ Oder Alkylchlorid.

Mit Methylalkohol entsteht nur Anisol, wenn man nicht unter hohem Druck auf 400° erhitzt.¹ Auch sonst entstehen nebenher die Aether.

o-Kresol: Phenol, Methanol, Al₂O₃ 440° (1 a).

o-Aethylphenol: Phenol, Alkohol, HClO₄ (2 a).

p-Aethylphenol: Phenol, ZnCl₂ oder HClO₄, Alkohol. Mit ZnCl₂ auch der Aethylaether (3).

p-tert.-Butylphenol: Phenol, Isobutylalkohol, ZnCl₂. Oder mit tert. Butylchlorid, FeCl₃ (38).

Isopropyl-m-Kresol: m-Kresol, Isopropylalkohol, MgCl₂ (40).

p-tert. Amylphenol: Phenol, tert. Amylalkohol, ZnCl₂. Oder mit tert. Amylchlorid, FeCl₃ (53).

Dipropyl-m-Kresol: m-Kresol, Propylalkohol, MgCl₂ (85).

Düisopropyl-m-Kresol: m-Kresol, Isopropylalkohol, MgCl₂ (86).

2.4.6-Trisopropylphenol: Phenol, üb. Isopropylalkohol, HClO₄ (94).

2-Methyl-4-tert.-butylphenol: *o*-Kresol, tert. Butylchlorid, ZnCl₂ (61).

p-Hexyl- und *p*-tert.-Hephylphenol: Je ein Mol Alkohol und Phenol bei 150° + 1,5 Mol ZnCl₂, 2—10 Stn. Rückflußkühler 180°.²

Mit *Orthophosphorsäure*:

Zur Alkylierung können Alkohole, sekundäre und tertiäre Alkylhalogenide verwendet werden. Parasubstitution verhindert nicht die Reaktion. So kann *p*-Kresol leicht butyliert werden, was mit H₂SO₄ nicht gelingt.

m-Kresol wird mit H₃PO₃ bei 50—60° mit sehr guter Ausbeute in *o*-butyliert.

o-Kresol wird in *p*- und *o*-benzyliert, der einzige Fall, wo mehr *p*- als *o*-Derivat entsteht.³

Mit *tert. Alkoholen* und *Schwefelsäure*:

p-tert.-Butylphenol: Phenol, tert. Butylalkohol, H₂SO₄ (38).

Mit *Alkylenen* und *Schwefelsäure* oder *p*-Toluolsulfosäure:

Die Schwefelsäure wird in Eisessig gelöst (1 Vol. H₂SO₄, 9 Vol. Eg).

p-tert.-Amylphenol: Phenol, Amylen, Eg-H₂SO₄. Phenol, Trimethylaethylen, *p*-Toluolsulfosäure (53).

5-Methyl-2-isopropyl-4-tert.-amylphenol: Thymol, Amylen Eg-H₂SO₄ (92).

Mit *Chlorameisensäureester* und *Eisenchlorid*:

p-Aethylphenol: Phenol, Chlorameisensäureester, FeCl₃ (3).

p-tert.-Amylphenol: Phenol, Chlorameisensäureester, FeCl₃ (58).

Mit *Aluminiumchlorid*:

o-Butylphenol: Butylphenylaether, AlCl₃ (23).⁴

p-Butylphenol: ebenso (24).⁴

¹ BERT: Bull. Soc. chim. France (4), **37**, 1576 (1925).

² MC GREAL, NIEDERL: Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 2625 (1935).

³ TSCHITSCHIBABIN: Bull. Soc. chim. France (5), **2**, 497 (1935).

⁴ Diese interessante Umlagerung, die eine gewisse Ähnlichkeit mit der FRIESSchen Verschiebung hat, führt Iso- und tert. Butylphenylaether in *p*-tert.-Butylphenol über. Der tert. Butylphenylaether wird vollständig umgelagert beim mehrstündigen Kochen ohne Katalysator. SMITH: Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3718 (1933). Ebenso wird Diisobutylphenylaether beim Kochen umgelagert, sek. Amylphenyl- und Kresylaether bei der Destillation. NATELSON: Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 1585 (1934). — Für die Umlagerung von Phenolaethern werden Silicomolybdän-, Phosphorwolfram-, Phosphormolybdän- und Silicowolframsäure als Katalysatoren empfohlen. E. P. 458 236 (1937).

p-tert.-Butylphenol: Isobutylphenylaether, AlCl₃ (38).¹

3.5-Diaethylphenol: Phenol, Aether, AlCl₃ (41).

Tetraaethylphenol: ebenso (91).

Thymol: m-Kresol, AlCl₃, Dichloraethylen, Isopropylchlorid (14 c).

Aliphatische tertiäre Alkohole (0,25 Mol) kondensieren sich mit Phenolen (0,25 Mol) und AlCl₃ (0,125 Mol) zu tertiären Alkylphenolen. A: 45—60%.² Mit sekundären und primären Alkoholen gelingt ebenfalls Alkylierung, A: 70%, wenn man auf je 1 Mol Phenol und Alkohol 2 Mol AlCl₃ anwendet und bei höherer Temperatur arbeitet. Die Alkylgruppen treten in o- und p-Stellung. Methylalkohol reagiert nicht. Isobutyl- und Isoamylalkohol führen zu tert. Butyl- und tert. Amylphenolen.³

Mit Ketonen und Salzsäure:

o-(Dipropylcarbin)phenol: Phenol, Butyron, HCl (83).

4-sek.-Octylphenol: Phenol, Methylhexylketon, HCl (90).

Mit Borfluorid:⁴

3 Gew.-% BF₃ werden in den Phenolaether eingeleitet, geschüttelt, auf 85° erhitzt, 5 Min. geschüttelt, 12 Stn. stehen gelassen.

o-Isopropylphenol: Isopropylphenylaether oder Isopropylsalicylat, BF₃ (10). Daneben *p*-Isopropylphenol (10).

2-Methyl-4-isopropylphenol: Isopropyl-*o*-tolylaether, BF₃ (14 a).

4-Methyl-2-isopropylphenol: Isopropyl-*p*-tolylaether, BF₃ (14 b).

2.4-Diisopropylphenol: ebenso (74).

2.4.6-Triisopropylphenol: ebenso (94).

Methode von GRIGNARD.

Aus Chinonen:

Pseudocumenol: *p*-Xylochinon, CH₃MgBr, Ä (20).

2.3.4.5-Tetramethylphenol: ebenso (43).

Aether. *m*-Aethylphenol, Methylaether: 3-Methoxybenzylbromid, CH₃MgBr, Ä (2b).

p-Aethylphenol, Methylaether: 4-Methoxybenzylbromid, CH₃MgBr, Ä (3).

o-Propylphenol, Methylaether: 2-Methoxybenzylbromid, C₂H₅MgCl, Ä (9).

p-Butylphenol, Methylaether: 4-Methoxybenzylbromid, PropylMgBr, Ä (24).

4-Isobutylphenol, Methylaether: Anisylbromid, IsopropylMgCl(Br), Ä (31).

4-Oxy-1-(β-β-dimethylpropyl)benzol, Methylaether: 4-Methoxybenzylbromid, ButylMgCl, Ä (57).

4-Oxy-1-isohexylbenzol, Methylaether: 4-Methoxybenzylbromid, IsoamylMgBr, Ä (64).

γ-(4-Oxybenzyl)pentan, Methylaether: 4-Methoxybenzylbromid, PropylMgBr, Ä (65).

Weitere Synthesen.⁷

p-Aethylphenol: Phenolaethylaether bei 320° unter Druck über Silicagel oder Fullererde (3).^{5, 6}

¹ Siehe Note 4 auf S. 600.

² HUSTON, HSIEH: Journ. Amer. chem. Soc. 58, 439 (1936).

³ ZUKOWANIK, NASAROWA: Russ. Journ. allg. Chem. 7, 623 (1937).

⁴ SOWA, HINTON, NIEUWLAND: Journ. Amer. chem. Soc. 54, 2020 (1932). — Siehe auch unter (10).

⁵ Analog Thymol, 4-Cyclohexyl-1-oxybenzol. F. P. 657 293 (1929).

⁶ Siehe S. 600. ⁷ Siehe auch A. P. 2091 483 (1937); 2091 183 (1937); 2091 565 (1937).

o-Propylphenol: Phenol, Allyljodid, Zn, Al (9).

o-Isopropylphenol: Phenolisopropylaether, Eg-H₂SO₄ (10).

p-tert.-Butylphenol, Methylaether: Anisolisobutylbromid,¹ AlCl₃ (38).

4-Methoxy-3-nitrobenzylchlorid: HCl 4 Stn. in 1 Mol *o*-Nitroanisol, 1 Mol Trioxymethylen, 0,06 Mol ZnCl₂, Bzl einleiten bei 20°, 5—6 Stn. 85°.²

2-Methoxy-5-methylbenzylchlorid: 244 g *p*-Kresolmethylaether, 150 g 40proz. Formalin, 60 g ZnCl₂ 25° schnell mit HCl sättigen. A: 295 g.³

V. Ungesättigte Phenole.

CLAISEN'sche Umlagerung.⁴

Beim Kochen der Phenylallylaether tritt Umlagerung zu Allylphenolen ein. Diese Reaktion findet auch zum Teil schon bei niedrigeren Temperaturen statt, namentlich beim Arbeiten in nichtdissoziierenden Lösungsmitteln (Diaethylanilin).^{5, 4}

Die Allylgruppen treten zunächst in *o*-Stellung ein. Nur wenn beide *o*-Stellungen besetzt sind, findet Substitution in *p*-Stellung statt.⁶

Mehr als drei Allylgruppen lassen sich nicht einführen.

Die Reaktion erfolgt so, daß aus dem Phenolaether C₆H₅OCH(Alk)CH:CHCH₃ ein Phenol HOC₆H₄CH(CH₃)CH:CH(Alk) resultiert, indem unter Verschiebung der Doppelbindung das endständige γ -C-Atom an den Kern tritt. Bei Phenyl-*A*³-butenylaether und Phenylvinylaether findet keine Wanderung der ungesättigten Gruppe statt.⁷ — Man kocht im CO₂-Strom. Als Lösungsmittel kann Diaethylanilin oder Petroleum dienen.

o-Allylphenol: Allylphenylaether kochen. Analog 5-Chlor(Brom)- und *I*²-Bromderivat (8).

o-Butenylphenylphenol: Butenylphenylaether kochen (15).

2-Methyl-6-allylphenol: Allyl-*o*-tolylaether oder 2-Oxy-3-methylbenzoesäureallylaether 231° (22).

4-Methyl-2-allylphenol: Allyl-*p*-tolylaether kochen. β -Bromderivat: β -Bromallyl-*p*-tolylaether, Diaethylanilin kochen (23).

3-Methyl-2-allylphenol: Allyl-*m*-tolylaether 210—240° (24).

3,5-Dimethyl-2-allylphenol: Allyl(3,5-dimethylphenyl)aether kochen (32).

o-*p*-Dimethyl-*o*-allylphenol: as. *m*-Xylenolallylaether bei 194° (31 a).

Sek. Crotylphenol: Phenolcrotylaether, Diaethylanilin kochen (29 a).

2- β -Pentenylphenol:

C₆H₅OCH(C₆H₅)CH:CH₂, Diaethylanilin in CO₂ 201—225°.⁸

2-(α , γ -Dimethylallyl)phenol:

C₆H₅OCH₂CH:CHC₂H₅ oder C₆H₅OCH(CH₃)CH:CHCH₃, Dimethylanilin in CO₂ 220—235°.⁸

Zweite Methode von CLAISEN.⁹

Beim Kochen von Na-Phenolaten mit Alkylbromid in Benzol oder Toluol entstehen *o*-C-Alkylphenole.

¹ Oder tert. Butylchlorid.

² SCHORIGIN, SHOBLINSKAJA: Russ. Journ. allg. Chem. **6**, 1578 (1936).

³ QUELET, ALLARD, DUCASSE, GERMAIN: Bull. Soc. chim. France (5) **4**, 1092 (1937).

⁴ Zur Theorie der Reaktion siehe CLAISEN, TIETZE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2344 (1926). — FÖLDI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1611 (1928).

⁵ CLAISEN: Liebigs Ann. **442**, 210 (1925).

⁶ CLAISEN, TIETZE: Liebigs Ann. **449**, 81 (1926).

⁷ CLAISEN: Ztschr. angew. Chem. **36**, 478 (1923).

⁸ LAUER, FILBERT: Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 1388 (1936).

⁹ RAMART-LUCAS: Ann. Chim. (8), **30**, 376 (1913).

- o-Allylphenol*: Na-Phenolat, Allylbromid, Benzol kochen. Analog:
o-Allyl-p-kresol: A: 70%. Bei weiterer Alkylierung *o-o-Diallyl-p-kresol*.
 A: gut (8).
o-Cinnamylphenol. A: 60% (57 a).
o-(α,γ -Dimethylallyl)p-Kresol: A: fast quant.¹
o-Benzylguajakol. A: 20%.¹
o-Benzyl- α -naphthol. A: 50%.¹
o-Benzyl- β -naphthol. A: 70%.¹
o-Sorbylphenol Na-Phenolat, Sorbylchlorid kochen (88 a).

Reaktion von NIEDERL, STORCH.²

Isopropenyläther werden in die entsprechenden ungesättigten Phenole verwandelt, wenn man erstere 5 Stn. mit 10proz. $\text{Eg-H}_2\text{SO}_4$ kocht oder das Phenol mit Allylalkohol und $\frac{1}{5}$ Mol Schwefelsäure bei 0° behandelt und dann destilliert. Vinyl- und Isopropenyläther lagern sich vorzugsweise in *o*-Derivate um und nur bei Besetzung einer oder beider *o*-Stellungen oder beim Vorliegen sterischer Behinderungen in *p*-Derivate.

Methode von GRIGNARD.

- Aether. *p-Oxystyrol*, *Methyläther*: Anisaldehyd, CH_3MgJ , Ä (3).
m-Propenylphenol, *Aethyläther*: *m*-Aethoxybenzaldehyd, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (6).
Anethol: Anisaldehyd, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (7).
Anaethol: *p*-Aethoxybenzaldehyd, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (7).
p-Allylphenol, *Methyläther*: Allylbromid, 4-MethoxyphenylMgBr, Ä (9).
o-Isopropenylphenol: Salicylsäuremethylester, CH_3MgJ , Ä (11).
m-Isopropenylphenol, *Methyläther*: *m*-Methoxybenzoesäureester, CH_3MgJ , Ä (14).
p-Isopropenylphenol, *Methyläther*: Anissäureester, CH_3MgJ , Ä. *Aethyläther*: *p*-Aethoxybenzoesäureester, CH_3MgJ , Ä (12).
o-Butenylphenol, *Aethyläther*: *o*-Aethoxybenzaldehyd, PropylMgJ, Ä (15).
p-Butenylphenol, *Methyläther*: Anisaldehyd, PropylMgJ, Ä (16).
 β -(4-Oxyphenyl) β -butylen, *Methyläther*: 4-Methoxyacetophenon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (19).
 α -(2-Oxyphenyl) α -heptylen, *Methyläther*: Oenanthol, AnisylMgJ, Ä (46).
p-Propenylphenol: *p*-Oxybenzaldehyd, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (6).

Nitroderivate.

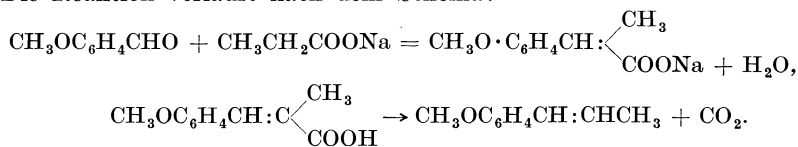
- β -Nitro-*o*-oxystyrol: Salicylaldehyd, Nitromethan, wäss.-alk. KOH (1).
 3- β -Dinitro-*o*-oxystyrol: 3-Nitrosalicylaldehyd, Nitromethan, wäss.-alk. KOH (1).
 β -Nitro-*m*-oxystyrol: *m*-Oxybenzaldehyd, Nitromethan, wäss.-alk. KOH (2).
 β -Nitro-*p*-methoxystyrol: Anisaldehyd, Nitromethan, 50proz. KOH, A oder Methylaminicarbonat (3).
 4-Nitroanethol: Anisaldehyd, Nitroäthan, *Aethylamin* oder *Isoamylamin* (7).
 3(5)-Nitro-*o*-allylphenol: Allyl[2(4)-nitrophenyl]äther erhitzen (8).

¹ CLAISEN, TIETZE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 275 (1925); 59, 2344 (1926). — Chem. Ztrbl. 1931 II, 225.

² NIEDERL, STORCH: Journ. Amer. chem. Soc. 55, 284 (1933).

Methode von PERKIN.

Die Reaktion verläuft nach dem Schema:



o-Propenylphenol, Aethylaether: *o*-Aethoxybenzaldehyd, Propionsäureanhydrid, Na-Propionat (5).

m-Propenylphenol, Aethylaether: *m*-Aethoxybenzaldehyd, Propionsäureanhydrid, Na-Propionat (6).

Anethol: Anisaldehyd, Propionsäureanhydrid, Na-Propionat (7).

p-Butenylphenol, Methylaether: Anisaldehyd, Buttersäureanhydrid, Na-Butyrat (16).

β -Methyl- α -(2-oxyphenyl)- α -propylen: Salicylaldehyd, Isobuttersäureanhydrid, Na-Isobutytrat (20).

β -Methyl- α -(4-oxyphenyl)- α -propylen: *p*-Oxybenzaldehyd, Isobuttersäureanhydrid, Na-Isobutytrat. Methylaether: analog mit Anisaldehyd (21).

γ -Methyl- α -(4-oxyphenyl)- α -butylen, Methylaether: Anisaldehyd, Isovaleriansäureanhydrid, Na-Isovalerianat (30).

p-Isopentenylanisol: Anisaldehyd, Isovaleriansäureanhydrid, Na-Isovalerianat 275° (28 a).

Oxyhydrindene.

1-Oxy-1-methylhydrinden: α -Hydrindon, CH_3MgJ , Ä (25).

2-Oxy-2-methylhydrinden: β -Hydrindon, CH_3MgJ , Ä (26).

1-Oxy-1-aethylhydrinden: α -Hydrindon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (35).

1-Oxy-1.2-dimethylhydrinden: 2-Methylhydrindon-1, CH_3MgJ , Ä (36).

Oxyindene.

3-Oxy-3-methylinden, 1.2-Dibromderivat: Dibromindon, CH_3MgJ , Ä (66). Analog 1-Brom-2-Jodderivat (66).

Benzofulvanol: Indenyl-3-MgBr, Ä, Trioxymethylen (67).

3-Oxy-3-aethylinden, 1.2-Dibromderivat: Dibromindon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (69).

3-(α -Oxyaethyl)inden: Acetaldehyd, Indenyl-3-MgBr, Ä (70).

3-Oxy-2.3-dimethylinden: Methylinden-1-on-3, CH_3MgJ , Ä (71).

3-(α -Oxypropyl)inden: Propionaldehyd, Indenyl-3-MgBr, Ä (76).

1-(α -Oxyisopropyl)inden: 3-(α -Oxypropyl)inden mit methylalk. KOH, oder mit HCl umlagern (77).

3-(α -Oxyisopropyl)inden: Aceton, Indenyl-3-MgBr, Ä (78).

3-(α -Oxyaethylpropyl)inden: Diaethylketon, Indenyl-3-MgBr, Ä (84).

1-(α -Oxyisopropyl)-3-isopropylideninden: Inden, Aceton, methylalk. KOH (104).

VI. Verbindungen, die einen Benzolring und Cycloparaffinringe enthalten.

Methode von GRIGNARD.

Alkohole.

Methylcyclopropylphenylcarbinol: Cyclopropylphenylketon, CH_3MgJ , Ä (33).

1.2.2.3-Tetramethylcyclopentanbenzylcarbinol: BenzylMgCl, Ä, Tetramethylcyclopentanaldehyd (41 a).

- 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthol-1*: α -Ketotetralin, CH_3MgJ , Ä (34).
1-Oxy-1.2-dimethyltetralin: 1-Oxy-2-methyltetralin, CH_3MgJ , Ä (43).
1-(α -Oxyisopropyl)tetralin: Tetrahydronaphthoesäureester, CH_3MgJ , Ä (56).
1-Phenylcyclohexanol-1: Cyclohexanon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (40).
o-Phenylcyclohexanol: Cyclohexenoxyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (41).
1-Benzylcyclohexanol-1: Cyclohexanon, BenzylMgCl , Ä (48).
1-Methyl-3-phenylcyclohexanol-3: 1-Methylcyclohexanon-3, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (52).
1-Methyl-4-phenylcyclohexanol-4: 1-Methylcyclohexanon-4, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (53).
Cyclohexylphenylcarbinol: Benzaldehyd, CyclohexylMgCl , Ä. Oder Cyclohexylbenzyläther, Na (54).
1-p-Tolylcyclohexanol-1: Cyclohexanon, p-TolylMgBr, Ä (55).
Benzylcyclohexylcarbinol: Phenylacetaldehyd, CyclohexylMgCl , Ä (55 a).

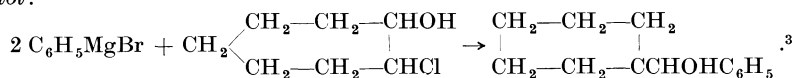
Methylcyclohexylphenylcarbinol: Acetophenon, CyclohexylMgCl , Ä (59).
1-Methyl-4-benzylcyclohexanol-3: 1-Methylcyclohexanon-3, Benzylalkohol oder Methylcyclohexanol, Toluol mit Na (60).
1-Methyl-4-benzylcyclohexanol-4: 1-Methylcyclohexanon-4, BenzylMgCl , Ä (61).
1-Methyl-4-isopropyl-3-phenylcyclohexanol-3: Menthon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä oder p-Menthanon-3, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (63).

- 1.3-Dimethyl-5-phenylcyclohexen-3-ol-5*: 1.3-Dimethylcyclohexen-3-on-5, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (86).
1.2-Dimethyl-5-isopropenyl-3-benzylcyclohexanol: 1-Methyl-4-isopropenyl-2-benzylcyclohexanon-6, CH_3MgJ , Ä (93).
1-Methyl-2-propyl-4-isopropenyl-6-benzylcyclohexanol-2: 1-Methyl-4-isopropenyl-2-benzylcyclohexanon-6, PropylMgBr , Ä (95).

Phenole.

Menthylphenol: Menthylphenyläther, HCl. Oder Phenol, sek. Menthylchlorid,¹ oder p-Menthen-3, sek. Menthylchlorid kochen (62).

Bei cyclischen Halogenhydrinen kann *Ringverengerung* eintreten.²
 So entsteht aus o-Chlorcycloheptanol mit 2 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä *Phenylcyclohexylcarbinol*:



Zwischenprodukt ist Cyclohexanaldehyd.⁴

Verbindungen mit Brückenbindung.

- 2-Phenylborneol*: Campher, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (90).
Tert. Butylfenchol: Fenchon, BenzylMgCl , Ä (91).
Tert. Benzylborneol: Campher, BenzylMgCl , Ä (92).

Verbindungen mit zwei Cyclohexylringen.

- Dicyclohexylphenylcarbinol*: Benzoesäureester, CyclohexylMgBr , Ä (94).
1-o-Bicyclohexyl-2-phenol: o-Cyclohexylcyclohexanol, Phenol, P_2O_5 (94 a).

¹ Oder tert. Menthylchlorid.

² GODCHOT, BEDOS: Compt. rend. Acad. Sciences 178, 1184 (1924).

³ GODCHOT, CANQUIL: Compt. rend. Acad. Sciences 186, 955 (1928).

⁴ BEDOS: Compt. rend. Acad. Sciences 189, 255 (1929).

Verbindungen mit zwei Doppelbindungen.

1.1-Dimethyl-4-benzylcyclohexadien-2.5-ol-4, *1-Dichlorderivat*: 1-Methyl-1-Dichlormethylcyclohexadien-2.5-on-4, BenzylMgCl, Ä (103).

Phenylcarveol: Carvon, C₆H₅MgBr, Ä (105).

Verbindungen mit dreifacher Bindung.

(1-Oxy-3-methyl-6-isopropylcyclohexyl)phenylacetylen: Menthon, Phenylacetylen, KOH (107).

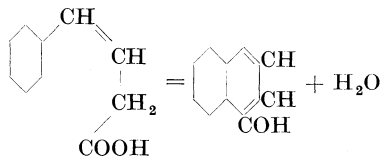
VII. Phenole mit drei Doppelbindungen.

2.4.6-Triallylphenol: 2-Allyloxydiallylbenzol, Diaethylanilin kochen (102).

VIII. Naphthole.

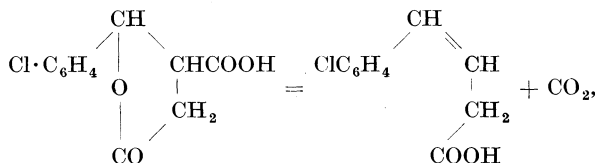
Synthesen unter Ringschluß. Reaktion von FITTIG, ERDMANN.¹

α-Naphthol: entsteht in sehr glatt verlaufender Reaktion nach der Gleichung:



beim kurzen Kochen von Phenylisocrotonsäure (*β*-Benzylidenpropionsäure) (96).

5- und 7-Chlor-α-naphthol: werden gewonnen, wenn o- bzw. p-Chlorphenylparaconsäuren trocken destilliert werden. Dabei entstehen zunächst Chlorbenzylidenpropionsäuren:



die dann nach dem oben angegebenen Schema unter Ringschluß reagieren.²

Analog entsteht aus der m-Chlorphenylparaconsäure *6-Chlor-α-naphthol*.³

o-p-Dichlorphenylparaconsäure liefert *5.7-Dichlor-α-naphthol*.⁴

2-Methyl-α-naphthol: aus *α*-Methylphenylparaconsäure (96 a).

3-Methyl-α-naphthol: *β*-Methylphenylparaconsäure trocken dest. (96 b).

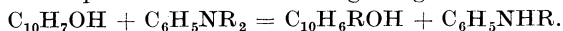
1-Methyl-β-naphthol: entsteht aus *β*-Naphthol und Formalin. Oder mit Dimethylanilin, Spur Na-Naphtholat⁵ 300°. Analog *1-Aethyl-β-naphthol* (97).

¹ FITTIG, ERDMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**, 43 (1883). — Liebigs Ann. **227**, 242 (1885). ² ERDMANN, KIRCHHOFF: Liebigs Ann. **247**, 366 (1888).

³ ARMSTRONG, WYNNE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24** R, 655 (1891). — ERDMANN: Liebigs Ann. **275**, 255 (1893).

⁴ ERDMANN, SCHWECHTEN: Liebigs Ann. **275**, 283 (1893).

⁵ Eine Spur Na-Naphtholat oder NaOH begünstigt die Reaktion



Man füllt das Rohr mit CO₂.

Alkohole der Naphthalinreihe.

Methode von GRIGNARD.

- α-Naphthylcarbinol*: α -NaphthylMgBr, Ä, Formaldehydgas (98).¹
Methyl- α -naphthylcarbinol: α -NaphthylMgBr, Ä, Acetaldehyd. *β-Chlor- α -aethylaether*: α -NaphthylMgBr, Ä, α,β -Dichlordiaethylaether (99).
β-(Naphthyl-1-)aethylalkohol: α -NaphthylMgBr, Ä, Glykolchlorhydrin (100).
Dimethyl- α -naphthylcarbinol: Methyl- α -naphthylketon oder α -Naphthoesäureester, CH_3MgJ , Ä. Oder α -NaphthylMgBr, Ä, Aceton (101).
Hexyl-naphthyl-1-carbinol: α -NaphthylMgBr, Ä, Oenanthol (106).
1(2)-Methyl-4-oxymethylnaphthalin: 1(2)-Methyl-4-naphthalylMgBr, Ä, Formaldehyd (100 a).

1.4-Methylnaphthol-2-methylaether: 3-Methoxy-4-oxo-1-methylen-1.4-dihydronaphthalin, Na-Amalgam (108).

4(1)-Cyclohexyl-1(2)-naphthol: Naphthol, ZnCl_2 , Cyclohexanol 170°. Daneben *2(6)-Cyclohexyl-1(2)-naphthol* (109).

Beschreibung der Synthesen.

1. *o-Oxystyrol* $\text{CH}_2:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

β-Nitroderivat: Salicylaldehyd, Nitromethan, wäss.-alk. KOH 0°.²

3-β-Dinitroderivat: 3-Nitrosalicylaldehyd, Nitromethan, wäss.-alk. KOH 0°.²

2. *m-Oxystyrol* $\text{CH}_2:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

β-Nitroderivat: m-Oxybenzaldehyd, Nitromethan, wäss.-alk. KOH 0°.²

3. *p-Oxystyrol* $\text{CH}_2:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

Methylaether: 70 g Anisaldehyd, 100 ccm Ä auf 15 g Mg, 100 g CH_3J , 200 ccm Ä bei -3°. A: sehr gut.³

β-Nitromethylaether: 45 g Anisaldehyd, 21 g Nitromethan, 70 g A + 45 g 50proz. KOH, 60 ccm A bei 0—5°. A: 40 g.⁴
 Oder mit kohleensaurem Methylamin.⁵

4. *β-Oxystyrol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHOH}$.

Aethylaether: Aethoxyacetal, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ (J), Ä 100—200°. A: 40%.⁶

5. *o-Propenylphenol* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

Aethylaether: 15 g o-Aethoxybenzaldehyd, 22 g Propionsäureanhydrid, 7,5 g Na-Propionat Rohr 7 Stn. 150°.⁷

6. *m-Propenylphenol* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

Aethylaether: 1. 26 g m-Aethoxybenzaldehyd, 12,5 g Na-Propionat, 36 g Propionsäureanhydrid, 7 Stn. Rohr 150°. A: 4 g.⁷

2. m-Aethoxybenzaldehyd + 1½ Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: gering.⁷

7. *p-Propenylphenol* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

p-Oxybenzaldehyd, 3 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä mehrere Stunden Wb. A: 25%.⁸

¹ Besser als Trioxymethylen.

² REMFRY: Journ. chem. Soc. London 99, 286 (1911).

³ MANNICH, JACOBSON: Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 195 (1910).

⁴ ROSENMUND: Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 4779 (1909).

⁵ KNOEVENAGEL, WALTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 4505 (1904).

⁶ SPÄTH: Monatsh. Chem. 36, 6 (1915).

⁷ KLAGES, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 3987 (1904).

⁸ BÉHAL, TIFFENEAU: Bull. Soc. chim. France (4), 3, 303 (1908).

Anethol: 1. 10 g Anisaldehyd, 10 g Propionsäureanhydrid, 10 g Na-Propionat 6 Stn. 200°. ¹

2. Anisaldehyd, 2—3 Mol C₂H₅MgJ, Ä Wb. ²

Anaethol: 60 g p-Aethoxybenzaldehyd, 100 ccm Ä auf 125 g C₂H₅J, Mg, Ä. Mehrere Stunden Wb. A: 32 g. ²

4²-Nitroanaethol: 2 g Anisaldehyd, 1 g Nitroäthan + 2 Tr. Aethylamin oder Isoamylamin 14 T 8—10°. A: 60%. ³

8. *o-Allylphenol* CH₂:CHCH₂C₆H₄OH.

1. Na-Phenolat, Allylbromid, Bzl kochen. 5 Stn. A: 70%.

2. Allylphenyläther 6 Stn. in CO₂-Atm. kochen. A: 97%. ⁴

5-Chlor(Brom)derivat: Allyl[4-chlor(brom)]phenyläther 25 Min. kochen. A: fast quant. ⁵

1²-Bromderivat: β-Bromallylphenyläther kochen. ⁶

3-Nitroderivat: 60 g Allyl(2-nitrophenyl)äther 5 Stn. 180°. A: 43 g. ⁵

5-Nitroderivat: Allyl(4-nitrophenyl)äther, 10 T Petroleum 1½ Stn. 230°. A: 40%. ⁵

9. *p-Allylphenol* CH₂:CHCH₂C₆H₄OH.

Methyläther: Allylbromid, 4-MethoxyphenylMgBr, Ä. ⁷

10. *α-Phenylallylalkohol* C₆H₅CHOHCH:CH₂.

185 g Brombenzol, 24 g Mg, 400 ccm Ä E.K. + 56 g Acrolein 250 ccm Ä unter Rühren eintropfen. Mehrere Stunden stehen. A: 61%. ⁸

11. *o-Isopropenylphenol* CH₂:C(CH₃)C₆H₄OH.

Salicylsäuremethylester + 3 Mol CH₃MgJ, Ä. ⁹

12. *p-Isopropenylphenol* CH₂:C(CH₃)C₆H₄OH.

Methyläther: Anissäureester + 2—3 Mol CH₃MgJ, Ä 1—2 Stn. Wb. A: 50%. ⁹

Aethyläther: 100 g p-Aethoxybenzoesäureester, Ä auf CH₃J, 30 g Mg, Ä. A: 35 g. ⁹

13. *β-Oxy-α-o-tolyläthylen* CH₃C₆H₄CH:CHOH.

Aethyläther: 70 g Aethoxyacetal auf 9,96 g Mg, 88 g Jodtoluol, Ä bei 100° konz. 18 Stn. 145—155°. A: 33 g. ¹⁰

14. *m-Isopropenylphenol* CH₂:C(CH₃)C₆H₄OH.

Methyläther: m-Methoxybenzoesäureester, 3 Mol CH₃MgJ, Ä. ⁹

15. *o-Butenylphenol* CH₃CH₂CH:CHC₆H₄OH.

o-Butenylphenyläther 1 St. kochen. A: sehr gut. ¹¹

Aethyläther: o-Aethoxybenzaldehyd, PropylMgJ, Ä 4 Stn. Wb. ¹²

16. *p-Butenylphenol* CH₃CH₂CH:CHC₆H₄OH.

Methyläther: 1. Anisaldehyd, Buttersäureanhydrid, Na-Butyrat kochen. ¹³

2. 20 g Anisaldehyd, Ä tropfen auf 34 g Propyljodid, 4,8 g Mg, Ä. 4 Stn. Wb. ¹²

¹ MOUREU, CHAUVET: Bull. Soc. chim. France (3), 17, 412 (1897).

² Siehe Note 8 auf S. 607.

³ Siehe Note 5 auf S. 607.

⁴ CLAISEN: Liebigs Ann. 418, 79 (1919). — Ztschr. angew. Chem. 36, 478 (1923).

⁵ CLAISEN, EISLEB: Liebigs Ann. 401, 37 (1913). ⁶ D. R. P. 293956 (1916).

⁷ TIFFENEAU: Compt. rend. Acad. Sciences 139, 482 (1904).

⁸ MOUREU, GALLAGHER: Bull. Soc. chim. France (4), 29, 1009 (1921).

⁹ BÉHAL, TIFFENEAU: Bull. Soc. chim. France (4), 3, 315 (1908).

¹⁰ SPÄTH: Monatsh. Chem. 36, 7 (1915).

¹¹ BRAUN, SCHIRMACHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 543 (1923).

¹² KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 3997 (1904).

¹³ MOUREU, CHAUVET: Compt. rend. Acad. Sciences 124, 405 (1897).

17. *Methylstyrylcarbinol* $C_6H_5CH:CHCHOHCH_3$.

30 g Zimtaldehyd + CH_3MgBr , Ä. A: 23 g.¹ Oder $C_6H_5CH:CHMgBr$, Ä mit gasförmigen Acetaldehyd.²

^{14.14.} *Trichlorderivat*: 22 g KOH, 25 g CaO E.K. + 90 g $CHCl_3$, 100 g Ä + 50 g Zimtaldehyd, etwas Ä. 1 St. schütteln und gut kühlen. A: 21%.³

12-Bromderivat: 55 g α -Bromzimtaldehyd, wenig Ä auf 12 g Mg, CH_3Br , 100 ccm Ä. A: 40 g.¹

17 a. *o-Allyl-p-kresol*.

32,4 g Kresol, 100 g Bzl, 6,9 g Na + 36 g Allylbromid 5 Stn. kochen. A: 60%.⁴

18. *Allylphenylcarbinol* $C_6H_5CHOHCH_2CH:CH_2$.

1. 40 g Benzaldehyd, 72 g Allyljodid, 140 g Ä auf 30 g Zn tropfen. 1—2 Stn. 50°. ⁵

2. 25 g Allylbromid, 5 g Mg, 22,5 g Benzaldehyd.⁶

19. β -(4-Oxyphenyl)- β -butylen $CH_3CH:C(CH_3)C_6H_4OH$.

Methylaether: 4-Methoxyacetophenon, C_2H_5MgJ , Ä Wb.⁷

20. β -Methyl- α -(2-oxyphenyl)- α -propylen $(CH_3)_2C:CHC_6H_4OH$.

30 g Salicylaldehyd, 45 g Isobuttersäureanhydrid, 22 g Na-Isobutytrat 4 Stn. 150°. A: gering.⁸

21. β -Methyl- α -(4-oxyphenyl)- α -propylen $(CH_3)_2C:CHC_6H_4OH$.

30 g p-Oxybenzaldehyd, 45 g Isobuttersäureanhydrid, 22 g Na-Isobutytrat 150°. A: gering.⁸

Methylaether: 20 g Anisaldehyd, 30 g Isobuttersäureanhydrid, 15 g Na-Isobutytrat 4 Stn. 180°. A: 9 g.⁷

22. 2-Methyl-6-allylphenol $CH_2:CHCH_2C_6H_3(CH_3)OH$.

90 g Allyl-o-tolylaether (oder 2-Oxy-3-methylbenzoesäureallylaether) 82 Min. 231°. A: 70 g.⁹

23. 4-Methyl-2-allylphenol $CH_2:CHCH_2C_6H_3(CH_3)OH$.

Allyl-p-tolylaether 1 St. kochen. A: 80%.¹⁰

β -Bromderivat: β -Bromallyl-p-tolylaether in Diaethylanilin 10 Stn. kochen.¹¹

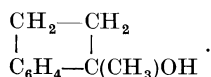
24. 3-Methyl-2-allylphenol $CH_2:CHCH_2C_6H_3(CH_3)OH$.

Älyl-m-tolylaether 1 St. 210—240°. A: 90%.¹⁰

24 a. *Phenylisocrotylcarbinol*.

IsocrotylMgBr, Ä, Benzaldehyd, Ä, kühlen.¹²

25. 1-Oxy-1-methylhydrinden



α -Hydrindon auf CH_3MgJ , Ä tropfen, kühlen, zuletzt Wb. A: gut.¹³

¹ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2591 (1906).

² WRIGHT: Journ. org. Chemistry **1**, 457 (1936).

³ DRBOGLAW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **32**, 218 (1899).

⁴ CLAISEN: Liebigs Ann. **442**, 224 (1925).

⁵ FOURNIER: Bull. Soc. chim. France (3), **9**, 600 (1893).

⁶ KLIMENKO: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **43**, 212 (1911).

⁷ Siehe Note 12 auf S. 608. ⁸ PERKIN: Journ. chem. Soc. London **35**, 143 (1879).

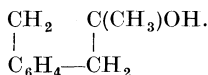
⁹ CLAISEN, EISLEB: Liebigs Ann. **401**, 56 (1913).

¹⁰ CLAISEN, EISLEB: Liebigs Ann. **401**, 44, 57 (1913). ¹¹ D. R. P. 293956 (1916).

¹² KRESTINSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 2770 (1922).

¹³ BRAUN, KIRSCHBAUM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 3046 (1913).

26. 2-Oxy-2-methylhydrinden



β -Hydrindon auf CH_3MgJ , Ä. A: gut.¹

27. Aethylstyrylcarbinol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCHOHCH}_2\text{CH}_3$

30 g Zimtaldehyd, 100 g Ä allm. + 7 g Mg, 33 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, 100 g Ä. A: 24,5 g.²

28. γ -Butenylphenylcarbinol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.

1.2.4-Tribrombutan, 2 Atome Mg, Ä + Benzaldehyd. A: 70%.³

28 a. *p*-Isopentenylphenol.

Methylaether: Anisaldehyd, Isovaleriansäureanhydrid, Na-Isovalerat 8 Stn. 275°.

29. Methylallylphenylcarbinol $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2)\text{OH}$.

1. Acetophenon, Allyljodid auf Zn, Ä tropfen. Mehrere Tage stehen. A: 31,5%.⁴

2. Acetophenon, Allylchlorid(bromid, jodid), Mg, Ä. A: 68%.⁵

29 a. *Sek.* Crotylphenol $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}:\text{CH}_2$.

14,8 g Phenolcrotylaether, 60 g *Diaethylanilin* 4 Stn. kochen. A: 85%.⁶

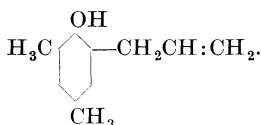
30. γ -Methyl- α -(4-oxyphenyl)- α -butylen $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

Methylaether: 50 g Anisaldehyd, 175 g Isovaleriansäureanhydrid, 150 g Na-Isovalerianat 5 Stn. 150—160°. A: 32 g.⁷

31. Dimethylstyrylcarbinol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCOH}(\text{CH}_3)_2$.

1. Zimtsäuremethylester, CH_3MgJ , Ä.⁸

2. 30 g Benzalaceton auf 6 g Mg, CH_3Br , Ä.²

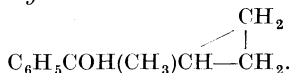
31 a. *o-p*-Dimethyl-*o*-allylphenol

Asym. *m*-Xylenolallyläther bei 356 mm kochen, Druck allm. auf 190 mm senken, so daß Sdp. 194° erhalten bleibt. A: üb. 90%.⁹

32. 3,5-Dimethyl-2-allylphenol $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$.

Allyl(3,5-dimethylphenyl)aether kochen, bis Sdp. nicht mehr steigt.¹⁰

33. Methylcyclopropylphenylcarbinol



Cyclopropylphenylketon, CH_3MgJ , Ä.¹¹

¹ BRAUN, KRUBER, DANZIGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 2653 (1916).

² KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2591 (1906).

³ BRAUN, DEUTSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 3704 (1911).

⁴ ARBUSOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **33**, 39 (1900).

⁵ JAWORSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 437 (1909).

⁶ CLAISEN, TIETZE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2348 (1926).

⁷ SCHAARSCHMIDT, GEORGEAPOL, HERZENSTEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 1071 (1918).

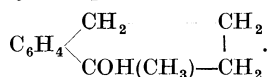
⁸ KOHLER, HERITAGE: Amer. chem. Journ. **33**, 28 (1905).

⁹ CLAISEN, TIETZE: Liebigs Ann. **449**, 86 (1926).

¹⁰ AUWERS, BORSCHÉ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 1725 (1915).

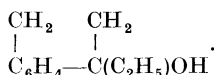
¹¹ KISHNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **43**, 1171 (1911).

34. 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthol-1



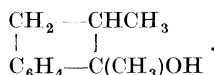
6,4 g α -Ketotetralin + 1,3 g Mg, 8,5 g CH_3J , Ä. A: 5 g.¹

35. 1-Oxy-1-ethylhydrinden



α -Hydrindon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä E. K.²

36. 1-Oxy-1.2-dimethylhydrinden



2,3 g 2-Methylhydrindon-1, Ä auf 4,2 g CH_3J , 0,75 g Mg, Ä langsam tr., 1 St. Wb.³

37. Methyläthylstyrylcarbinol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCOH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$.

6 g Mg, 30 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, 100 ccm Ä + 30 g Benzalaceton, 100 ccm Ä E. K. A: 20 g.⁴

37 a. β -Phenylmethylheptenol.

PhenylMgBr, Ä, Methylheptenon.⁵

37 b. β -Benzylmethylheptenol.

50 g BenzylMgCl, Ä, 30 g Methylheptenon. A: 31 g.⁵

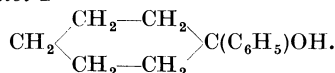
38. Methylallyl-p-tolylcarbinol $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.

Methyl-p-tolylketon, AllylMgBr, Ä. A: gut.⁶

39. Aethylallylphenylcarbinol $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OHCH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.

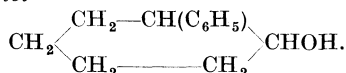
100 g Aethylphenylketon, 250 g Allyljodid auf angeätzt. Zn + etwas Zn-Na 0° tropfen, 72 Stn. stehen. A: 36%.⁷

40. 1-Phenylcyclohexanol-1



Cyclohexanon, PhenylMgBr, Ä. A: fast quant.⁸

41. o-Phenylcyclohexanol



$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä + Cyclohexenoxyd.⁹

41 a. 1.2.2.3-Tetramethylcyclopentanbenzylcarbinol.

17 g Benzylchlorid 2,5 g Mg, 20 ccm Ä + allm. 12 g Tetramethylcyclopentan-aldehyd 1 St. Wb., 12 Stn. stehen.¹⁰

¹ AUWERS: Liebig's Ann. **415**, 162 (1918).

² BRAUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 1660 (1917).

³ STOERMER, LAAGE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 986 (1917).

⁴ KOHLER: Amer. chem. Journ. **38**, 529 (1907).

⁵ HELFERICH, GEHRKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 2643 (1921).

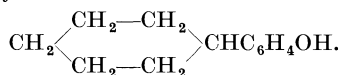
⁶ GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **40**, 1685 (1908).

⁷ MISCHNOWITSCH: Journ. prakt. Chem. (2), **71**, 427 (1905).

⁸ SABATIER, MAILHE: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 75 (1905).

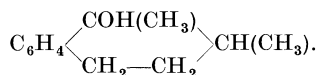
⁹ BEDOS: Compt. rend. Acad. Sciences **177**, 111 (1923).

¹⁰ RUPE, LÄUGER: Helv. chim. Acta **3**, 296 (1920).

42. *p*-Cyclohexylphenol

15 g Cyclohexanol, 10 g Phenol, 0,5 g *p*-Toluolsulfosäure erhitzen.¹

43. 1-Oxy-1.2-dimethyltetralin



5 g 1-Oxy-2-methyltetralin, 30 ccm Ä auf 5 g CH_3J , 0,76 g Mg 15 ccm Ä tropfen. A: 84%.^{2, 3}

44. *Aethylallyl-p*-tolylcarbinol $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.

23 g *Aethyl-p*-tolylketon + 4,1 g Mg, 19,5 g Allylbromid, Ä. A: 75%.³

45. *Allyl-p-cumylcarbinol* $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CHOHCH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.

Cuminol, Allylbromid, Mg, Ä.⁴

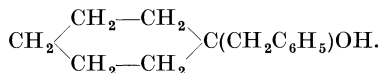
46. α -(2-Oxyphenyl) α -heptylen $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_4\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

Methylaether: 22 g Oenanthol, Ä langsam auf 48 g Jodanisol, 4,8 g Mg, 120 g Ä tropfen, 5 Stn. Wb.⁵

47. δ -Oxy- β . δ -dimethyl- ϵ -phenyl- β -amylen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

25 g Mesityloxyd, BenzylMgCl, Ä. E. K.⁶

48. 1-Benzylcyclohexanol-1



80 g Cyclohexanon, 1 Vol. Ä + 24 g Mg, 150 g Benzylchlorid, Ä 20 Min. Wb. A: 85 g.^{7, 8}

49. *Methylallyl(3.4-dimethylphenyl)carbinol* $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.

20 g 3.4-Dimethylacetophenon, 19 g Allylbromid auf 3,4 g angeätzt. Mg, Ä. A: 96,4%.⁹

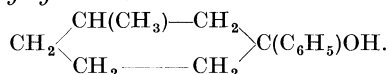
50. *Methylallyl(2.5-dimethylphenyl)carbinol* $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.

20 g 2.5-Dimethylacetophenon, 18 g Allylbromid auf 3,4 g angeätzt. Mg, Ä. A: quant.⁹

51. *Methylallyl(2.4-dimethylphenyl)carbinol* $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.

20 g 2.4-Dimethylacetophenon, 18 g Allylbromid auf 3,4 g angeätzt. Mg, Ä. A: quant.⁹

52. 1-Methyl-3-phenylcyclohexanol-3



1-Methylcyclohexanon-3, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä 1 $\frac{1}{2}$ Stn. kochen. A: gut.¹⁰

¹ WUYTS: Bull. Soc. chim. Belg. **26**, 304 (1912).

² SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 1600 (1918).

³ GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **41**, 1327 (1909).

⁴ WOLKOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **49**, 260 (1917).

⁵ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 4002 (1904).

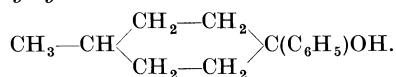
⁶ FELLEBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2064 (1906).

⁷ AUWERS, TREPPMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 1218 (1915).

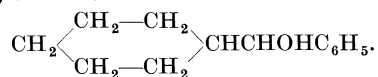
⁸ TIFFENEAU, PORCHER: Bull. Soc. chim. France (4), **31**, 328 (1922).

⁹ MAZUREWITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **43**, 975 (1911).

¹⁰ MAILHE, MURAT: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 1088 (1910).

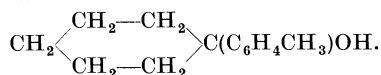
53. 1-Methyl-4-phenylcyclohexanol-4

1-Methylcyclohexanon-4, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: gut.¹

54. Cyclohexylphenylcarbinol

1. CyclohexylMgCl, Ä, Benzaldehyd. A: gut.^{2, 3}

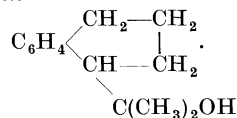
2. Cyclohexylbenzylaether, 8 g Na 80 Stn. Wb. A: 4,6 g.⁴

55. 1-p-Tolylcyclohexanol-1

Cyclohexanon, p-TolylMgBr, Ä. A: gut.²

55 a. Benzylcyclohexylcarbinol.

Phenylacetaldehyd, CyclohexylMgCl, Ä.³

56. 1-(α -Oxyisopropyl)tetralin

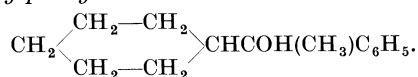
40 g Tetrahydro- α -naphthoesäureester, 200 ccm Ä + 5 g Mg, 30 g CH_3J , 100 ccm Ä kühlen. 24 Stn. stehen. A: gut.⁵

57. Propylallyl-p-tolylcarbinol $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2.$

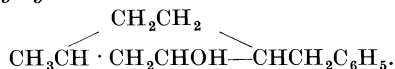
25 g Propyl-p-tolylketon + 20 g Allylbromid, 4,3 g Mg, Ä. A: 75%.⁶

58. Isopropylallyl-p-tolylcarbinol $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COH}(\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)_2.$

38,8 g Isopropyl-p-tolylketon + 35 g Allylbromid, 7,3 g Mg, Ä.⁷

59. Methylcyclohexylphenylcarbinol

Acetophenon, CyclohexylMgCl, Ä.⁸

60. 1-Methyl-4-benzylcyclohexanol-3

1. 85 g 1-Methylcyclohexanon-3 + 16 g Na, 350 g Benzylalkohol 24 Stn. 220 bis 225°. ⁹

2. 35 g Methylcyclohexanol, 700 g Na, 100 g Toluol 0° + 70 g Benzaldehyd 24 Stn. stehen. ⁹

¹ SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **142**, 440 (1906).

² SABATIER, MAILHE: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 75 (1905).

³ REICH, VAN WIJCK, WALLE: Helv. chim. Acta **4**, 244 (1921).

⁴ SCHORIGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 2030 (1925).

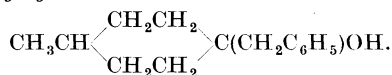
⁵ KAY, MORTON: Journ. chem. Soc. London **105**, 1575 (1914).

⁶ Siehe Note 3 auf S. 612.

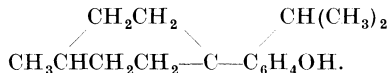
⁷ GRISCHKEWITSCH-TROCHIMOWSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **41**, 1330 (1909).

⁸ SABATIER, MAILHE: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 79 (1905).

⁹ HALLER, MARCH: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 706, 972 (1905).

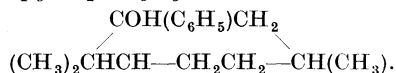
61. *1-Methyl-4-benzylcyclohexanol-4*

1-Methylcyclohexanon-4, BenzylMgCl, Ä. A: gut.¹

62. *Menthylphenol*

1-Menthylphenyläther, rauch. HCl 170°.²

Phenol, sek. Menthylchlorid + tert. Menthylchlorid oder p-Menthen-3 + sek. Menthylchlorid kochen.²

63. *1-Methyl-4-isopropyl-3-phenylcyclohexanol-3*

Menthon, C₆H₅MgBr, Ä oder p-Menthanon-3, C₆H₅MgBr, Ä.³

64. *γ-Phenylpropargylalkohol* C₆H₅C: CCH₂OH.

1. 10,2 g Phenylacetylen, 2,3 g Na, 50 g Ä + 9 g Trioxymethylen in 1/2 St. A: 3 g.⁴

2. 12 g Phenylacetylen, 50 ccm Ä, 15 g C₂H₅Br, 2,8 g Mg, 100 ccm Ä + Formalddehyd, N₂-Strom 4 Stn. einleiten. A: 4 g.⁵

Methyläther: PhenylacetylenMgBr, Ä + Chlor(Brom)methyläther.⁶

65. *γ-Oxy-α-phenyl-α-butin* C₆H₅C: CCHOHCH₃.

1. 10,2 g Phenylacetylen, 2,3 g Na, 50 ccm Ä + 8,5 g Acetaldehyd, Ä 0° schütteln. 4 Stn. 0°. A: gering.⁴

2. PhenylacetylenMgBr, Ä + üb. Acetaldehyd 20°, dann Wb. A: gut.⁷

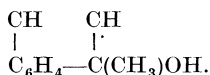
3. 13 g Phenylpropionaldehyd + 2,4 g Mg, 25 ccm Ä, 18 g CH₃J bei -5 bis 10° rühren. A: 7,5 g.⁸

δ.δ.δ-Trichlorderivat: 1. 10,2 g Phenylacetylen, 2,3 g Na + 50 g Chloral, 50 g Ä. A: 10 g.⁴

2. PhenylacetylenMgBr, Ä + Chloral, Ä.⁹

65 a. *Dimethylphenyläthinyldcarbinol* (CH₃)₂COHC: CC₆H₅.

PhenyläthinyldMgBr, Ä, Aceton.¹⁰

66. *3-Oxy-3-methylinden*

1,2-Dibromderivat: 10 g Dibromindon, Ä + 5,8 g CH₃J, 0,92 g Mg, 25 ccm Ä 1 St. Wb. A: 3,7 g.¹¹

1-Brom-2-jodderivat: 10 g 1-Brom-2-jodinden-1-on-3 + 1,44 g Mg, 8,5 g CH₃J, Ä 1/2 St. kochen. A: 81%.¹¹

¹ SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **142**, 440 (1906).

² KURSSANOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 838 (1914); **48**, 1156 (1916).

³ MURAT: Journ. Pharm. Chim. (7), **4**, 294 (1911).

⁴ MOUREU, DESMOTS: Bull. Soc. chim. France (3), **27**, 364 (1902).

⁵ GWEST: Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 862 (1925).

⁶ JOZITSCH, ORELKIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 373, 1081 (1910).

⁷ MOUREU: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 154 (1905).

⁸ BRACHIN: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 1167 (1906).

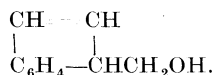
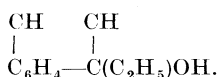
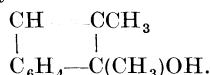
⁹ JOZITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **34**, 241 (1902).

¹⁰ WILLEMART: Ann. Chim. (10), **12**, 345 (1929).

¹¹ SIMONIS, KIRSCHTEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 577 (1912).

66 a. *Phenyl-3-butinol-3* $C_6H_5COH(CH_3)C:CH$.

1. AcetylenMgBr, Ä, Acetophenon.¹
2. Acetylen, Acetophenon, NaNH₂.²

67. *Benzofulvanol*Indenyl-3-MgBr, Ä + Trioxymethylen, Ä.³**68.** *γ-Oxy-α-phenyl-α-pentin* $C_6H_5C:CCHOHCH_2CH_3$.13 g Phenylpropionaldehyd, 30 ccm Ä + 2,4 g Mg, 25 ccm Ä, 14 g C₂H₅Br.
A: 9,5 g.^{4, 5}**69.** *3-Oxy-3-äthylinden*1,2-Dibromderivat: 10 g Dibromindon + 9,26 g C₂H₅MgBr, Ä 1/2 St. Wb. A: 85%.⁶**70.** *3-(α-Oxyäthyl)inden*Acetaldehyd, Indenyl-3-MgBr, Ä unterhalb 15°.⁷**71.** *3-Oxy-2,3-dimethylinden*2,2 g Methylinden-1-on-3, Ä langsam auf 4,2 g CH₃J, 0,75 g Mg, Ä 1 St. Wb.⁸**72.** *α-Oxy-α-phenyl-β-pentin* $C_6H_5CHOHC:CCH_2CH_3$.Benzaldehyd, Butin-1-ylMgBr, Ä. A: gut.⁹**73.** *γ-Oxy-γ-methyl-α-phenyl-α-butin* $C_6H_5C:CC(CH_3)_2OH$.

1. Phenylacetylen, Aceton, 1 Vol. Ä 0° rühren + KOH 24 Stn. 0°. Mit CO₂ sätt. A: 40%.¹⁰
2. PhenylacetylenMgBr, Ä + Aceton. A: 95%.¹¹

74. *γ-Oxy-α-phenyl-α-hexin* $C_6H_5C:C.CHOHCH_2CH_2CH_3$.13 g Phenylpropionaldehyd auf 20 g Propyljodid, 2,4 g Mg, 40 ccm Ä bei -15°. A: 7,5 g.¹²*δ.δ.ε-Trichlorderivat:* PhenylacetylenMgBr, Ä + α.α.β-Trichlorbutyraldehyd.¹³**75.** *γ-Oxy-γ-methyl-α-phenylpentin* $C_6H_5C:CCOH(CH_3)CH_2CH_3$.

1. 15 g Phenylacetylen, 10,6 g Methylaethylketon, 1 1/2 Vol. Ä kühlen, rühren + 8,2 g KOH 24 Stn. 0°. Mit CO₂ sätt. A: 70%.¹⁴

¹ SALKIND, ROSENFELD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1690 (1924).² RUPE, GIESLER: Helv. chim. Acta **11**, 656 (1928).³ GRIGNARD, COURTOT: Compt. rend. Acad. Sciences **160**, 501 (1915).⁴ Siehe Note 8 auf S. 614. ⁵ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2595 (1906).⁶ Siehe Note 11 auf S. 614. ⁷ COURTOT: Ann. Chim. (9), **4**, 97 (1915).⁸ STOERMER, LAAGE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 986 (1917).⁹ DUPONT: Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 1524 (1909).¹⁰ SKOSSAREWSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 645 (1905).¹¹ JOZITSCH: Bull. Soc. chim. France (3), **28**, 923 (1902).¹² BRACHIN: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 1172 (1906).¹³ JOZITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **34**, 242 (1902).¹⁴ BORK: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 648 (1905).

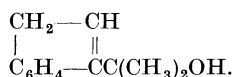
2. 10,7 g Phenylpropionylacetylen, 50 ccm Ä auf 1,64 g Mg, 10,69 g CH₃J, 20 ccm Ä —10°. A: 20,2 g.¹

76. 3-(α -Oxypropyl)inden



Indenyl-3-MgBr, Ä + Propionaldehyd, Ä.²

77. 1-(α -Oxyisopropyl)inden



3-(α -Oxypropyl)inden + methylalk. KOH, oder sätt. d. aeth. Lösung bei 0° mit HCl.^{2, 3}

78. 3-(α -Oxyisopropyl)inden



Indenyl-3-MgBr, Ä + Aceton, Ä.²

79. α -Oxy- α -phenyl- β -heptin C₆H₅CHOHC: C[CH₂]₃CH₃.

7 g Benzaldehyd, 20 g Ä —10° + 8,2 g Butylacetylen, 1,5 g Na schütteln bei —10°, 5 Min. stehen. A: 4,5 g.⁴

80. γ -Oxy- ε -methyl- α -phenyl- α -hexin C₆H₅C: CCHOHCH₂CH(CH₃)₂.

2,4 g Mg, 30 ccm Ä, 22 g Isobutyljodid + allm. 13 g Phenylpropionaldehyd, 30 ccm Ä bei —6°. A: 5,5 g.¹

81. γ -Oxy- γ - δ -dimethyl- α -phenyl- α -pentin C₆H₅C: CCOH(CH₃)CH(CH₃)₂.

15 g Phenylacetylen, 10,6 g Methylisopropylketon, 1¹/₂ Vol. Ä E. K., in 1 St. 8,2 g KOH einrühren 24 Stn. 0°. A: 70%.⁵

82. α -Oxy- α -phenyl- β -octin C₆H₅CHOHC: C[CH₂]₄CH₃.

10,6 g Benzaldehyd + 2,3 g Na, 13 g Amylacetylen bei —10°. A: 6,5 g.⁴

82a. Phenylacetylendiisopropylcarbinol C₆H₅C: CCOH(C₃H₇)₂.

Phenylacetylen, Na-Butyron.⁶

83. γ -Oxy- γ -äthyl- α -phenyl- α -hexin C₆H₅C: CCOH(C₆H₅)CH₂CH₂CH₃.

18 g Phenylbutyrylacetylen, 60 ccm Ä auf 2,51 g Mg 13 g C₂H₅Br, 30 ccm Ä bei —7° schütteln. A: 13,5 g.¹

84. 3-(α -Oxyäthylpropyl)inden



Indenyl-3-MgBr, Ä + Diaethylketon, Ä.⁷

¹ Siehe Note 12 auf S. 615.

² COURTOT: Ann. Chim. (9), 4, 100 (1915).

³ COURTOT: Compt. rend. Acad. Sciences 160, 523 (1915).

⁴ MOUREU, DESMOTS: Bull. Soc. chim. France (3), 27, 367 (1902).

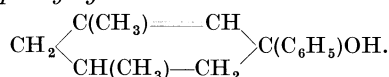
⁵ Siehe Note 14 auf S. 615.

⁶ LOCQUIN, SUNG: Bull. Soc. chim. France (4), 35, 597 (1924).

⁷ COURTOT: Ann. Chim. (9), 4, 128 (1915).

85. γ -Oxy- γ . δ . δ -trimethyl- α -phenyl- α -pentin $C_6H_5C:COH(CH_3)C(CH_3)_3$.
15 g Pinakolin, 15,3 g Phenylacetylen kühlen, schütteln + allm. 1,5 g KOH,
48 Stn. 0°. A: 60%.¹

86. 1.3-Dimethyl-5-phenylcyclohexen-3-ol-5



25 g 1.3-Dimethylcyclohexen-3-on-5 E.K. auf PhenylMgBr, Ä. 10 Stn. stehen.
A: 36 g.²

87. ε -Oxy- ε -aethyl- α -phenyl- α . γ -heptadien $C_6H_5CH:CHCH:CHC(C_2H_5)_2OH$.
10 g Cinnamalessigsäuremethylester sehr langsam zu 4 Mol C_2H_5MgBr , Ä bei
-10°.³

88. α -Phenylgeraniol $(CH_3)_2C:CHCH_2CH_2C(CH_3):CHCH(C_6H_5)OH$.
Citral, C_6H_5MgCl (Br, J). Ä.⁴

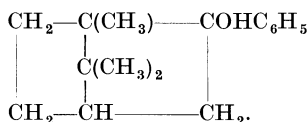
88 a. o-Sorbylphenol



Na-Phenolat aus 12 g Phenol, 4,5 g Sorbylchlorid mehrere Stunden kochen.
A: 1,3 g.⁵

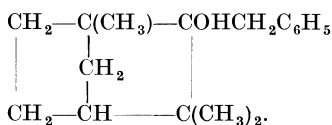
89. δ -Oxy- β . ζ -dimethyl- δ -benzyl- β . ε -heptadien $C_6H_5CH_2COH[CH:C(CH_3)_2]_2$.
Phoron, BenzylMgBr, Ä E.K. A: gut.⁶

90. 2-Phenylborneol



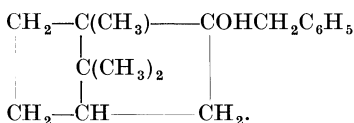
Campher, PhenylMgBr, Ä mehrere Stunden kochen. A: 30%.⁷

91. Tert. Benzylfenchol



Fenchon, BenzylMgCl, Ä, Toluol 60 Stn. kochen. A: 45%.⁸

92. Tert. Benzylborneol



$\frac{3}{4}$ Mol Campher, Ä auf 1 Mol BenzylMgCl, Ä 8 Stn. kochen.⁹

¹ NEWEROWITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 652 (1905).

² KOHLER: Amer. chem. Journ. **37**, 381 (1907).

³ REYNOLDS: Amer. chem. Journ. **46**, 210 (1911). ⁴ D. R. P. 153 120 (1904).

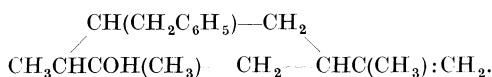
⁵ REICHSTEIN, TRIVELLI: Helv. chim. Acta **16**, 972 (1933).

⁶ FELENBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2065 (1906).

⁷ HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **142**, 681 (1906). — BREDT: Journ. prakt. Chem. (2), **98**, 101 (1919).

⁸ LEROIDE: Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 1612 (1909).

⁹ HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **142**, 680 (1906).

93. *1,2-Dimethyl-5-isopropenyl-3-benzylcyclohexanol-1*

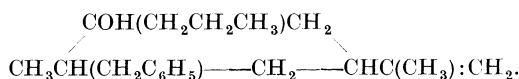
30 g 1-Methyl-4-isopropenyl-2-benzylcyclohexanon-6, 100 ccm Ä auf 21,3 g CH_3J , 3,6 g Mg, 120 ccm Ä. 1 St. kochen.¹

94. *Dicyclohexylphenylcarbinol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{OH}$.

75 g Benzoesäureester, 1 Vol. Ä auf 24 g Mg, 163 g Cyclohexylbromid, 300 ccm Ä. 2 Stn. Wb. A: 30 g.²

94 a. *1-o-Bicyclohexyl-2-phenol*.

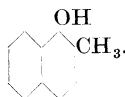
150 g o-Cyclohexylcyclohexanol, 70 g Phenol rühren $-5^\circ +$ allm. 100 g P_2O_5 130—140°. A: 19%.³

95. *1-Methyl-2-propyl-4-isopropenyl-6-benzylcyclohexanol-2*

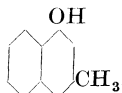
30 g 1-Methyl-4-isopropenyl-2-benzylcyclohexanon-6 auf 19 g Propylbromid, 3,6 g Mg, 120 ccm Ä. 1 St. kochen.¹

96. α -Naphthol

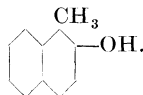
2 g β -Benzalpropionsäure 10 Min. kochen. A: sehr gut.⁴

96 a. *2-Methyl- α -naphthol*

α -Methylphenylparaconsäure dest.⁵

96 b. *3-Methyl- α -naphthol*

β -Methylphenylparaconsäure dest.⁵

97. *1-Methyl- β -naphthol*

1. 72 g β -Naphthol, 38 g 40proz. Formalin, 12,5 g konz. Na-Sulfit, 500 g Wasser 7 Stn. kochen, dann trocken dest. A: gering.⁶

2. 10 g β -Naphthol, 30 ccm Dimethylanilin, Spur Na-Naphtholat 8 Stn. Rohr 300°. A: 60%. Analog *1-Aethyl- β -naphthol*, in CO_2 -Atm. A: 55%.⁷

¹ RUPE, TOMI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 3075 (1914).

² GODCHOT: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 960 (1910).

³ SCHRAUTH, GÖRIG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 2026 (1923).

⁴ FITTIG, ERDMANN: Liebigs Ann. **227**, 245 (1885).

⁵ FITTIG, LIEBMANN: Liebigs Ann. **255**, 257 (1889). — FITTIG, SALOMON: Liebigs Ann. **314**, 73 (1901).

⁶ BARGELINI, SILVESTRI: Gazz. chim. Ital. **37 II**, 412 (1907).

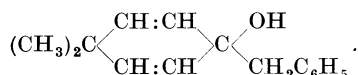
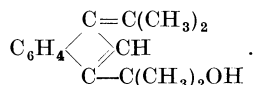
⁷ DZIEWOŃSKI, DRAGAN, MARCHÓWNA: Acad. Krakau A, **1934**, 398.

98. α -Naphthylcarbinol $C_{10}H_7CH_2OH$. α -NaphthylMgBr, Ä, Trioxymethylen, Ä.¹ Mit Formaldehydgas. A: 58%.²99. Methyl- α -naphthylcarbinol $C_{10}H_7CH(CH_3)OH$.Acetaldehyd, α -NaphthylMgBr, Ä, kühlen. A: 60%.³ β -Chlor- α -aethylaether: 150 g α -Naphthylbromid, Mg, 500 ccm Ä auf 90 g α - β -Dichlordiaethylaether. A: 74 g.⁴100. β -(Naphthyl-1-)aethylalkohol $C_{10}H_7CH_2CH_2OH$.Glykolchlorhydrin, 2 Mol α -NaphthylMgBr, Ä. A: 80%.⁵

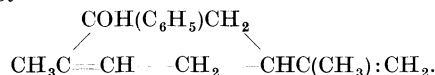
100 a. 1-Methyl-4-oxymethylnaphthalin.

50 g 1-Methyl-4-bromnaphthalin 250 ccm Ä + allm. 11 g Mg 1 St. Wb. + 14 g Formaldehyd einleiten. A: 50%. Analog 2-Methyl-4-oxymethylnaphthalin. A: 85%.⁶101. Dimethyl- α -naphthylcarbinol $C_{10}H_7C(CH_3)_2OH$.1. Methyl- α -naphthylketon, 1 Vol. Ä auf CH_3MgJ , Ä. 12 Stn. stehen. A: fast quant.⁷2. 15 g α -Naphtholsäureester, Ä + 3,6 g Mg, CH_3J , Ä 12 Stn. stehen.⁸3. 3,1 g akt. Mg, 25 g α -Bromnaphthalin, 50 ccm Ä + 7,5 g Aceton. A: 21,6 g.⁹102. 2.4.6-Triallylphenol $(CH_2:CHCH_2)_3C_6H_2OH$.2-Allyloxy-1.3-diallylbenzol + $\frac{1}{2}$ T. Diaethylanilin $\frac{1}{4}$ St. kochen. A: 50%.¹⁰

103. 1.1-Dimethyl-4-benzylcyclohexadien-2.5-ol-4

1-Dichlorderivat: 1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2.5-on-4, BenzylMgCl, Ä 2 Stn. kochen.¹¹104. 1-(α -Oxyisopropyl)3-isopropylideninden20 g Inden, 80 ccm Aceton, 5 ccm 28proz. methylalk. KOH 1 Woche schütteln. A: 12 g.¹²

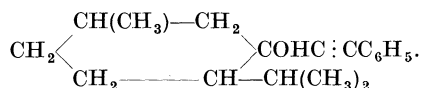
105. Phenylcarveol

100 g Carvon auf 130,8 g Brombenzol, 20 g Mg, 400 ccm Ä, rühren, 1 St. kochen.¹³¹ BOURQUELOT, BRIDEL: Compt. rend. Acad. Sciences **168**, 323 (1919).² ZIEGLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 738 (1921).³ PICKARD, KENYON: Journ. chem. Soc. London **105**, 1126 (1914).⁴ HOUBEN, FÜHRER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4999 (1907).⁵ GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **141**, 45 (1905).⁶ ZIEGLER, TIEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 3409 (1922).⁷ GRIGNARD: Bull. Soc. chim. France (3), **25**, 497 (1901).⁸ KAY, MORTON: Journ. chem. Soc. London **105**, 1581 (1914).⁹ SHURAKOWSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **41**, 1687 (1909).¹⁰ CLAISEN: Liebigs Ann. **418**, 96 (1919).¹¹ AUVERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 2401 (1916).¹² THIELE, MERCK: Liebigs Ann. **415**, 263 (1918).¹³ RUPE, TOMI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 3068 (1914).

106. *Hexylnaphthyl-1-carbinol* $C_{10}H_7CHOH[CH_2]_5CH_3$.

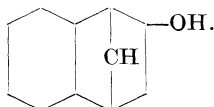
228 g Oenanthol, 10 Vol. Ä auf 620 g α -Naphthylbromid, Mg, Ä E.K. A: 370 g.

107. *(1-Oxy-3-methyl-6-isopropylcyclohexyl)phenylacetylen*



10 g Menthon, 6,6 g Phenylacetylen $0^\circ +$ allm. 3,6 g KOH 12 Stn. 0° , 6 T 20° . A: 59%.²

108. *1.4-Methylennaphthol-2*



Methylaether: 3-Methoxy-4-oxo-1-methylen-1.4-dihydronaphthalin + Na-Amalgam.³

109. *4(1)-Cyclohexyl-1(2)-naphthol*.

1 Mol Naphthol, 1 Mol $ZnCl_2$, $1\frac{1}{2}$ Mol Cyclohexanol rühren 150° , dann $\frac{1}{2}$ St. 170° . Daneben *2(6)-Cyclohexyl-1(2)-naphthol*.⁴

IX. Alkohole von Verbindungen mit zwei Benzolringen.

Methode von GRIGNARD.

Sekundäre Alkohole.

Benzhydrol aus C_6H_5MgBr , Ä und Ameisensäureester oder aus Benzaldehyd, C_6H_5Mg , J, Ä. Auch aus *aetherfreiem* C_6H_5MgJ (dargestellt aus Jodbenzol in Benzollösung, etwas Dimethylanilin und Mg) mit Benzaldehyd ist es erhalten worden.⁵

4-Jodderivat: p-Jodbenzaldehyd, C_6H_5MgBr , Ä (7).

α -Oxydibenzyl: Benzaldehyd, BenzylMgBr(Cl), Ä. *Aethylaether*: C_6H_5MgBr , Ä, Chloracetal (13).

2-Methylbenzhydrol: Benzaldehyd, o-TolylMgBr, Ä (16).

4-Tolylbenzhydrol: Benzaldehyd, p-TolylMgBr, Ä (17).

α,β -Diphenylpropylalkohol: Hydratropaaldehyd oder Methylphenylaethylenoxyd, C_6H_5MgBr , Ä (21).

Diphenyl-1.1-pentanol-2: Diphenylacetaldehyd, PropylMgJ, Ä (37 a).

Diphenyl-1.1-hexanol-2: Diphenylacetaldehyd, ButylMgJ, Ä (38 a).

1.1-Diphenyl-4-methyl-2-pentanol: Diphenylacetaldehyd, i- C_4H_9MgBr , Ä (39).

2.2-Diphenylpentanol-3: α,α -Diphenylpropionaldehyd, C_2H_5MgBr , Ä (37 b).

δ -Oxy- β,β,ζ -trimethyl- α,ι -diphenylnonan: Citronellal, BenzylMgCl, Ä (44).

Tertiäre Alkohole.

Methyldiphenylcarbinol: C_6H_5MgBr , Ä mit K-Acetat oder Essigester, Acetylchlorid⁶ oder Benzylacetat. Acetophenon, C_6H_5MgBr , Ä oder Benzophenon, CH_3MgJ , Ä. *β -Chlorderivat*: C_6H_5MgBr , Ä, Chloressigester (15).

¹ KENYON, PICKARD: Journ. chem. Soc. London **105**, 2657 (1914).

² ROMANOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 657 (1905).

³ DEAN, NIERENSTEIN: Journ. chem. Soc. London **109**, 596 (1916).

⁴ ALBERTI: Liebigs Ann. **450**, 308 (1936).

⁵ Die Ausbeute beträgt nur 63%, gegenüber fast 100% nach dem üblichen Verfahren. ⁶ Analog *Aethyldiphenylcarbinol* mit Propionylchlorid, A: nur 5% (15 a).

Methylphenylbenzylcarbinol: Acetophenon, BenzylMgCl(Br), Ä. Oder Desoxybenzoin, CH_3MgJ , Ä (20).

α,α -Diphenylpropylalkohol: Propionsäureester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. Benzophenon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (22).

Methylphenyl-p-tolylcarbinol: Acetophenon, p-TolylMgJ, Ä oder Methyl-p-tolylketon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (23).

Aethylphenylbenzylcarbinol: Desoxybenzoin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä oder Aethylphenylketon, BenzylMgCl, Ä (27).

Isopropyldiphenylcarbinol: Benzophenon, IsopropylMgJ, Ä oder Isobuttersäureester $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (28).

Propyldiphenylcarbinol: Buttersäureester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä oder Benzophenon, PropylMgJ, Ä (29).

Methylbenzyl- β -phenaethylcarbinol: Benzylacetone, BenzylMgCl, Ä (33).

Aethyldibenzylcarbinol: α,α' -Diphenylacetone, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä oder Propionsäureester, BenzylMgCl, Ä (34).

Isobutyldiphenylcarbinol: Isovaleriansäuremethylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (35).

Tert. Butyldiphenylcarbinol: ω,ω,ω -Trimethylacetophenon $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä oder mit Trimethylsigester (36).

2-Methyl-4.4-diphenyl-2-pentanol: CH_3MgJ , Ä, β,β -Diphenylbuttersäureester (35 a).

Amyldiphenylcarbinol: Capronsäureester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (37).

α -Oxy- β -methyl- β -aethyl- α,α -diphenylbutan: ω -Methyl- ω,ω -diaethylacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (40).

Hexyldiphenylcarbinol: Hexylphenylketon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (41).

β -Oxy- γ -methyl- γ -aethyl- α,β -diphenylpentan: ω -Methyl- ω,ω -diaethylacetophenon, BenzylMgCl, Ä (42).

β,β -Diaethyl- α,α -diphenylbutylalkohol: ω,ω,ω -Triethylacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (43).

Pentadecyldiphenylcarbinol: Palmitinsäuremethylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (45).

Heptadecyldiphenylcarbinol: Stearinsäuremethylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (46).

γ -Phenyl- α -m-chlorphenylpropylalkohol: β -PhenyläethylMgBr, Ä, m-Chlorbenzaldehyd.¹

2.2-Diphenyl-3-methylbutanol-3: α,α -Diphenylpropionsäureester, CH_3MgJ , Ä (39 a).

Weitere Synthesen.

α,α -Diphenylpropylalkohol: Benzophenon, Benzol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Na oder mit $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Na (22).

α,γ -Diphenylbutylalkohol, *β,δ -Dinitromethyläther*: ω -Nitrostyrol, methylalk. Na-Methylat (26).

Dimethylbenzhydrilcarbinol, *α -Chlorderivat*: Acetonchloroform, Benzol, AlCl_3 (30).

β -Oxy- β -methyl- α,α -ditolylpropan, *α -Chlorderivat*: Acetonchloroform, Toluol, AlCl_3 (38).

Phenyl-p-tolylcarbinol: p-Tolylbenzyläther, Na (17).

Phenylbenzylcarbinol: Dibenzyläther, Na (19 a).

Ungesättigte Alkohole.

γ -Phenylzimmtalkohol: β,β -DiphenylvinylMgBr, Ä, Formaldehyd (46 a).

1-Diphenylstyrylcarbinol: StyrylMgBr, Ä, Benzophenon.²

¹ BREWIN, TURNER: Journ. chem. Soc. London 1930, 502.

² K. H. MEYER, SCHUSTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 817 (1922). — STRAUS, EHRENSTEIN: Liebig's Ann. 442, 97 (1925).

Ungesättigte Alkohole mit zwei Benzolkernen.

Methode von GRIGNARD.

Allyldiphenylcarbinol: AllylMgBr, Ä, Benzophenon (58).*β.β-Di-p-tolylvinylalkohol, Phenylaether*: Phenoxyessigester, TolyMgBr, Ä (59).*Allylphenyl-p-tolylcarbinol*: Phenyl-p-tolylketon, AllylMgBr, Ä (62).*Isopropenyldibenzylcarbinol*: α-Oxyisobuttersäureester, BenzylMgCl, Ä (64).*γ-Oxy-γ-methyl-α.β-diphenyl-α-butylen*: Stilben-α-carbonsäuremethylester, CH₃MgJ, Ä (65).*γ-Oxy-δ.δ-dimethyl-α.α-diphenyl-β-amylen*: Benzalpinakolin, C₆H₅MgBr, Ä, Diphenylbrommethan (67).*α.γ-Diphenylallylalkohol* C₆H₅MgBr, Ä, Zimtaldehyd (56 a).*Diphenylheptinylcarbinol*: HeptinylMgBr, Ä, Benzophenon.¹**X. Phenole mit zwei Benzolringen.**

Methode von GRIGNARD.

o-Phenylphenol: Diphenylaether, C₂H₅MgBr, Ä (1).*o-Benzylphenol, Methylaether*: 2-Methoxybenzylbromid, C₆H₅MgBr, Ä (5).*p-Benzylphenol, Methylaether*: 4-Methoxybenzylbromid, C₆H₅MgBr, Ä (6).

Aus Diazoverbindungen.

o-Phenylphenol: diazotiertes Anilin, Phenol (1).*p-Phenylphenol*: ebenso (2).*4'-Oxy-4-methyl-diphenyl*: p-Toluoldiazoniumsalz, Phenol (8).

Kondensationen von Phenolen mit Alkoholen (Benzylchlorid).

p-Benzylphenol: Phenol, Benzylchlorid, Zn, ZnCl₂, PCl₅ oder P₂O₅ (5). Phenylacetat, Benzylchlorid, AlCl₃. Phenol, Benzylalkohol, ZnCl₂ oder Eg-H₂SO₄ oder Phenol, Benzylalkohol, AlCl₃. *Methylaether*: Anisol, Benzylchlorid, Zink oder AlCl₃ (6).*eso-Benzyl-m-Kresol*: m-Kresol, Benzylalkohol, ZnCl₂ (19).*eso-Benzylcarvacrol*: Carvacrol, Benzylalkohol, ZnCl₂ (31).*eso-Benzylthymol*: Thymol, Benzylchlorid, Zink (32).*2-Methyl-4-benzylphenol*: o-Kresol, Benzylalkohol, AlCl₃.²*4-Benzyl-2.6-dichlorphenol*: 2.6-Dichlorphenol, Benzylalkohol, AlCl₃.²*2-Benzyl-4-methylphenol*: p-Kresol, Benzylalkohol, AlCl₃.^{2, 3}*p-Oxy-1.1-diphenylaethan*: Phenol, Methylphenylcarbinol, Petrolaether oder CS₂, AlCl₃ rühren (II a).Analog *p-Oxy-1.1-diphenylpropan*. A: 30%;*p-Oxy-triphenylmethan*. A: 40%.⁴

Kondensation von Phenolen mit Styrol.

α-Phenyl-α-(4-oxyphenyl)aethan: Phenol, Styrol mit Eg-H₂SO₄ oder HJ (14).*α-Phenyl-α-oxytolylaethan I*: o-Kresol, Styrol, Eg-H₂SO₄ (24).*α-Phenyl-α-oxytolylaethan II*: m-Kresol, Styrol, Eg-H₂SO₄ (25).¹ WILLEMART: Ann. Chim. (10), 12, 345 (1929).² HOUSTON: Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4484 (1930); 53, 2260, 2379 (1931).³ Daneben 2.6-Dibenzyl-4-methylphenol.⁴ HOUSTON, LEWIS, GROTEMUT: Journ. Amer. chem. Soc. 49, 1366 (1927).

Synthesen durch Umlagerung.

p-Benzylphenol: Phenolbenzylaether kochen (6).

p-Benzyl-*o*-kresol: Tolybenzylaether kochen (6 a).

Weitere Synthesen.

o-Benzylphenol: Benzolsulfosäurebenzylester, Phenol.¹

p-Benzylphenol: ebenso.¹

o-Benzylphenol: Na-Phenolat, Toluol, Benzylchlorid 160° (5).

o-Benzyl-*p*-kresol: Na-*p*-Kresolat, Benzylchlorid 160° (7 a).

2-Methoxy-*2'*-nitrodiphenyl: *o*-Jodanisol, *o*-Jodnitrobenzol, Cu (2).

XI. Ungesättigte Naphthole und Naphthylcarbinole.

1-Vinylnaphthol-*2*, *1*- β -Nitroderivat: 2-Oxynaphthaldehyd-1, Nitromethan, alk. KOH (4).

4-Propenylnaphthol-*1*, Methylaether: 4-Methoxynaphthaldehyd-1, Propionsäureanhydrid, Na-Propionat (9).

1-Allylnaphthol-*2*: Allyl- β -naphthylaether 210° (10).

2-Allylnaphthol-*1*: Allyl- α -naphthylaether 230° (11).

2-Isopropenylnaphthol-*1*: 1-Oxynaphthalincarbonsäure-*2*-methylester, CH₃MgJ, Ä (12).

Propenyl- α -naphthylcarbinol: Crotonaldehyd, NaphthylMgBr, Ä (18).

β -Butenyl- α -naphthol: β -Butenyl- α -naphthylaether Vakuum dest. (12 a).

1.1-Dimethyl-*3*-phenylhydrindenol-*3*: C₆H₅MgBr, Ä, 1.1-Dimethylhydrindon.²

ω -(*4*-Oxyphenyl)fulven, Methylaether: Anisaldehyd mit Cyclopentadien, methylalk. KOH oder mit CyclopentadienylMgBr, Ä (3).

Diphenylfulvanol: Benzophenon, CyclopentadienylMgBr, Ä (87).

XII. Alkohole mit dreifacher Bindung.

α , γ -Diphenylpropargylalkohol: Benzaldehyd, Phenylacetylen-Na oder Phenylpropionaldehyd, C₆H₅MgBr, Ä (72).

Methylphenylphenylacetylenylcarbinol: Acetophenon, Phenylacetylen-Na oder Phenylacetylen, KOH (73).

1-Methyl-bis-phenylacetylenylcarbinol: Essigester, PhenylacetylenMgBr, Ä (91).

XIII. Ungesättigte Phenole mit zwei Benzolringen.

Oxystilbene.

4-Oxystilben: *p*-Oxybenzaldehyd, Phenylelessigsäure, Piperidin; Methylaether: Anisaldehyd mit Phenylelessigsäure, Piperidin oder mit BenzylMgBr, Ä; *4'*-Chlor-methylaether: Anisaldehyd, *p*-Chlorphenylelessigsäure (49).

o-Cinnamylphenol: Phenol-Na, Cinnamylbromid (57 a).

o-Cinnamyl-*p*-kresol: Kresol-Na, Cinnamylbromid (57 b).

Nitroderivate.

2-Oxystilben, *4'*-Nitromethylaether: Salicylaldehydmethylaether, *p*-Nitrophenyl essigsäure, Piperidin (47).

¹ FÖLDI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1609 (1928).

² BERGMANN, TAUBADEL, WEISS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1500 (1931).

3-Oxystilben: *4'-Nitromethylaether*, 3-Methoxybenzaldehyd, p-Nitrophenyl-essigsäure, Piperidin (48).

4-Oxystilben, *4'-Nitromethylaether*: Anisaldehyd, p-Nitrophenylessigsäure, CaCl_2 oder Piperidin; *2'.4'-Dinitroderivat*: 4-Oxybenzaldehyd, 2,4-Dinitrotoluol, Piperidin. *2'.4'-Dinitromethylaether*: Anisaldehyd, 2,4-Dinitrotoluol, Piperidin. *α' -Nitromethylaether*: Phenylnitromethan, Anisaldehyd, NH_2CH_3 (49).

Mit der Doppelbindung in der Seitenkette.

α -Phenyl- α -(4-oxyphenyl)aethylen, *Methylaether*: 4-Methoxybenzophenon, CH_3MgJ , Ä (50).

α -Phenyl- α -(4-oxyphenyl) α -propylen, *Methylaether*: 4-Methoxybenzophenon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (52).

α -Phenyl- α -(2-oxy-4-methylphenyl)aethylen: 6-Methyl-3-phenylcumaran, Ä, KOH (53).

α -Phenyl- α -(6-oxy-3-methylphenyl)aethylen: 5-Methyl-3-phenylcumaran, alk. NaOH (55).

XIV. Weitere Verbindungen.

Oxyindene.

3-Oxy-3-phenylinden, *1.2-Dibromderivat*: Dibromindon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (75).

3-(α -Oxybenzyl)inden: Benzaldehyd, Indenyl-3-MgBr, Ä (77).

3-(α -Oxy- α -phenylaethyl)inden: Acetophenon, Indenyl-3-MgBr, Ä (78).

3-(4-Oxybenzal)inden: 4-Oxybenzaldehyd, Indenyl-3-MgBr. Ä. *Methylaether*: Inden, Anisaldehyd, methylalk. KOH (83).

1-Methyl-3-(4-oxybenzal)inden, *Methylaether*: Anisylinden, Trioxymethylen, methylalk. KOH oder Methylinde, Anisaldehyd, methylalk. KOH (85).

2-Methyl-3-(4-oxybenzal)inden, *Methylaether*: 2-Methylinde, Anisaldehyd, methylalk. KOH (86).

1-Isopropyl-3-(4-oxybenzal)inden, *Methylaether*: 1-Isopropyliden, Anisaldehyd, methylalk. KOH (88).

1-(4-Oxybenzyl)-3-isopropylideninden, *Methylaether*: 1-Anisylinden, Aceton, methylalk. KOH (89).

1-(α -Oxyisopropyl)-3-benzalinden: 1-[oder 3-](α -Oxyisopropyl)inden, Benzaldehyd, methylalk. Na-Aethylat (90).

1-Benzyl-2-methyl-3-phenylindenol-1: BenzylMgCl, Ä, 2-Methyl-3-phenylindon.¹

2.3-Diphenyl-1-benzylindenol: BenzylMgCl, Ä, 2.3-Diphenylindon.¹

1.3-Diphenyl-2-benzylindenol-1: $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, 2-Benzyl-3-phenylindon.¹

Oxyfluorene.

Methyldiphenylencarbinol: Fluorenol, CH_3MgJ , Ä. Analog *2.7-Dibromderivat* (51).

Methyl(fluorenyl-9-)carbinol: Acetaldehyd, FluorenylMgBr, Ä (54).

Aethyldiphenylencarbinol: Fluorenol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (56).

Dimethyl(fluorenyl-9-)carbinol: Aceton, FluorenylMgBr, Ä (60).

Naphthalinderivate.

Tetrahydronaphthylphenol: Dihydronaphthalin-1.4, Phenol, $\text{Eg-H}_2\text{SO}_4$ (61).

2- α -Naphthylborneol: Campher, α -NaphthylMgBr, Ä (69).

α -Naphthylphenol: α -Naphthalindiazoniumsalzlösung, Phenol (80).

¹ BERGMANN, WEISS: Liebigs Ann. 480. 64 (1930).

β-Naphthylphenol: analog (80).

3-Phenyl-naphthol-1: *β*-Benzylzimtsäure, H₂SO₄ (82).

Phenyl-α-naphthylcarbinol: Benzaldehyd, *α*-NaphthylMgBr, Ä (84).

o-Benzyl-α-naphthol: *α*-Naphthol, Na, Toluol, Benzylchlorid. Analog *o-Benzyl-β-naphthol* (82 a).

p-Benzyl-α-naphthol: *α*-Naphtholbenzylaether 240° (79).

α-Benzyl-β-naphthol: Phenolbenzylaether, *β*-Naphthol, Zink kochen. Oder *β*-Naphtholbenzylaether 240° (79 a).

Oxyphenanthrene.

4-Oxyphenanthren: *α*-(Naphthyl-2)-*α*-propylen-*γ*-carbonsäure 100° (71).

9-Oxyphenanthren: Diphenyl-2-essigester, H₂SO₄ (70).

1-Phenanthrol: *α*-Naphthylparaconsäure 340° (71 a).

Beschreibung der Synthesen.

1. *o-Phenylphenol* C₆H₅C₆H₄OH.

1. 10 g Diphenyläther + 3,43 g Mg, 11 g C₂H₅Br, Ä, bei 130° konz. 15 Stn. 170—190°. A: 0,65 g.¹

2. 40 g Anilin diazotieren, + Phenol Wb. A: 1,5 g.²

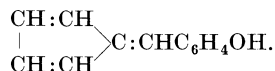
5-Nitroderivat: Na-Nitromalondialdehyd, 6 T. Wasser + Methylbenzylketon, 5 T. A + 1 Mol n-NaOH 12 Stn. stehen. A: 88,2%³

2. *p-Phenylphenol* C₆H₅C₆H₄OH.

40 g Anilin diazotieren, + Phenol Wb. A: 20 g.²

2-Methoxy-2'-nitrodiphenyl: *o*-Jodanisol 220—260° + allm. *o*-Jodnitrobenzol, Cu.⁴

3. *ω*-(4-Oxyphenyl)fulven



Methyläther: 1. 3,3 g Cyclopentadien, 6,8 g Anisaldehyd in 18 ccm 4,8proz. methylalk. KOH, schwach kühlen.⁵

2. CyclopentadienylMgBr, Ä + Anisaldehyd, Ä.⁶

4. *1-Vinylnaphthol-2*: CH₂:CHC₁₀H₆OH.

1-β-Nitroderivat: 2-Oxynaphthaldehyd-1, Nitromethan, alk. KOH.⁷

5. *o-Benzylphenol* C₆H₅CH₂C₆H₄OH.

1. 928 g Na-Phenolat, 1 l Toluol, 1012 g Benzylchlorid 12 Stn. stehen 5 Stn. 160°. A: 757 g.⁸

2. 1 Mol Phenol, 1 Mol Benzylchlorid, 50 g Toluol + 2—3% P₂O₅ 130—135°. Daneben *p-Benzylphenol*. A: *o* + *p* 70%⁹

Methyläther: 8,1 g 2-Methoxybenzylbromid auf 1,24 g Mg, 8 g Brombenzol, 30 ccm Ä, 1/2 St. kochen. A: 60%¹⁰

¹ SPÄTH: Monatsh. Chem. **35**, 328 (1914).

² NORRIS: Amer. chem. Journ. **29**, 123 (1903).

³ HILL, HALE: Amer. chem. Journ. **33**, 8 (1905).

⁴ MASCARELLI, GATTI: Congr. chim. pura appl. **4**, 503 (1933).

⁵ THIELE, BALHORN: Liebigs Ann. **348**, 10 (1906).

⁶ GRIGNARD, COURTOT: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 1765 (1914).

⁷ REMFRY: Journ. chem. Soc. London **99**, 286 (1911).

⁸ CLAISEN: Liebigs Ann. **442**, 224 (1925).

⁹ ANDRIANOW: Russ. Journ. allg. Chem. **6**, 846 (1936).

¹⁰ SPÄTH: Monatsh. Chem. **34**, 1998 (1913).

6. *p*-Benzylphenol $C_6H_5CH_2C_6H_4OH$.

1. 80 g Phenol, 50 g Benzylchlorid, Zn in $CHCl_3$ kochen. A: üb. 30%.¹ Oder mit sehr wenig $ZnCl_2$ 40 Min. stehen lassen.²
 2. 20 g Phenylacetat, 10 g Benzylchlorid, wenig $AlCl_3$ nach 20 Min. dest.³ Oder 50 g Benzylalkohol, 50 g Phenol + 60 g $AlCl_3$ 40° rühren, 2 T stehen. A: 30,4 g.⁴
 3. 36 g Phenol, 40 g Benzylalkohol, 140 g Eg + allm. 1½ Vol. H_2SO_4 unter Wasserkühlung.⁵ Oder mit $ZnCl_2$ erwärmen.⁶
 4. 50 g Phenolbenzyläther 8 Stn. kochen. A: 4 g.⁷
 5. 282 g Phenol, 378 g Benzylchlorid, 8,42 g PCl_5 , 150 g Toluol 7 Stn. 130—135°.⁸
- Methyläther*: 1. 9 g 4-Methoxybenzylbromid, 25 ccm Ä auf 1,24 g Mg, 8 g Brombenzol, 20 ccm Ä. 5 Min. kochen. A: 7 g.⁹
2. Anisol, Benzylchlorid, Zn erwärmen;¹⁰ oder mit $AlCl_3$.¹¹

6 a. *p*-Benzyl-*o*-kresol.

50 g *o*-Tolylbenzyläther 18 Stn. kochen. A: 10 g.¹²

7. Benzhydrol $(C_6H_5)_2CHOH$.

1. C_6H_5MgBr , Ä + Aethylformiat.¹³
 2. 1/5 Mol Benzaldehyd, 1/5 Mol C_6H_5MgJ [Jodbenzol, Mg, Bzl + 1/100 Mol Dimethylanilin]. A: 63%.¹⁴
 3. 2,4 g Mg, 20,4 g Jodbenzol, 40 ccm Ä kühlen, auf 10,6 g Benzaldehyd, 30 ccm Ä 0° tropfen. A: fast quant.¹⁵
- 4-Jodderivat*: 12,7 g *p*-Jodbenzaldehyd auf 10 g Brombenzol, 1,6 g Mg, 20 ccm Ä, 2 Stn. kochen. A: 74%.¹⁶

7 a. *o*-Benzyl-*p*-kresol.

52 g Na-*p*-Kresolat, 120 g Toluol, 51 g Benzylchlorid 12 Stn. stehen, 5 Stn. 160°. A: 42 g.¹⁷

8. 4'-Oxy-4-methyldiphenyl $CH_3C_6H_4C_6H_4OH$.

p-Toluoldiazoniumsalz, Phenol schütteln.¹⁸

9. 4-Propenyl-naphthol-1 $CH_3CH:CHC_{10}H_6OH$.

Methyläther: 4-Methoxynaphthaldehyd-1 + 3 T. Propionsäureanhydrid, 1 T. Na-Propionat 18 Stn. 180°.¹⁹

10. 1-Allylnaphthol-2 $CH_2:CHCH_2C_{10}H_6OH$.

Allyl- β -naphthyläther längere Zeit 210° oder im Vakuum dest. A: fast quant.²⁰

¹ ZINCKE, WALTER: Liebigs Ann. **334**, 373 (1904).

² RENNIE: Journ. chem. Soc. London **41**, 220 (1882).

³ PERKIN, HODGKINSON: Journ. chem. Soc. London **37**, 725 (1880).

⁴ HUSTON: Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 2777 (1924).

⁵ PATERNO, FILETI: Gazz. chim. Ital. **5**, 382 (1875).

⁶ LIEBMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 1844 (1881).

⁷ BEHAGEL, FREIENSEHNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **67**, 1372 (1934).

⁸ Russ. P. 48217 (1936).

⁹ Siehe Note 10 auf S. 625.

¹⁰ PATERNO: Gazz. chim. Ital. **1**, 589 (1871).

¹¹ GOLDSCHMIDT, LARSEN: Ztschr. physikal. Chem. **48**, 429 (1904).

¹² BEHAGEL, FREIENSEHNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **67**, 1372 (1934).

¹³ MASSON: Compt. rend. Acad. Sciences **135**, 533 (1902).

¹⁴ TSCHELINZEFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 4539 (1904).

¹⁵ MARSHALL: Journ. chem. Soc. London **107**, 515 (1915). — GATTERMANN: Praxis, 12. Aufl., 327 (1914).

¹⁶ ULLMANN, MEYER: Liebigs Ann. **332**, 78 (1904). — WILLGERODT, BOGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 3453 (1905).

¹⁷ Siehe Note 8 auf S. 625.

¹⁸ D. R. P. 58001 (1891).

¹⁹ ROUSSET: Bull. Soc. chim. France (3), **17**, 814 (1897).

²⁰ CLAISEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3159 (1912). — D. R. P. 268099 (1913).

11. *2-Allylnaphthol-1* $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$.
Allyl- α -naphthylaether 1 St. 230°. A: 60%.¹
- 11 a. *p-Oxy-1.1-diphenylaethan* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)\text{HC}_6\text{H}_4\text{OH}$.
17,7 g Phenol, 21 g Methylphenylcarbinol, Petrolaether oder CS_2 , 115 g AlCl_3
rühren unter 40°. A: 35%.²
12. *2-Isopropenylnaphthol-1* $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$.
16 g 1-Oxynaphthalincarbonsäure-2-methylester, 60 ccm Bzl E.K. auf 84 g
 CH_3MgJ , Ä. 5 Stn. Wb. A: 60%.³
- 12 a. *β -Butenyl- α -naphthol*.
 β -Butenyl- α -naphthylaether, 2mal im Vak. dest. A: 50%.⁴
13. *α -Oxydibenzyl* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHOHC}_6\text{H}_5$.
1. Üb. BenzylMgBr, Ä + Benzaldehyd.⁵
2. 45 g Benzaldehyd, 1 Vol. Ä allm. auf 60 g Benzylchlorid, 28 g Mg, 350 ccm Ä
Wb. 2 Stn. + 45 g Benzaldehyd, 1 Vol. Ä 1 St. kochen. A: 95%.^{6, 7}
Aethylaether: 15,7 g Brombenzol, 2,43 g Mg, Ä bei 110° konz. + 15,5 g Chlor-
acetal 1 $\frac{1}{2}$ Stn. 120°. A: 31%.⁸
14. *α -Phenyl- α -(4-oxyphephenyl)aethan* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$.
1. Styrol, Phenol + 1 Vol. H_2SO_4 , 9 Vol. Eg 2 T. stehen. A: über 40%.⁹
2. Styrol, Phenol, HJ erhitzen.¹⁰
15. *Methyldiphenylcarbinol* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COHCH}_3$.
1. K-Acetat, Ä + $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹¹ Oder Essigester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹² Oder mit
Acetylchlorid. A: 39%.¹³
2. Acetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹⁴
3. 10 g Benzophenon, 10 g Bzl auf 5 g Mg, 30 g CH_3J , 50 ccm Ä. A: sehr gut.¹⁵
4. Benzylacetat auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. Köhlen.¹⁶
 β -Chlorderivat: 3 Mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä auf 1 Mol Chloressigester.¹⁷
- 15 a. *Aethyldiphenylcarbinol* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COHC}_2\text{H}_5$.
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, Propionylchlorid. A: 5%.¹³
16. *2-Methylbenzhydrol* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OH}$.
11,4 g Bromtoluol, 1,7 g Mg, Ä + 6,6 g Benzaldehyd, Ä.¹⁸

¹ CLAISEN, EISLEB: Liebig's Ann. **401**, 61 (1913).² HUSTON, LEWIS, GROTEMUT: Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 1366 (1927).³ PREISSECKER: Monatsh. Chem. **35**, 891 (1914).⁴ BRAUN, SCHIRMACHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 549 (1923).⁵ Siehe Note 15 auf S. 626.⁶ SCHMIDLIN, GARCIA-BANUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3199 (1912).⁷ GARCIA-BANUS: Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **26**, 372 (1928).⁸ SPÄTH: Monatsh. Chem. **35**, 466 (1914).⁹ PICKARD, LITTLEBURY: Journ. chem. Soc. London **89**, 468 (1906).¹⁰ STOERMER, KIPPE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 4012 (1903).¹¹ D. R. P. 166899 (1906).¹² MASSON: Compt. rend. Acad. Sciences **135**, 533 (1902).¹³ GILMAN, FOTHERGILL, PARKER: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 748 (1929).¹⁴ TIFFENEAU: Ann. Chim. (8), **10**, 359 (1907).¹⁵ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2646 (1902).¹⁶ STADNIKOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 2118 (1916).¹⁷ KLAGES, KESSLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1754 (1906).¹⁸ TSCHITSCHIBABIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **41**, 1117 (1909).

17. *4-Methylbenzhydrol* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OH}$.

1. Benzaldehyd, p-TolylMgJ, Ä. A: mäßig.¹
2. 22 g p-Tolylbenzylaether, 8 g Na 28 Stn. Wb. A: 3 g.²

18. *Propenyl- α -naphthylcarbinol* $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CHOHCH}:\text{CHCH}_3$.
15 g Crotonaldehyd + 50 g Bromnaphthalin, 6 g Mg, Ä.³19. *eso-Benzyl-m-kresol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{OH}$.
50 g m-Kresol, 50 g Benzylalkohol, 120 g ZnCl_2 .⁴19 a. *Benzylphenylcarbinol*.

- 20 g Dibenzylaether, 8 g Na 40 Stn. Wb. A: 3 g.²

20. *Methylphenylbenzylcarbinol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OH}$.

1. Acetophenon, BenzylMgCl(Br), Ä.⁶
2. 18 g Desoxybenzoin, 2 g CH_3MgJ , Ä i. d. K. A: über 16 g.⁶

21. *α - β -Diphenylpropylalkohol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OH}$.

1. Hydratropaaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.⁷
2. PhenylMgBr, Ä auf Methylphenylaethylenoxyd.⁸

22. *α - α -Diphenylpropylalkohol* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COHCH}_2\text{CH}_3$.

1. Propionsäureester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.⁹
2. 30 g Benzophenon, 30 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, 150 ccm Bzl, 21,5 g Na. A: 8%.¹⁰
3. 20 g Benzophenon, 100 ccm Ä + 10 g Na, 25 g $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Ä E. K., H_2 - oder N_2 -Atm. 2 T stehen. A: 18 g.¹⁰
4. Benzophenon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä i. d. K.^{6, 11}

23. *Methylphenyl-p-tolylcarbinol* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OH}$.

1. 11 g Acetophenon, 11 ccm Ä auf 2,15 g Mg, 19,5 g p-Jodtoluol, 50 ccm Ä 12 Stn. stehen.¹¹
2. Methyl-p-tolylketon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.⁷

24. *α -Phenyl- α -oxytolylaethan I* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{OH}$.

Styrol, o-Kresol + H_2SO_4 , Eg.¹²

25. *α -Phenyl- α -oxytolylaethan II* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{OH}$.

50 g Styrol, m-Kresol + H_2SO_4 , Eg. A: 32,5 g.¹²

26. *α - γ -Diphenylbutylalkohol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$.

β - δ -Dinitromethylaether: ω -Nitrostyrol, Methanol 25° + Na-Methylat, Methanol 40 Stn. stehen. A: 35%.¹³

¹ MARSHALL: Journ. chem. Soc. London **107**, 516 (1915). — COHEN, MARSHALL, WOODMAN: Journ. chem. Soc. London **107**, 894 (1915).

² SCHORIGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 2030 (1925).

³ SHURAKOWSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **41**, 1693 (1909).

⁴ VENTURI: Gazz. chim. Ital. **31 I**, 472 (1901).

⁵ HELL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 457 (1904). — SABATIER, MURAT: Compt. rend. Acad. Sciences **155**, 386 (1912).

⁶ KLAGES, HEILMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1448 (1904).

⁷ TIFFENEAU: Ann. Chim. (8), **10**, 359 (1907).

⁸ TIFFENEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **140**, 1460 (1905).

⁹ Siehe Note 12 auf S. 627.

¹⁰ SCHORIGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2715 (1908).

¹¹ HELL, BAUER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 231 (1904).

¹² KÖNIGS, CARL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 3895 (1891).

¹³ MEISENHEIMER, HEIM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 471 (1905).

27. *Aethylphenylbenzylcarbinol* $C_6H_5CH_2C(C_2H_5)(C_6H_5)OH$.

1. Desoxybenzoin, C_2H_5MgJ , Ä i. d. K.¹
2. Aethylphenylketon, $BenzylMgCl$, Ä.²

28. *Isopropylidiphenylcarbinol* $(C_6H_5)_2COHCH(CH_3)_2$.

1. Benzophenon, $IsopropylMgJ$, Ä.²
2. C_6H_5MgBr , Ä + Isobuttersäureester.²

29. *Propylidiphenylcarbinol* $(C_6H_5)_2COHCH_2CH_2CH_3$.

1. Buttersäureester + C_6H_5MgBr , Ä 1 St. Wb.³
2. Benzophenon + $PropylMgJ$, Ä.⁴

30. *Dimethylbenzhydrylicarbinol* $(C_6H_5)_2CHC(CH_3)_2OH$.

α -Chlorderivat: Acetonchloroform, 5—6 Mol Bzl, 2 Mol $AlCl_3$ 14—21 T Wb.⁵

31. *eso-Benzylcarvacrol* $C_6H_5CH_2C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]OH$.

50 g Carvacrol, 36 g Benzylalkohol, 120 g $ZnCl_2$ 6 Stn. 150—160° schütteln. A: 50%.⁶

32. *eso-Benzylthymol* $C_6H_5CH_2C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]OH$.

70 g Thymol, 70 g Benzylchlorid, 10—15 g Zn erwärmen.⁷

33. *Methylbenzyl- β -phenaethylcarbinol* $C_6H_5CH_2CH_2C(CH_3)OHCH_2C_6H_5$.

37 g Benzylaceton, 1 Vol. Ä auf 16 g Mg , 32 g Benzylchlorid, Ä. 2 Stn. Wb.⁸

34. *Aethylidibenzylcarbinol* $C_6H_5CH_2C(C_2H_5)OHCH_2C_6H_5$.

1. α,α -Diphenylaceton, C_2H_5MgJ , Ä.⁹
2. Propionsäureester, Benzylchlorid, Mg , Ä; Ä abdest. 2 Stn. 100°. A: gut.¹⁰

35. *Isobutylidiphenylcarbinol* $(CH_3)_2CHCH_2COH(C_6H_5)_2$.

Isovaleriansäuremethylester, C_6H_5MgBr , Ä.⁹

35 a. *2-Methyl-4,4-diphenyl-2-pentanol* $(C_6H_5)_2C(CH_3)CH_2COH(CH_3)_2$.

CH_3MgJ , Ä, β,β -Diphenylbuttersäureester.¹¹

36. *Tert. Butylidiphenylcarbinol* $(C_6H_5)_2COHC(CH_3)_3$.

1. ω,ω,ω -Trimethylacetophenon, C_6H_5MgBr , Ä 2 Stn. kochen.¹²
2. 9 g Trimethyllessigester, 20 ccm Ä auf 25 g Brombenzol, 4 g Mg , 50 ccm Ä. 2 Stn. kochen.¹³

37. *Amyldiphenylcarbinol* $CH_3[CH_2]_4C(C_6H_5)_2OH$.

Capronsäureester, C_6H_5MgBr , Ä.³

¹ Siehe Note 6 auf S. 628.

² SABATIER, MURAT: *Compt. rend. Acad. Sciences* **156**, 1431 (1913).

³ MASSON: *Compt. rend. Acad. Sciences* **135**, 534 (1902). — SKRAUP, FREUNDLICH: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **55**, 1078 (1922).

⁴ KLAGES, HELLMANN: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **37**, 1451 (1904).

⁵ WILLGERODT, GENIESER: *Journ. prakt. Chem.* (2), **37**, 366 (1888).

⁶ VENTURI: *Gazz. chim. Ital.* **31 I**, 469 (1901).

⁷ MAZZARA: *Gazz. chim. Ital.* **11**, 347 (1881).

⁸ ORECHOW, MEERSON: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **45**, 1927 (1912).

⁹ SABATIER, MURAT: *Compt. rend. Acad. Sciences* **156**, 1952 (1913).

¹⁰ DAVIES, KIPPING: *Journ. chem. Soc. London* **99**, 299 (1911).

¹¹ BERGMANN, TAUBADEL, WEISS: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **64**, 1493 (1931).

¹² LUCAS: *Compt. rend. Acad. Sciences* **150**, 1060 (1910).

¹³ SCHLENK: *Liebigs Ann.* **394**, 212 (1912).

- 37 a.** *Diphenyl-1.1-pentanol-2.*
Diphenylacetaldehyd, PropylMgJ, Ä.¹
- 37 b.** *2.2-Diphenylpentanol-3.*
 α,α -Diphenylpropionaldehyd, C_2H_5MgBr , Ä.²
- 38.** *β -Oxy- β -methyl- α,α -ditolylpropan* $(CH_3C_6H_4)_2CHC(CH_3)_2OH$.
 α -Chlorderivat: Acetonchloroform, Toluol, 2 Mol $AlCl_3$. Wochenlang Wb.³
- 38 a.** *Diphenyl-1.1-hexanol-2.*
Diphenylacetaldehyd, ButylMgJ, Ä.¹
- 39.** *1.1-Diphenyl-4-methyl-2-pentanol.*
Diphenylacetaldehyd, $i-C_4H_9MgBr$, Ä.⁴
- 39 a.** *2.2-Diphenyl-3-methylbutanol-3.*
 α,α -Diphenylpropionsäureester, CH_3MgJ , Ä.²
- 40.** *α -Oxy- β -methyl- β -aethyl- α,α -diphenylbutan* $(C_6H_5)_2COHC(CH_3)(C_2H_5)_2$.
 ω -Methyl- ω,ω -diaethylacetophenon, C_6H_5MgBr , Ä.⁵
- 41.** *Hexyldiphenylcarbinol* $(C_6H_5)_2COH[CH_2]_5CH_3$.
Hexylphenylketon, C_6H_5MgBr , Ä.⁶
- 42.** *β -Oxy- γ -methyl- γ -aethyl- α,β -diphenylpentan* $C_6H_5CH_2C(C_6H_5)OHC(CH_3) \cdot (C_2H_5)_2$.
 ω -Methyl- ω,ω -diaethylacetophenon, BenzylMgCl, Ä.⁵
- 43.** *β,β -Diaethyl- α,α -diphenylbutylalkohol* $(C_6H_5)_2COHC(C_2H_5)_3$.
 ω,ω,ω -Triethylacetophenon, C_6H_5MgBr , Ä.⁵
- 44.** *ϑ -Oxy- β,β,ζ -trimethyl- α,ι -diphenylnonan* $C_6H_5CH_2C(CH_3)_2[CH_2]_3CH(CH_3) \cdot CH_2CHOHCH_2C_6H_5$.
Citronellal, BenzylMgCl, Ä.⁷
- 45.** *Pentacyldiphenylcarbinol* $CH_3[CH_2]_{14}C(C_6H_5)_2OH$.
12 g Palmitinsäuremethylester langsam auf 2,5 g Mg, 15,3 g C_6H_5J , 30 ccm Ä.⁸
- 46.** *Heptacyldiphenylcarbinol* $CH_3[CH_2]_{16}C(C_6H_5)_2OH$.
Stearinsäuremethylester, C_6H_5MgBr , Ä.⁸
- 46 a.** *γ -Phenylzimmtalkohol.*
9,5 g Mg (mit C_2H_5Br angeätzt), 90 g β,β -Diphenylvinylbromid, 300 ccm Ä.
18 g Formaldehyd einleiten. A: 21%. Analog γ -Phenyl- β -methylzimmtalkohol.⁹
- 47.** *2-Oxystilben* $C_6H_5CH:CHC_6H_4OH$.
4'-Nitromethylaether: 1,5 g Salicylaldehydmethyläther, 1,9 g p-Nitrophenyllessig-
säure, Piperidin $\frac{1}{2}$ Stn. 120°. A: 1 g.¹⁰

¹ BILLARD: Bull. Soc. chim. France (4), **29**, 443 (1921).² RAMART: Compt. rend. Acad. Sciences **173**, 1182 (1921).³ Siehe Note 5 auf S. 629.⁴ TIFFENEAU, ORECHOW: Bull. Soc. chim. France (4), **33**, 195 (1923).⁵ RAMART-LUCAS: Ann. Chim. (8), **30**, 373, 402 (1913).⁶ Siehe Note 4 auf S. 629.⁷ RUPE: Liebigs Ann. **402**, 161 (1913).⁸ RYAN, DIXON: Proceed. Irish Acad. **29 B**, 235 (1912).⁹ Siehe Note 13 auf S. 629. ¹⁰ PFEIFFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 1793 (1915).

48. 3-Oxystilben $C_6H_5CH:CHC_6H_4OH$.

4'-Nitromethyläther: 2,9 g 3-Methoxybenzaldehyd, 3,6 g p-Nitrophenylessigsäure, etwas Piperidin 3 Stn. 160° .¹

49. 4-Oxystilben: $C_6H_5CH:CHC_6H_4OH$.

5 g p-Oxybenzaldehyd, 5 g Phenylelessigsäure, 1 ccm Piperidin 5 Stn. 150° .²

Methyläther: 1. Anisaldehyd auf BenzylMgBr, Ä.³

2. Anisaldehyd, Phenylelessigsäure, Rohr 8 Stn. 240° . A: 20%⁴

4'-Nitromethyläther: 1,4 g Anisaldehyd, 1,9 g p-Nitrophenylessigsäure + CaCl₂ Rohr 6 Stn. 130° . A: sehr gut. Oder + 15 Tr. Piperidin, ebenso A: 50%^{0,1}

4'-Chlormethyläther: p-Chlorphenylessigsäure, Anisaldehyd 20 Stn. 300° . A: vorzüglich.⁴

2'.4'-Dinitroderivat: 1 g 4-Oxybenzaldehyd, 1,5 g 2.4-Dinitrotoluol, 3 Tr. Piperidin 3 Stn. 160° . A: mäßig.⁵

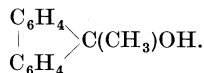
2'.4'-Dinitromethyläther: 50 g Anisaldehyd, 68 g 2.4-Dinitrotoluol, 75 Tr. Piperidin kurz 180° , 2 Stn. 150° . A: 67%^{0,5}

α '-Nitromethyläther: 1,4 g Phenylnitromethan, 1,4 g Anisaldehyd, etwas A, + 0,05 g HCl·NH₂CH₃, 0,02 g Na₂CO₃ 20° 8 T stehen. A: 85%^{0,6}

50. α -Phenyl- α -[4-oxyphenyl]äthylen $C_6H_5C(:CH_2)C_6H_4OH$.

Methyläther: 4-Methoxybenzophenon, CH₃MgJ, Ä.⁷ Analog Äthyläther.⁸

51. Methyl-diphenylencarbinol



5,2 g Fluorenon auf 0,7 g Mg, 8,5 g CH₃J, 25 ccm Ä. 20 Min. Wb. A: 95%⁹

2.7-Dibromderivat: 0,7 g Mg, 5 g CH₃J, 15 ccm Ä kühlen + 50 ccm Ä, 4 g 2.7-Dibromfluorenon 15 Min. Wb. Analog Homologe.¹⁰

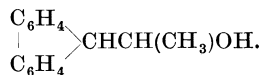
52. α -Phenyl- α -[4-oxyphenyl] α -propylen $C_6H_5C(:CHCH_3)C_6H_4OH$.

Methyläther: 4-Methoxybenzophenon, C₂H₅MgJ. A: über 50%^{0,11} Analog Äthyläther.¹²

53. α -Phenyl- α -[2-oxy-4-methylphenyl]äthylen $C_6H_5C(:CH_2)C_6H_3(CH_3)OH$.

3 g 6-Methyl-3-phenylcumaran + 7 g KOH, 50 ccm A Rohr 18 Stn. 200° . A: 80%^{0,13}

54. Methyl-(fluorenyl-9-)carbinol



Fluorenyl-9-MgBr, Ä + Acetaldehyd, Ä.¹⁴

¹ Siehe Note 10 auf S. 630.

² HEWITT, LEWCOCK, POPE: Journ. chem. Soc. London **101**, 605 (1912).

³ HELL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 457 (1904).

⁴ WALTHER, WETZLICH: Journ. prakt. Chem. (2), **61**, 175, 195 (1900).

⁵ PFEIFFER: Liebigs Ann. **411**, 132, 136 (1916).

⁶ KNOEVENAGEL, WALTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 4509 (1904).

⁷ STOERMER, SIMON: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 4166 (1904).

⁸ BUSIGNIES: Compt. rend. Acad. Sciences **151**, 516 (1910).

⁹ ULLMANN, WURSTEMBERGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 4107 (1905). — DAUFRESNE: Bull. Soc. chim. France (4), **1**, 1234 (1907).

¹⁰ SIEGLITZ, JASSAY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 2273 (1922).

¹¹ HELL, STOCKMAYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 226 (1904).

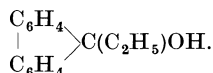
¹² BUSIGNIES: Compt. rend. Acad. Sciences **151**, 516 (1910).

¹³ STOERMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1861 (1911).

¹⁴ COURTOT: Ann. Chim. (9), **4**, 158, 220 (1915).

55. α -Phenyl- α -[6-oxo-3-methylphenyl]äthylen $C_6H_5C(:CH_2)C_6H_3(CH_3)OH$.
5-Methyl-3-phenylcumarin, alk. NaOH Rohr.¹

56. Äthylidiphenylcarbinol



18 g Fluorenon auf 3 g Mg, 14 g C_2H_5Br , Ä. A: 60%.²

56 a. α - γ -Diphenylallylkohol $C_6H_5CH:CHCHOHC_6H_5$.

47 g C_6H_5Br , 6 g Mg, Ä + allm. 25 g Zimtaldehyd, 4 Vol. Ä schütteln, 12 Stn. stehen. A: 21 g.³

57. Methylphenylstyrylcarbinol $C_6H_5CH:CHC(CH_3)(C_6H_5)OH$.

Benzalacetone, PhenylMgBr, Ä.⁴

57 a. *o*-Cinnamylphenol.

19 g Phenol-Na, 100 g Benzol, Cinnamylbromid 5 Stn. Wb. A: 60%.⁵

57 b. *o*-Cinnamyl-*p*-kresol.

21 g *p*-Kresol, 100 g Benzol, Na, Cinnamylbromid mehrere Tage stehen. A: 23 g.⁵

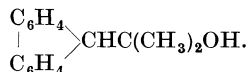
58. Allyldiphenylcarbinol $(C_6H_5)_2COHCH_2CH:CH_2$.

Allylbromid, Benzophenon, Ä + Mg. A: 60%.⁶

59. β - β -Di-*p*-tolylvinylalkohol $(CH_3C_6H_4)_2C:CHOH$.

Phenyläther: Phenoxyessigester + 2 Mol *p*-TolylMgBr, Ä. A: 65%.⁷

60. Dimethyl(fluorenyl-9-)carbinol



Fluorenyl-9-MgBr, Ä, Aceton, Xylol 70°. ⁸

61. Tetrahydronaphthylphenol $C_{10}H_{11}C_6H_4OH$.

40 g Dihydronaphthalin-1.4 kühlen + 28 g Phenol, 40 ccm Eg, 44 ccm H_2SO_4 , 1 T schütteln. A: 70%.⁹

62. Allylphenyl-*p*-tolylcarbinol $CH_3C_6H_4COH(C_6H_5)CH_2CH:CH_2$.

Phenyl-*p*-tolylketon, Allylbromid, Ä, Mg. A: 90%.¹⁰

64. Isopropenyläthylbenzylcarbinol $CH_2:C(CH_3)C(CH_2C_6H_5)_2OH$.

26 g α -Oxyisobuttersäureester, 50 ccm Ä auf 16 g Mg, Benzylchlorid, 250 ccm Ä. A: sehr gering.¹¹

65. γ -Oxy- γ -methyl- α - β -diphenyl- α -butylen $C_6H_5CH:C(C_6H_5)C(CH_3)_2OH$.

Stilben- α -carbonsäuremethylester, CH_3MgJ , Ä.¹²

¹ STOERMER, KIPPE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 4001 (1903).

² Siehe Note 9 auf S. 631.

³ NOMURA: Bull. Soc. chim. France (4), **37**, 1245 (1925).

⁴ KOHLER: Amer. chem. Journ. **31**, 659 (1904).

⁵ CLAISEN: Liebigs Ann. **442**, 224 (1925).

⁶ JAWORSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 437 (1909).

⁷ STOERMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2294 (1906).

⁸ Siehe Note 14 auf S. 631.

⁹ KOENIGS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 180 (1891).

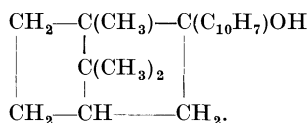
¹⁰ KUSJMIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **41**, 1314 (1909).

¹¹ PARRY: Journ. chem. Soc. London **99**, 1173 (1911).

¹² KOHLER, HERITAGE: Amer. chem. Journ. **33**, 162 (1905).

67. γ -Oxy- δ , δ -dimethyl- α , α -diphenyl- β -amylen $(C_6H_5)_2CHCH:COHC(CH_3)_3$.
Benzalpinakolin, C_6H_5MgBr , Ä; + Diphenylbrommethan kochen.¹

69. 2- α -Naphthylborneol

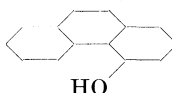


Campher, α -NaphthylMgBr, Ä.²

70. 9-Oxyphenanthren.

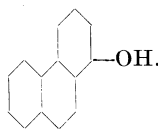
Diphenyl-2-essigester in 85proz. H_2SO_4 1 St. Wb.³

71. 4-Oxyphenanthren



α -(Naphthyl-2-) α -propylen- γ -carbonsäure längere Zeit 100° .⁴

71 a. 1-Phenanthrol



α -Naphthylparaconsäure $1/2$ St. $180-200^\circ$, 20 Min. 340° , dest. A: 15%.⁵

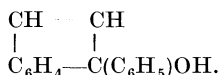
72. α , γ -Diphenylpropargylalkohol $C_6H_5C:CCH(C_6H_5)OH$.

1. 10 g Phenylacetylen-Na, 50 g Ä + Benzaldehyd, 3 T. Ä bei -5° schütteln.⁶
2. 13 g Phenylpropionaldehyd, 30 ccm Ä auf 2,4 g Mg, 16,5 g C_6H_5Br , 30 ccm Ä bei -5° . 1 St. stehen bei 5° . A: 7 g.⁷

73. Methylphenylphenylacetylenylcarbinol $C_6H_5C:COH(CH_3)C_6H_5$.

1. 10 g Phenylacetylen, Na, Ä + 11 g Acetophenon 14 Stn. i. d. K. A: 4 g.⁸
2. 9 g Phenylacetylen, 10 g Acetophenon kühlen + 2 g KOH schütteln, 24 Stn. 0° , 2 T 20° . A: 95%.⁹

75. 3-Oxy-3-phenylinden



1,2-Dibromderivat: Dibromindon, PhenylMgBr, Ä.¹⁰

77. 3-(α -Oxybenzyl)inden



Benzaldehyd auf Indenyl-3-MgBr, Ä 0° .¹¹

¹ KOHLER: Amer. chem. Journ. **38**, 540 (1907).

² BREDT: Journ. prakt. Chem. (2), **98**, 104 (1919).

³ SHERWOOD, SHORT, WOODOOK: Journ. chem. Soc. London **1936**, 322.

⁴ BEHREND, LUDEWIG: Liebigs Ann. **379**, 359 (1911).

⁵ SHOESMITH, GUTHRIE: Journ. chem. Soc. London **1928**, 2332.

⁶ MOUREU, DESMOTS: Compt. rend. Acad. Sciences **134**, 356 (1902).

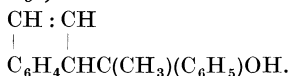
⁷ BRACHIN: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 1174 (1906).

⁸ NEF: Liebigs Ann. **308**, 281 (1899).

⁹ BERTRAND: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 657 (1903).

¹⁰ SIMONIS, KIRSCHTEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 578 (1912).

¹¹ COURTOT: Ann. Chim. (9), **4**, 102, 129 (1915).

78. 3-(α -Oxy- α -phenylaethyl)inden

Indenyl-3-MgBr, Ä + Acetophenon, Ä.¹

79. *p*-Benzyl- α -naphthol.

40 g α -Naphtholbenzylaether 20 Stn. 240°. A: 9 g.²

79 a. α -Benzyl- β -naphthol.

1. 40 g Phenolbenzylaether, 32 g β -Naphthol, Zink 18 Stn. kochen. A: 15 g.

2. 50 g β -Naphtholbenzylaether 20 Stn. 240—250°. A: 5 g.²

80. α -Naphthylphenol C₁₀H₇C₆H₄OH.

α -Naphthalindiazoniumsalzlösung, Phenol 80—90°. Analog β -Naphthylphenol.³

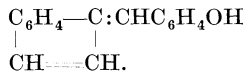
82. 3-Phenylnaphthol-1 C₆H₅C₁₀H₆OH.

β -Benzylzimtsäure, H₂SO₄ 0°. 12 Stn. stehen.⁴

82 a. *o*-Benzyl- α -naphthol.

29 g α -Naphthol, 100 g Toluol, 4,6 g Na + 26 g Benzylchlorid mehrere Stunden kochen. A: 26 g. Analog *o*-Benzyl- β -naphthol. A: 70%.⁵

83. 3-(4-Oxybenzal)inden



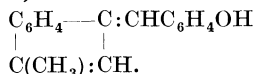
Indenyl-3-MgBr, Ä + 4-Oxybenzaldehyd, Ä Wb.⁶

Methylaether: 18 g 65proz. Inden, 14 g Anisaldehyd + 200 ccm Methanol, 100 ccm methylalk. 28proz. KOH 3 Stn. stehen. A: über 10 g.⁷

84. Phenyl- α -naphthylcarbinol C₆H₅CHOHC₁₀H₇.

5 g Benzaldehyd auf α -NaphthylMgBr, Ä (aus 5 g Bromnaphthalin). A: 1 g.⁸

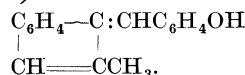
85. 1-Methyl-3-(4-oxybenzal)inden



Methylaether: 1. 4,7 g 1-Anisylinden, 0,5 g Trioxymethylen, 50 ccm A + 30 ccm methylalk. 28proz. KOH 17 Min. kochen. A: 3,5 g.⁹

2. 1,3 g Methylinden, 1,4 g Anisaldehyd, 20 ccm Methanol + 10 ccm alk. KOH 24 Stn. stehen. A: 1,8 g.⁷

86. 2-Methyl-3-(4-oxybenzal)inden



Methylaether: 2-Methylinden, Anisaldehyd, methylalk. KOH. A: gut.¹⁰

¹ Siehe Note 11 auf S. 633.

² BEHAGEL, FREIENSEHNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **67**, 1372 (1934).

³ HÖNIGSCHMID: Monatsh. Chem. **23**, 824 (1902).

⁴ RUHEMANN: Journ. chem. Soc. London **97**, 461 (1910).

⁵ CLAISEN: Liebigs Ann. **442**, 224 (1925).

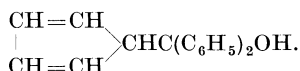
⁶ COURTOT: Ann. Chim. (9), **4**, 207 (1910).

⁷ THIELE, BÜHNER: Liebigs Ann. **347**, 266 (1906).

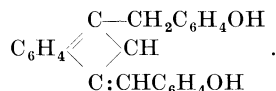
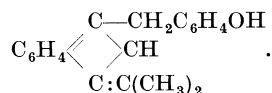
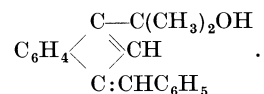
⁸ ACREE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2757 (1904).

⁹ WÜEST: Liebigs Ann. **415**, 310 (1918).

¹⁰ BRAUN, KRUBER, DANZIGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 2652 (1916).

87. *Diphenylfulvanol*

Benzophenon + CyclopentadienylMgBr, Ä 0°.¹

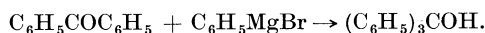
88. *1-Isopropyl-3-(4-Oxybenzal)inden**Methylaether*: 10 g 1-Isopropylinden, 9 g Anisaldehyd, 20 ccm methylalk. 27proz. KOH 24 Stn. stehen. A: 12 g.²89. *1-(4-oxybenzyl)3-isopropylideninden**Methylaether*: 15 g 1-Anisylinden, 75 ccm Aceton, 50 ccm methylalk. 27proz. KOH 2¼ Stn. Wb. A: 17,5 g.²90. *1-(α-Oxyisopropyl)3-benzalinden*

1-(α-Oxyisopropyl)inden oder 3-(α-Oxyisopropyl)inden + Benzaldehyd, Methanol, Na-Alkoholat.³

91. *1-Methyl-bis-phenylacetylenylcarbinol* (C₆H₅C:C)₂C(CH₃)OH. PhenylacetylenMgBr, Ä + Essigester.⁴

XV. Alkohole mit drei Benzolringen.

Methode von GRIGNARD.

Aus *Benzophenonen* usw. nach dem Schema:*Tritanol*.⁵ Benzophenon, C₆H₅MgBr, Ä. *4-Chlorderivat*: 4-Chlorbenzophenon, C₆H₅MgBr, Ä oder Benzophenon, p-ChlorphenylMgJ, Ä (4).*Diphenylbenzylcarbinol*: Benzophenon, BenzylMgCl, Ä. Oder mit Desoxybenzoin, C₆H₅MgBr, Ä (5).*Dimethyl-3.3-triphenyl-1.2.4-butanol-2*: BenzylMgBr, Ä, Dimethylbenzylacetonphenon (19 a).*Diphenyl-o-tolylcarbinol*: Benzophenon, o-TolylMgBr, Ä (8).*Diphenyl-m-tolylcarbinol*: Benzophenon, m-TolylMgBr, Ä (9).

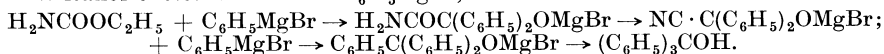
¹ GRIGNARD, COURTOT: Compt. rend. Acad. Sciences 158, 1766 (1914).

² THIELE, MERCK: Liebigs Ann. 415, 268 (1918).

³ COURTOT: Ann. Chim. (9), 4, 126 (1915).

⁴ JOZITSCH: Bull. Soc. chim. France (3), 28, 923 (1902).

⁵ Tritanol entsteht auch aus C₆H₅MgBr, Ä und Oxamaethan nach dem Schema:



MCKENZIE, DUFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1335 (1927).

Diphenyl-p-tolylcarbinol: Benzophenon, p-TolylMgBr, Ä. Oder Phenyl-p-tolylketon, C_6H_5MgBr , Ä (10).

1.1.2-Triphenylpentanol-1: Propyldeoxybenzoin, C_6H_5MgBr , Ä (21 a).

1.1.2-Triphenylhexanol: Butyldeoxybenzoin, C_6H_5MgBr , Ä (21 b).

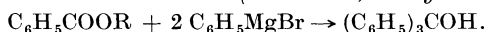
Tri-p-tolylcarbinol: Di-p-tolylketon, p-TolylMgBr, Ä (18).

Aethylphenylbenzhydrilcarbinol: $\omega\omega$ -Diphenylacetophenon, C_6H_5MgBr , Ä (19).

Dibenzyl(δ -phenyl- α - γ -butadienyl)carbinol: Cinnamalessigsäuremethylester, BenzylMgBr, Ä (36).

1.3.3-Triphenyl-2-methylbutanol-2: 2.2-Diphenylbutanon-3, $C_6H_5CH_2MgCl$, Ä (20 b).

Aus aromatischen Carbonsäureestern (Chloriden, Anhydriden):



Tritanol: Benzoessäureester, C_6H_5MgBr , Ä.¹ Benzoylchlorid, C_6H_5MgBr , Ä. Benzoessäureanhydrid, C_6H_5MgBr , Ä.² *2-Chlorderivat*: 2-Chlorbenzoessäuremethylester, C_6H_5MgBr , Ä. *Aethyläther*: Benzoessäureester, C_6H_5MgBr , Ä (4).

Diphenylbenzylcarbinol: Phenylessigester, C_6H_5MgBr , Ä (5).

Diphenyl-o-tolylcarbinol: o-Toluylsäuremethylester, C_6H_5MgBr , Ä (8).

Diphenyl-m-tolylcarbinol: m-Toluylsäureester, C_6H_5MgBr , Ä (9).

Diphenyl-p-tolylcarbinol: p-Toluylsäureester, C_6H_5MgBr , Ä (10).

Dibenzylphenylcarbinol: Benzoessäureester, BenzylMgCl, Ä (11).

Diphenyl- β -phenaethylcarbinol: Hydrozimtsäureester, C_6H_5MgBr , Ä (13).

Phenyldi-p-tolylcarbinol: Benzoessäureester, p-TolylMgBr, Ä (15).

Tribenzylcarbinol: Phenylessigester, BenzylMgCl, Ä (17).

Tri-p-tolylcarbinol: p-Tolylsäureester, TolylMgJ, Ä (18).

Dibenzyl- β -phenaethylcarbinol: Hydrozimtsäureester, BenzylMgCl, Ä (21).

3.3.4-Triphenyl-2-methylbutanol-2: Benzylidiphenylessigsäurebenzylester, CH_3MgJ , Ä. (20 a).

Tris- β -phenylaethylcarbinol: β -PhenylaethylMgBr, Ä, Hydrozimtsäureester (7 a).

Mit Kohlendioxyd, Kohlenoxysulfid, Phosgen, Chlorameisensäureester.

Tritanol: C_6H_5MgBr , Ä mit CO_2 , $COCl_2$, COS (4).

Tribenzylcarbinol: BenzylMgCl, Ä, Chlorameisensäureester (17).

Mit Aldehyden.

α - β -Triphenylpropylalkohol: α - α -Diphenylpropionaldehyd, C_6H_5MgBr , Ä (14).

2.2.3-Triphenylpropylalkohol: Diphenylpropanal, C_6H_5MgBr , Ä (16).

Mit Aluminium- oder Eisenchlorid.

Tritanol: Benzol, $CHCl_3$ mit $AlCl_3$ oder $FeCl_3$, oder Benzol, Chlorpikrin, $AlCl_3$ (4).

Dimethyltritylcarbinol: Acetonchloroform, Benzol, $AlCl_3$ (20).

Dimethyl(hexamethyltrityl)carbinol: Acetonchloroform, p-Xylol, $AlCl_3$ (22).

Methode von SCHLUBACH.

Tritanol: 35,5 g Quecksilberdiphenyl, 6,9 g Na, 300 ccm Benzol. CO einleiten, 8 T schütteln. A: 3,5 g.³

¹ Ausbeute fast 100%, mit Benzoessäurephenylester 75%.

² GILMAN, FOTHERGILL, PARKER: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 748 (1929).

³ SCHLUBACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 1914 (1919).

Mit Natrium oder Chrom.

Tritanol: Brombenzol, Na mit Benzaldehyd oder Oxalester. Oder mit Benzophenon, Na.¹ Chlorbenzol, Benzol, Kohlensäureester, Na. Na-Phenyl mit Benzophenon, Benzoylchlorid oder Benzoesäureester. Benzoylchlorid, Benzol und Chrom (4).

β.β-Triphenylaethylalkohol: Triphenylmethyl-Na, Formaldehyd (6).

2.2.3-Triphenylpropylalkohol: Diphenylbenzylmethyl-Na, Trioxymethylen (16).

Durch Sonnenlicht.

Diphenylbenzylcarbinol: Benzophenon, Toluol belichten (5).

Diphenyl-α-phenethylcarbinol: Benzophenon, Aethylbenzol belichten (12).

Alkohole mit einer Doppelbindung.

Diphenylstyrylcarbinol: Benzalacetophenon, aeth. C_6H_5Li (30 a).

C_6H_5Li addiert sich glatt an die CO-Funktion des ungesättigten Ketons, während C_6H_5MgBr , Ä in 1.4 addiert wird.

Triphenylvinylalkohol: Diphenylchloracetylchlorid, C_6H_5MgBr , Ä (29).

1.3.3-Triphenylallylalkohol: Diphenylvinylmagnesiumbromid, Ä, Benzaldehyd (29 a).

1-Oxyperylen: β -Naphthylendioxyd, $AlCl_3$ (37).

Alkohole mit dreifacher Bindung.

Diphenylphenylacetylenylcarbinol: C_6H_5MgBr , Ä, Phenylbenzoylacetylen oder Phenylacetylen-Na, Benzophenon. Oder Phenylacetylenylmagnesiumbromid, Ä, Benzophenon (31).

Triphenylaethinylcarbinol: Phenylacetylen, C_2H_5MgBr , Ä mit Phenylpropionylsäurechlorid. Viel besser als Phenylacetylen-Na, Phenylpropionylsäurechlorid. Oder Phenylacetylenylmagnesiumbromid, Ä, Kohlensäureester (35 a).

Bis-phenylaethinylphenylcarbinol: Phenylacetylen, C_2H_5MgBr , Ä, Benzoylphenylacetylen (35 b).

Phenylaethinyl-diphenylcarbinol: Phenylaethinylmagnesiumbromid, Ä, Benzophenon.²

Diphenyl-p-tolylaethinylcarbinol: p-Tolylaethinylmagnesiumbromid, Ä, Benzophenon.³

Verbindungen mit einem Cycloparaffinring.

1-Methyl-2.2.3-triphenylcyclobutan-1-ol: Diphenylketenstyrol, CH_3MgJ , Ä (25 a).

XVI. Phenole mit drei Benzolringen.

2.6-Diphenylphenol, 4-Nitroderivat: Na-Nitromalondialdehyd, Dibenzylketon, alk. NaOH (1).

2-Oxytritan: Na-Phenolat, Diphenylmethylbromid (2).

4-Oxytritan: Phenol, Diphenylmethylbromid. Oder Phenol, Benzhydrol, $SnCl_4$ (3).

α.α-Diphenyl-α-(4-oxyphenyl)aethan: Fuchson, CH_3MgJ , Ä (7).⁴

¹ Auch mit KOH, oder beim Kochen von Brombenzol und Benzophenon in Aether (4). ² HESS, WELTZIEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 2511 (1921).

³ WILLEMART: Ann. Chim. (10), 12, 345 (1929).

⁴ 1.6-Addition der GRIGNARD-Verbindung. Auch bei Naphthofuchson, aber mit schlechterer A: Ebenso bei der Addition von CH_3MgJ , Ä an Methylenanthron. Anthrafuchson zeigt nur 1.2-Addition. BAYER, VILLIGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 2793 (1903). — JULIAN, GIST: Journ. Amer. chem. Soc. 57, 2030 (1935). — JULIAN: Journ. Amer. chem. Soc. 57, 1607 (1935).

o-Benzhydryl-*p*-kresol: Diphenylmethylbromid, *p*-Kresol 150° (6 a).

Benzhydrylphenol: Diphenylmethylbromid, Na-Phenolat (5 a).

α -(4-Oxyphenyl)stilben, *Aethylaether*: 4-Aethoxybenzophenon, BenzylMgCl, Ä (26).

α . α -Diphenyl- β -(4-oxyphenyl)aethylen, *Methylaether*: 4-Methoxybenzaldehyd, Diphenylketen-Chinolin (27).

Dihydroanthranole.

Über ihre Bildung aus Anthronen mit Magnesiumverbindungen S. 499.¹

Die Reaktion wird stark beeinträchtigt durch α - oder β -ständiges Chlor² oder eine α -ständige Methylgruppe.³

XVII. Fluorenderivate.

Phenyldiphenylencarbinol: Fluorenon, C₆H₅MgBr, Ä (24).¹

Benzylidiphenylencarbinol: Fluorenon, BenzylMgCl, Ä (25).

9-Oxy-9-tolylfluoren: Fluorenon, *p*-TolylMgBr, Ä (28).

9-(4-Oxybenzal)fluoren, *Methylaether*: Fluoren, Anisaldehyd, Na-Aethylat (30).

3-(9-Oxyfluorenyl-9-)inden: Fluorenon, Indenyl-3-MgBr, Ä (38).

ms-Phenylchrysofluorenol: Chrysofluorenon, C₆H₅MgBr, Ä (45).

α -Naphthylidiphenylencarbinol: Fluorenon, α -NaphthylMgBr, Ä (46).

p-Diphenylidiphenylencarbinol: Fluorenon, *p*-XenylMgJ, Ä (59).

Phenyl(4-oxyphenyl)diphenylmethan: 9-Oxy-9-phenylfluoren, Phenol, Eg-H₂SO₄ (60).

Diphenylfluorenyl-9-carbinol: Fluorenyl-9-MgBr, Ä Benzophenon (61).

9-Oxydifuorenyl-9.9': Fluorenyl-9-MgBr, Ä, Fluorenon (68).

3-Oxy-9-phenyl-1.2-benzofluoren: α -Naphthol, Benzophenonchlorid, Benzol, AlCl₃ (45 a).

5-(Diphenylmethylol-)9.9-diphenylfluoren: C₆H₅MgBr, Ä, Diphenylfluorencarbonsäureester.²

XVIII. Naphthalinderivate.

Alkohole.

Methode von GRIGNARD.

α . α -Dinaphthylcarbinol: α -NaphthylMgBr, Ä, Ameisensäure(amyl)ester (32).³

α -Naphthyl- β -naphthylcarbinol: α -NaphthylMgBr, Ä, β -Naphthaldehyd (33).

Di- β -naphthylcarbinol: β -NaphthylMgBr, Ä, Ameisensäureester (34).

Diphenyl- β -naphthylaethinylcarbinol: β -NaphthylaethinylMgBr, Ä, Benzophenon.⁴

Diphenyl- α -naphthylcarbinol: C₆H₅MgBr, Ä mit Phenyl- α -naphthylketon oder α -BromnaphthylMgBr, Ä mit Benzophenon (40).

Diphenyl- β -naphthylcarbinol: C₆H₅MgBr, Ä + Phenyl- β -naphthylketon oder β -Naphthoesäureester (41).

¹ Siehe ferner BARNETT, GOODWAY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 423 (1929). — Journ. chem. Soc. London **1930**, 1348.

² BARNETT, COOK, WILTCHIRE: Journ. chem. Soc. London **1927**, 1724. — BARNETT, WILTSHIRE: Journ. chem. Soc. London **1928**, 1822.

³ BARNETT, LOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 49 (1931).

⁴ BACHMANN: Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 3287 (1930).

⁵ SSERGEJEV: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **61**, 1421 (1929).

⁶ Daneben entsteht der Ester.

⁷ WILLEMART: Ann. Chim. (10), **12**, 345 (1929).

Phenylbenzyl- α -naphthylcarbinol: BenzylMgCl, Ä, Phenyl- α -naphthylketon oder α -NaphthylMgBr, Ä, Desoxybenzoin (43).

Phenyl-p-tolyl- α -naphthylcarbinol: α -NaphthylMgBr, Ä, Phenyl-p-tolylketon (44).

p-Tolyldi- α -naphthylcarbinol: α -NaphthylMgBr, Ä, p-Toluylsäuremethylester (71).

Phenyl- α -naphthyldiphenylcarbinol: C_6H_5MgJ , Ä α -Naphthyldiphenylketon oder α -NaphthylMgBr, Ä, Phenyldiphenylketon (72).

Di- α -naphthylphenylcarbinol: α -NaphthylMgBr, Ä, Toluol, Benzoesäureester (69 a).

Phenyl- α -naphthylphenylaethinylcarbinol: PhenylaethinylMgBr, Ä, α -Naphthylphenylketon.¹

Mit Natrium.

Diphenyl- α -naphthylcarbinol: Benzophenon, α -Bromnaphthalin oder Phenyl- α -naphthylketon, Brombenzol mit Natrium (40).

Naphthole.

2-Oxy-1.4-(phenylvinyliden)naphthalin, *Methylaether*: 2-Methoxy-1.4-methylen-naphthalin, Benzaldehyd, Acetanhydrid, Na-Acetat (23).

Benzhydrylnaphthol-1: Benzhydrol, α -Naphthol, $SnCl_4$ oder $ZnCl_2$ (39).

(4-Oxyphenyl)di- α -naphthylmethan: Phenol mit Di- α -naphthyl-brommethan oder -carbinol (69).

2.3-Diphenyl- α -naphthol: Phenylacetyldesoxybenzoin, Na-Aethylat (39 a).

Tri- α -naphthylcarbinol: α -NaphthylMgBr, Ä mit Di- α -naphthylketon oder α -Naphthoesäurechlorid (78).

Tri- β -naphthylcarbinol: β -NaphthylMgBr, Ä, Di- β -naphthylketon (79).

α . α . β -*Trinaphthylcarbinol*: α -NaphthylMgBr, Ä, β -Naphthoesäurechlorid (80).

α -*Naphthyl-bis-diphenylcarbinol*: α -NaphthylMgBr, Ä, Bis-diphenylketon (81).

XIX. Indenderivate.

3-(α -Oxybenzhydryl)inden: Indenyl-3-MgBr, Ä, Benzophenon (35).

1-(α -Oxybenzyl-)3-benzylideninden: Inden, Benzaldehyd mit alk. KOH oder Na-Alkoholat, oder 3-(α -Oxybenzal)inden, Benzaldehyd, Na-Methylat (42).

1-Oxycinnamyl-3-cinnamalinden: Inden, Zimtaldehyd, methylalk. KOH (63).

1-Benzhydryl-3-(4-oxybenzal)inden, *Methylaether*: 1-Benzhydrylinden, Anisaldehyd, methylalk. KOH (73).

XX. Verbindungen mit vier Benzolringen.

Alkohole.

Methode von GRIGNARD.

Diphenyl-o-diphenylcarbinol: C_6H_5MgBr , Ä, Diphenylcarbonsäure-2-methylester (48).

Diphenyl-p-diphenylcarbinol: Benzophenon, DiphenylMgJ, Ä oder Diphenylcarbonsäure-4-methylester, C_6H_5MgBr , Ä (49).

Diphenylbenzhydrylcarbinol: C_6H_5MgBr , Ä, Diphenylbenzoylmethan (50).

Phenyl-o-tolyldiphenylcarbinol: o-TolylMgBr, Ä, Phenyldiphenylketon (52).

α . α . β . β -*Tetraphenylaethylalkohol*: C_6H_5MgBr , Ä, Triphenylvinylalkohol (56 a).

α . α . γ . γ -*Tetraphenylpropylalkohol*: C_6H_5MgBr , Ä mit ω . ω -Diphenylpropionphenon oder β . β -Diphenylpropionsäuremethylester (54).

¹ Siehe Note 7 auf S. 638.

Phenylbenzylbenzhydrilcarbinol: BenzylMgCl, Ä, Diphenylbenzoylmethan (56).
Dibenzylbenzhydrilcarbinol: BenzylMgCl, Ä, mit α,α,α' -Triphenylaceton oder Diphenyllessigester (57).

β,γ -*Diphenyl- α,α -dibenzylpropylalkohol*: BenzylMgCl, Ä mit γ Oxo- α,β,δ -triphenylbutan oder α -Phenylhydrozimtsäuremethylester (58).

1.1.2.3-*Tetraphenylpropanol-2*: BenzylMgCl, Ä, Triphenyläthanon.¹

2.3.4.4-*Tetraphenylbutanol-2*: Tetraphenylpropanon, CH_3MgBr , Ä.²

Ungesättigte Alkohole.

$\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -*Tetraphenylallylalkohol*: $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä mit ω -(α -Aethoxybenzal)acetophenon oder α,α -Diphenyl- β -benzoyläthylen (62).

$\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -*Tetraphenyl- β -methylallylalkohol*: $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, β -Phenyl- α -methylzimsäureester (62b).³

ε -*Oxy- $\alpha,\gamma,\varepsilon,\varepsilon$ -tetraphenyl- α -amylen*: $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä mit β -Phenyl- γ -benzalbutyrophenon oder β -Phenyl- γ -benzalbuttersäuremethylester (64).

ε -*Oxy- δ -methyl- $\alpha,\gamma,\varepsilon,\varepsilon$ -tetraphenyl- α -amylen*: $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, α -Methyl- β -phenyl- γ -benzalbutyrophenon (66).

Tetraphenylpropylenalkohol: $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, Phenylbenzalacetophenon (62a).

Mit Zinkaethyl.

β -*Benzpinakolinalkohol*: β -Benzpinakolin, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (51).

Durch Sonnenlicht.

Diphenylbenzhydrilcarbinol: Diphenylmethan, Benzophenon belichten (50).

$\alpha,\alpha,\beta,\gamma$ -*Tetraphenylpropylalkohol*: Dibenzyl, Benzophenon belichten (55).

Phenole.

p-*Triphenylmethylphenol*: Phenol mit Triphenylcarbinol, Eg- H_2SO_4 . Oder mit Tritylchlorid erhitzen. *Methyläther*: Anisol, Triphenylcarbinol, Eg- H_2SO_4 (47).

Diphenyl-(4-oxyphenyl)-p-tolylmethan: Phenol, Diphenyl-*p*-tolylcarbinol, Eg- H_2SO_4 (53).

α,α,α -*Triphenyl- β -(2-oxyphenyl)äthan*: Triphenylcarbinol, Kresol, Eg- H_2SO_4 (67).

Tribenzylphenol: Phenol, Benzylchlorid, Zinkwolle (57a).

Ungesättigte Phenole.

α,α,β -*Triphenyl- δ -(4-oxyphenyl)- α,γ -butadien*, *Methyläther*: ω -(4-Methoxybenzal)acetophenon, Diphenylketen-Chinaldin (70).

XXI. Verbindungen mit fünf Benzolringen.

Alkohole.

Methode von GRIGNARD.

*Phenyl-bis-*p*-diphenyllylcarbinol*: Diphenylbenzophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (74).

α -*Oxy-2-benzhydriltritan*, *Methyläther*: Tritancarbonsäure-2-methylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (75).

α -*Oxy-4-benzhydriltritan*: 4-Benzoyltritan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (76).

¹ BERGMANN, WEISS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1485 (1931).

² KOHLER, NYGAARD: Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 4128 (1930).

³ Auch mit 2.2-Diphenyl-1-methylacrylsäureester. BERGMANN, WEISS: Liebigs Ann. **480**, 64 (1930).

- Pentaphenylaethylalkohol*: Triphenylbenzoylmethan, C_6H_5MgJ , \ddot{A} (77).
Pentaphenylcyclopentadien-2.4-ol-1: Tetraphenylcyclopentadienon, C_6H_5MgBr , \ddot{A} (77 b).
1.1.2.3.3-Pentaphenylpropanol-1: C_6H_5MgBr , \ddot{A} , Tetraphenylpropanon.¹
p-Benzhydryltritanol: C_6H_5MgBr , \ddot{A} , p-Benzoyltritan. Analog *Homologe* (77 c).

Phenole.

Dibenzhydryl-p-kresol: Diphenylmethylbromid, p-Kresol 150° (77 a).

XXII. Verbindungen mit sechs Benzolringen.

Alkohole.

Tris-p-diphenylcarbinol: Bis-diphenylketon, DiphenylMgBr, \ddot{A} , *Jod* oder BiphphenylMgJ, \ddot{A} , *Anisol* mit Diphenylcarbonsäure-4-methylester oder 4.4'-Diphenylbenzophenon. — Chlordiphenyl, Kohlensäureester, Na. Oder p- $C_6H_5C_6H_4Cl$, Diaethylcarbonat, Na (82).

Diphenyl-p-diphenyldiphenylcarbinol: Phenyl-p-diphenylketon, C_6H_5MgBr , \ddot{A} .²

Beschreibung der Synthesen.

- 2.6-Diphenylphenol* (C_6H_5)₂C₆H₃OH.
4-Nitroderivat: Na-Nitromalondialdehyd auf Dibenzylketon, 4 T. A, + 2 Mol alk. n-NaOH. A: 95%.³
- 2-Oxytritan* (C_6H_5)₂CHC₆H₄OH.
10 g Na-Phenolat, 10 g Diphenylmethylbromid, 50 ccm \ddot{A} 2 Stn. Wb. \ddot{A} abdest., 2 Stn. Wb.⁴
- 4-Oxytritan* (C_6H_5)₂CHC₆H₄OH.
1. Benzhydrol, Phenol, Bzl + SnCl₄.⁵
2. Phenol, Diphenylmethylbromid Wb.⁴
- Tritanol* (C_6H_5)₃COH.
1. Bzl, CS₂, CHCl₃ + AlCl₃ kochen.⁶ Oder 6 g Bzl, 1 g CHCl₃ + allm. 1 g FeCl₃, Wb.⁷
2. 150 g Bzl, 50 g Chlorpikrin, 55 g AlCl₃ 12 Stn. Wb. A: 9 g.⁸
3. 14,5 g Oxalester auf 47 g Brombenzol, 150 g \ddot{A} + 18,5 g Na. 14 T stehen.⁹
4. 13 g Benzaldehyd, 31 g Brombenzol, 100 g \ddot{A} , 7 g Na. A: 58%.⁹
5. 0,05 Mol Chlorbenzol, 0,05 Mol Kohlensäureester, 0,22 Atome Na, 100 ccm Bzl 3 T stehen. A: 98%.¹⁰
6. 100 g Benzophenon, 100 g KOH 20 Stn. 170°. A: 25 g.¹¹
7. 18,2 g Benzophenon, 15,7 g Brombenzol, 100 g \ddot{A} + 5 g Na. A: fast quant.⁹

¹ KOHLER, NYGAARD: Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 4128 (1930).

² BACHMANN, WISELOGLE: Journ. org. Chemistry **1**, 354 (1936).

³ HILL, SOCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 1241 (1900). — HILL: Amer. chem. Journ. **24**, 5 (1900).

⁴ BUSCH, KNOLL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 2248 (1927).

⁵ BISTRZYCKI, HERBST: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 3137 (1902).

⁶ NORRIS, MACLEOD: Amer. chem. Journ. **26**, 500 (1901).

⁷ MEISSEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2422 (1899).

⁸ ELBS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**, 1274 (1883). — BOEDTKER: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 727 (1908).

⁹ FREY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2516 (1895).

¹⁰ MORTON, STEVENS: Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 4028 (1931).

¹¹ DELANGE: Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 1131 (1903).

8. 1,2 g Mg, 8 g Brombenzol, 40 g Ä + 9,1 g Benzophenon, 25 g Ä $\frac{1}{2}$ St. kochen. A: 10 g.¹
 9. 40 g Brombenzol, 6,2 g Mg, 120 g Ä E.K., langsam 3,7 g CO₂ einl. Mehrere Stunden kochen. A: 8 g.²
 10. 40 g Chlorameisensäureester, 1 Vol. Ä auf 50 g Brombenzol, 7,5 g Mg, 400 cm Ä E.K. A: 34,3 g.³
 11. 3 Mol C₆H₅MgBr, Ä + 1 Mol COCl₂ 24 Stn. stehen, $\frac{1}{2}$ St. Wb. A: 50%.⁴
 12. 5 g Brombenzol, Mg, Ä + 5,5 g Benzophenon, Ä, Bzl $\frac{1}{2}$ St. kochen. A: 7,6 g.⁵
 13. 2,4 g Mg, 18 g C₆H₅Br + etwas Jod, 30 g Ä + 3,5 g COS. A: 52%.⁶
 14. 7,2 g Mg, 57,2 g C₆H₅Br, 70 g Ä + 20 g Benzoessäureester, 20 g Ä 0°. 1 St. kochen. A: fast quant.⁷ Mit Benzoessäurephenylester. A: 75%.⁷
 15. Na-Phenyl auf Benzophenon, Benzoylchlorid oder Benzoessäureester.⁸
 16. Benzoylchlorid, Bzl + Cr. A: 28%.⁹
 17. 5 Mol C₆H₅MgBr, Ä E.K. + 2 Mol C₆H₅COCl 2 Stn. kochen. A: 80%.¹⁰
 18. 1 Mol Benzoessäureester, 2 Mol Chlor(Brom)benzol, 4 Mol Ä + 4 Atome Na 6 T stehen. A: 98%. In Bzl A: 84%, Gasolin A: 67%.¹¹
- Aethylaether*: C₆H₅MgBr, Ä + Benzoessäureester, Ä 100°. A: 42%, *Benzyl-aether*: A: 60%.⁷
- 2-Chlorderivat*: 85 g Brombenzol, 10 g Mg, Ä + 32 g 2-Chlorbenzoessäuremethyl-ester, Ä, 1 St. kochen. A: 12 g.^{12, 13}
- 4-Chlorderivat*: C₆H₅MgBr, Ä + 4-Chlorbenzophenon.¹⁹ Oder 4-ChlorphenylMgJ, Ä, Benzophenon.¹⁴
- 4'-Chlor-4-bromderivat*: 4-Chlorbenzophenonchlorid, 2—3 Mol Brombenzol, 1,4 Mol AlCl₃ 2 Stn. kochen.¹⁵

5. *Diphenylbenzylcarbinol* (C₆H₅)₂COHCH₂C₆H₅.

1. 40 g Benzylchlorid, 100 g Ä, 7,6 g Mg + 58 g Benzophenon 12 Stn. stehen. A: 26 g.¹⁶
2. Desoxybenzoin oder Phenylessigester + C₆H₅MgBr, Ä. A: gleich gut.¹⁷
3. Benzophenon, Toluol monatelang belichten.¹⁸

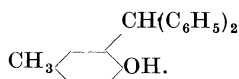
5 a. *Benzhydrylphenol* (C₆H₅)₂CHC₆H₄OH.

Diphenylmethylbromid, Benzol, Na-Phenolat 10° 1 T stehen. A: 60%.¹⁹

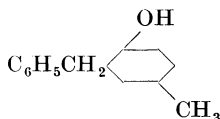
6. β . β . β -*Triphenylaethylalkohol* (C₆H₅)₃CCH₂OH.

Triphenylmethyl-Na, Ä + Formaldehyd.²⁰

-
- ¹ E. FISCHER: Anleitung, 9. Aufl., 73 (1920).
 - ² SCHROETER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 1584 (1907).
 - ³ HOUBEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 3087 (1903).
 - ⁴ SACHS, LOEVY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 1588 (1903).
 - ⁵ MEYER, TOGEL: Liebigs Ann. **347**, 66 (1906).
 - ⁶ WEIGERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 1010 (1903).
 - ⁷ STADNIKOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 5 (1924).
 - ⁸ ACREE: Amer. chem. Journ. **29**, 594, 596, 601 (1903).
 - ⁹ CHAKRABARTY, DUTT: Journ. Indian chem. Soc. **5**, 513 (1928).
 - ¹⁰ GILMAN, FOTHERGILL, PARKER: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 748 (1929).
 - ¹¹ MORTON, STEVENS: Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 2246 (1931).
 - ¹² GOMBERG, VAN SLYKE: Journ. Amer. chem. Soc. **33**, 533 (1911).
 - ¹³ TSCHITSCHIBABIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 451 (1911).
 - ¹⁴ MICHAILESCU, CARAGEA: Bull. Sect. scient. Acad. Roumaine **12**, Nr. 4/5, 7 (1929).
 - ¹⁵ STAGNER: Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 2078 (1916).
 - ¹⁶ HELL, WIEGANDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1429 (1904).
 - ¹⁷ KLAGES, HEILMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1455 (1904).
 - ¹⁸ PATERNO, CHIEFFI: Gazz. chim. Ital. **39 II**, 422 (1909). — CIAMCIAN, SILBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1537 (1910).
 - ¹⁹ CLAISEN: Liebigs Ann. **442**, 224 (1925).
 - ²⁰ SCHLENK, OCHS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 610 (1916).

6 a. *o*-Benzhydryl-*p*-kresol

Diphenylmethylbromid, *p*-Kresol 150°. A: 80%.¹

6 b. *o*-Benzyl-*p*-kresol

p-Kresolbenzoat, AlCl₃.

7. α -*Diphenyl- α -(4-oxyphephenyl)aethan* (C₆H₅)₂(HOC₆H₄)C(CH₃).
CH₃MgJ, Ä + Fuchson.²

7 a. *Tris- β -phenylaethylcarbinol*.

7,5 g β -Phenylaethylbromid, 15 cem Ä, 0,9 g Mg E. K. + 3 g Hydrozimtsäureester
1/2 St. stehen 1 St. Wb. A: 37%.³

8. *Diphenyl- o -tolylcarbinol* (C₆H₅)₂COHC₆H₄CH₃.

1. 18 g Benzophenon auf 25 g *o*-Bromtoluol, Mg, Ä. 4 Stn. kochen. A: 8 g.⁴
2. 13,8 g *o*-Toluylsäuremethylester, 40 cem Ä auf 4,5 g Mg, 31 g Brombenzol,
Spur Jod, Ä.⁵

9. *Diphenyl- m -tolylcarbinol* (C₆H₅)₂COHC₆H₄CH₃.

1. 12 g Benzophenon auf 20 g *m*-Bromtoluol, Mg, Ä 5 Stn. kochen. A: 8 g.⁴
2. *m*-Toluylsäureester, C₆H₅MgBr, Ä.^{4, 5}

10. *Diphenyl- p -tolylcarbinol* (C₆H₅)₂COHC₆H₄CH₃.

1. 31 g Brombenzol, 4,5 g Mg, Jod, 100 cem Ä + 13,8 g *p*-Toluylsäuremethylester,
40 cem Ä 2 Stn. kochen. A: 20 g.⁶
2. 8 g Benzophenon auf 10 g Bromtoluol, Mg, Ä 2 Stn. kochen. A: 3,25 g.⁴
Mit *Na* A: gering.
3. Phenyl-*p*-tolylketon + PhenylMgBr, Ä. A: 90%.⁷

11. *Dibenzylphenylcarbinol*.

Benzoessäureester, 3 Mol BenzylMgCl, Ä. A: 65%.^{8, 9}

12. *Diphenyl- α -phenaethylcarbinol* (C₆H₅)₂COHCH(C₆H₅)CH₃.

70 g Aethylbenzol, 45 g Benzophenon belichten.¹⁰

13. *Diphenyl- β -phenaethylcarbinol* (C₆H₅)₂COHCH₂CH₂C₆H₅.

Hydrozimtsäureester, C₆H₅MgBr, Ä Wb. A: 95%.¹¹

¹ BUSCH, KNOLL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 2391 (1927).

² BAeyer, VILLIGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 2793 (1903).

³ HESS, WELTZIEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 2515 (1921).

⁴ ACREE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 992 (1904).

⁵ BISTRZYCKI, GYR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1248 (1904).

⁶ BISTRZYCKI, GYR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 663 (1904).

⁷ STAUDINGER, CLAR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1626 (1911).

⁸ ORECHOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 94 (1914).

⁹ Siehe Note 17 auf S. 642.

¹⁰ PATERNO, CHIEFFI: Gazz. chim. Ital. **39** II, 423 (1909). — CIAMICIAN, SILBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1539 (1910).

¹¹ ORECHOW, GRINBERG: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **48**, 1721 (1917).

14. α . β . β -Triphenylpropylalkohol $\text{CH}_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOHC}_6\text{H}_5$.
 α . α -Diphenylpropionaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹
15. Phenyl-di-p-tolylcarbinol $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OH}$.
 Benzoessäureester, Ä auf 2 $\frac{1}{2}$ Mol p-TolylMgBr, Ä.²
16. 2.2.3-Triphenylpropylalkohol $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}$.
 1. 20 g Diphenylbenzylmethyl-Na + 6 g Trioxymethylen. A: fast quant.³
 2. 21 g Diphenylpropanal, 40 ccm Ä auf 3,6 g Mg, 24 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, Ä 2 Stn. Wb.
 A: 17 g.⁴
17. Tribenzylcarbinol $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{COH}$.
 1. 50 g Benzylchlorid, 9,6 g Mg, Ä auf 50 g Chlorameisensäureester, Ä.⁵
 2. 16 g Phenyllessigester, 1 Vol. Ä auf 5 g Mg, 25 g Benzylchlorid, 50 g Ä 1 St. Wb.⁶
18. Tri-p-tolylcarbinol $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{COH}$.
 1. Di-p-tolylketon, p-TolylMgBr, Ä.²
 2. 18 g p-Toluylsäureester, 18 g Ä auf 50 g Tolylijodid, 4,8 g Mg, 60 g Ä 2 Stn. Wb.⁷
19. Aethylphenylbenzhydrylcarbinol $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}$.
 ω . ω -Diphenylacetophenon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.⁸
- 19 a. Dimethyl-3.3-triphenyl-1.2.4-butanol-2.
 BenzylMgBr, Ä, Dimethylbenzylacetophenon. A: 67%.⁹
20. Dimethyltritylcarbinol $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
 Acetonchloroform, üb. Bzl, AlCl_3 lange Zeit Wb. A: gering.¹⁰
- 20 a. 3.3.4-Triphenyl-2-methylbutanol-2.
 CH_3MgJ , Ä, Benzyl-diphenylelessigsäurebenzylester.¹¹
- 20 b. 1.3.3-Triphenyl-2-methylbutanol-2.
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgCl}$, Ä, 2.2-Diphenylbutanon-3.¹¹
21. Dibenzyl- β -phenaethylcarbinol $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{COHCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.
 9,6 g Mg, 51 g Benzylchlorid, Ä + 32 g Hydrozimtsäureester, 1 Vol. Ä 1 St.
 kochen. A: 27 g.¹²
- 21 a. 1.1.2-Triphenylpentanol-1.
 1 g Mg, 6,5 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, Ä + allm. 4,8 g Propyl-desoxybenzoin 2 Stn. Wb.¹³
- 21 b. 1.1.2-Triphenylhexanol.
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä + Butyl-desoxybenzoin.¹³

¹ TIFFENEAU, DORLENCOURT: Ann. Chim. (8), **16**, 255 (1909).

² KLIEGL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 86 (1905). — KOVACHE: Ann. Chim. (9), **10**, 198 (1918). ³ BERGMANN, WEISS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1175 (1930).

⁴ LEVY: Bull. Soc. chim. France (4), **29**, 881 (1921).

⁵ HOUBEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 3089 (1903).

⁶ KLAGES, HEILMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1456 (1904).

⁷ MOTHWURF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3153 (1904). — TOUSLEY, GOMBERG: Journ. Amer. chem. Soc. **26**, 1517 (1904).

⁸ KOHLER: Amer. chem. Journ. **36**, 193 (1906).

⁹ APOLIT: Ann. Chim. (10), **2**, 71 (1924).

¹⁰ WILLGERODT, GENIESER: Journ. prakt. Chem. (2), **37**, 368 (1888).

¹¹ RAMART: Compt. rend. Acad. Sciences **179**, 400 (1924).

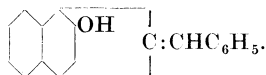
¹² ORECHOW, KONOWALOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 863 (1912).

¹³ BILLARD: Bull. Soc. chim. France (4), **29**, 429 (1921).

22. *Dimethyl(2.5.2'.5'.2''.5''-hexamethyltrityl)carbinol* $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.

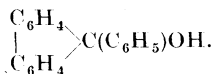
Acetonchloroform, p-Xylol, AlCl_3 kurz Wb. A: gut.¹

23. *2-Oxy-1.4-(phenylvinyliden)naphthalin*



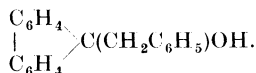
Methylaether: 2-Methoxy-1.4-methylenaphthalin, Benzaldehyd, Acetanhydrid, Na-Acetat.²

24. *Phenyldiphenylencarbinol*



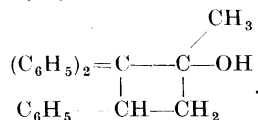
2 g Mg, 17,4 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, 20 g $\ddot{\text{A}}$ + 10 g Fluorenon, allm. unter Kühlung. 1 St. kochen. A: 9,8 g.³

25. *Benzyldiphenylencarbinol*



8 g Fluorenon, 15 ccm $\ddot{\text{A}}$ auf 0,54 g Mg, 4,24 g Benzylchlorid, 20 ccm $\ddot{\text{A}}$. A: 76%.⁴

25 a. *1-Methyl-2.2.3-triphenylcyclobutan-1-ol-1*



Diphenylketenstyrol, Bzl, 5fach $\ddot{\text{U}}$ b. CH_3MgJ , $\ddot{\text{A}}$ 2 Stn. schütteln. A: 87%.⁵

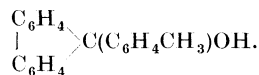
26. α -(4-Oxyphenyl)stilben $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$.

Aethylaether: 4-Aethoxybenzophenon + BenzylMgCl, $\ddot{\text{A}}$.⁶

27. α,α -Diphenyl- β -(4-oxyphenyl)aethylen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

Methylaether: 4 g 4-Methoxybenzaldehyd, 4 g Diphenylketen-Chinolin 3 Stn. 150°.⁷

28. *9-Oxy-9-tolylfluoren*



p-TolylMgBr, $\ddot{\text{A}}$ + Fluorenon.⁸

29. *Triphenylvinylalkohol* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{COHC}_6\text{H}_5$.

40 g Diphenylchloroacetylchlorid, 100 ccm $\ddot{\text{A}}$ in 35 Min. auf 140 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, 48 g Mg, 400 ccm $\ddot{\text{A}}$, $\frac{1}{2}$ St. kochen. A: 58%.⁹

¹ Siehe Note 10 auf S. 644.

² DEAN, NIERENSTEIN: Journ. chem. Soc. London **109**, 596 (1916).

³ ULLMANN, WURSTEMBERGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 73 (1904). — KLI EGL:

⁴ ULLMANN, WURSTEMBERGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 4108 (1905). Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 284, 288 (1905).

⁵ STAUDINGER, RHEINER: Helv. chim. Acta **7**, 12 (1924).

⁶ BUSIGNIES: Compt. rend. Acad. Sciences **151**, 516 (1910).

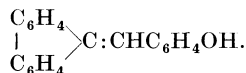
⁷ STAUDINGER, KON: Liebigs Ann. **384**, 91 (1911).

⁸ KOVACHE: Ann. Chim. (9), **10**, 210 (1918).

⁹ MCKENZIE, BOYLE: Journ. chem. Soc. London **119**, 1137 (1921).

29 a. 1.3.3-Triphenylallylalkohol-1 $(C_6H_5)_2C:CHCHOHC_6H_5$.

13 g Diphenylvinylbromid, Mg, Ä kühlen, rühren. + 5,3 g Benzaldehyd, Ä 1 St. schütteln. A: 50%.¹

30. 9-(4-Oxybenzal)fluoren

Methyläther: 4 g Na, 10 g Fluoren, 150 ccm A 60° + 8 g Anisaldehyd, 10 g A 5 T stehen. A: 85%.²

30 a. Diphenylstyrylcarbinol $C_6H_5CH:CHCOH(C_6H_5)_2$.

20,8 g Benzalacetophenon, Ä in 110 ccm aeth. C_6H_5Li . A: 89%.³

31. Diphenylphenylacetylenylcarbinol $C_6H_5C:CC(C_6H_5)_2OH$.

1. PhenylMgBr, Ä auf Phenylbenzoylacetylen. A: sehr gut.⁴

2. PhenylacetylenNa + Benzophenon, Ä.⁵

3. PhenylacetylenylMgBr, Ä + Benzophenon, Ä.⁶

32. α -x-Dinaphthylcarbinol $C_{10}H_7CHOHC_{10}H_7$.

1. 50 g α -Bromnaphthalin, 7,5 g Mg, 150 ccm Ä, Jod, + 7,5 g Ameisensäureester, Ä 1 St. schütteln Wb. 1 St. stehen. A: 25 g.⁷

2. α -NaphthylMgBr, Ä + Ameisensäureisoamylester.⁸

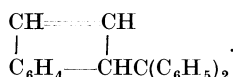
Aethylester: 4,8 g Mg, 42 g Bromnaphthalin, 150 ccm Ä + 15 g Ameisensäureester, Ä 4 Stn. kochen.⁹

33. α -Naphthyl- β -naphthylcarbinol $C_{10}H_7CHOHC_{10}H_7$.

5,2 g β -Naphthaldehyd, Ä auf 11 g δ -Bromnaphthalin, 1,2 g Mg, Ä $\frac{1}{2}$ St. Wb. A: 6,8 g.⁷

34. Di- β -naphthylcarbinol $C_{10}H_7CHOHC_{10}H_7$.

21 g β -Bromnaphthalin, 2,4 g Mg, Ä + 9,5 g Ameisensäureester, Ä 2 Stn. stehen. A: 9,3 g.⁷

35. 3-(α -Oxybenzhydryl)inden

Indenyl-3-MgBr, Ä + Benzophenon, Ä, Toluol Wb.¹⁰

35 a. Triphenyläthylcarbinol $(C_6H_5C:C)_3COH$.

1. 1,4 g Phenylacetylen, 0,3 g Na, 15 ccm Ä -10° rühren + 0,5 g Phenylpropionssäurechlorid, 5 ccm Ä 24 Stn. rühren E.K. A: unter 0,1 g.

2. 15,9 g Phenylacetylen, 17 g C_2H_5Br , 3,7 g Mg, 60 ccm Ä -10° + 6,4 g Phenylpropionssäurechlorid, 10 ccm Ä 7 Stn. rühren. E.K. A: 30,8%.¹¹

3. PhenylacetylenylMgBr, Ä, Kohlensäureester.⁸

¹ ZIEGLER, GRABBE, ULRICH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1986 (1924).

² THIELE, HENLE: Liebigs Ann. **347**, 300 (1906).

³ LUTTRINGHAUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **67**, 1602 (1934).

⁴ KOHLER: Amer. chem. Journ. **38**, 561 (1907).

⁵ NEF: Liebigs Ann. **308**, 282 (1899).

⁶ JOZITSCH: Bull. Soc. chim. France (4), **6**, 99 (1909).

⁷ TSCHITSCHIBABIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 445 (1911).

⁸ TSCHITSCHIBABIN, MAGIDSON: Journ. prakt. Chem. (2), **90**, 170 (1914).

⁹ STADNIKOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 7 (1924).

¹⁰ GRIGNARD, COURTOT: Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 273 (1911).

¹¹ HESS, WELTZIEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 2515 (1921).

35 b. *Bis-phenylaethinylphenylcarbinol.*

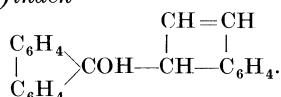
0,2 g Mg, 1,1 g C₂H₅Br, Ä, 1 g Phenylacetylen —10° + 1 g Benzoylphenylacetylen, 5 ccm Ä 2 Stn. rühren. E. K. A: 43%.¹

36. *Dibenzyl(-δ-phenyl-α-γ-butadienyl)carbinol* C₆H₅CH:CHCH:CH.
(CH₂C₆H₅)₂OH.

14 g Cinnamalessigsäuremethylester auf BenzylMgBr, Ä. A: 2 g.²

37. *1-Oxyperylene*

1 g β-Naphthylenoxyd, 4 g AlCl₃ 1 St. 140°.³

38. *3-(9-Oxyfluorenyl-9-)inden*

Indenyl-3-MgBr, Ä + Fluorenon, Xylol 120°. A: fast quant.⁴

39. *4-Benzhydrylnaphthol-1* (C₆H₅)₂CHC₁₀H₆OH.

Benzhydrol, α-Naphthol, Bzl + SnCl₄ oder ZnCl₂.⁵

39 a. *2.3-Diphenyl-α-naphthol.*

0,9 g Na, 18 ccm A + 6 g Phenylacetyldesoxybenzoin mehrere Tage 0°, dann 20°. A: 4,9 g.⁶

40. *Diphenyl-α-naphthylcarbinol* (C₆H₅)₂C(C₁₀H₇)OH.

1. 10 g Benzophenon, 12 g α-Bromnaphthalin, 5 g Na, Ä 1 Woche verschlossen stehen lassen.⁷

2. 10 g Phenyl-α-naphthylketon, 8 g Brombenzol, 3 g Na, 75 ccm Ä 3 T schütteln. A: 5,4 g.^{7, 8}

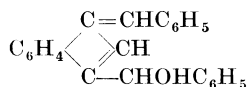
3. 5 g Phenyl-α-naphthylketon + 5 g Brombenzol, Mg, Ä 1/2 St. kochen. A: 3,5 g.⁸

4. 5 g α-Bromnaphthalin, Mg, Ä + 3,5 g Benzophenon 2 Stn. kochen. A: 3,5 g.⁸

41. *Diphenyl-β-naphthylcarbinol* (C₆H₅)₂C(C₁₀H₇)OH.

1. Phenyl-β-naphthylketon, PhenylMgBr, Ä.⁹

2. 10 g Mg, 50 ccm C₆H₅Br, 200 ccm Ä. Ä abdest., + 100 ccm Toluol + allm. 28 g β-Naphthoesäureester 115°. A: 65%.¹⁰

42. *1-(α-Oxybenzyl-)3-benzylideninden*

1. 0,3 g Na, 5 ccm A allm. auf 9 g 55proz. Inden + 11 g Benzaldehyd, kühlen.

¹ Siehe Note 11 auf S. 646. ² REYNOLDS: Amer. chem. Journ. **46**, 207 (1911).

³ WEITZENBÖCK, SEER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1997 (1913).

⁴ GRIGNARD, COURTOT: Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 273 (1911).

⁵ VLEEKE: Diss. Freiburg 46 (1905).

⁶ WEISS, SONNENSCHN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 1045 (1925).

⁷ ACREE: Amer. chem. Journ. **29**, 602 (1903).

⁸ ACREE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 627, 2756 (1904).

⁹ ULLMANN, MURAWIEWA-WINOGRADOWA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2218 (1905).

¹⁰ GOMBERG, SULLIVAN: Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 1814 (1922).

24 Std. stehen. A: 13,4%.¹ Oder Inden, Benzaldehyd wenig A mit KOH oder Na-Alkoholat schütteln. A: 80%.²

2. 3-(α -Oxybenzal)inden, Benzaldehyd, Na-Methylat.³

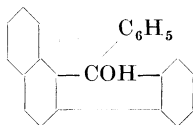
43. *Phenylbenzyl- α -naphthylcarbinol* (C₆H₅)(C₆H₄CH₂)C(C₁₀H₇)OH.

Phenyl- α -naphthylketon, BenzylMgCl, Ä oder Desoxybenzoin, α -NaphthylMgBr, Ä.⁴

44. *Phenyl-p-tolyl- α -naphthylcarbinol* CH₃C₆H₄C(C₆H₅)(C₁₀H₇)OH.

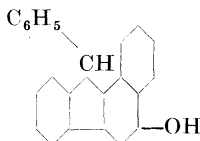
25 g Phenyl-p-tolylketon, Ä auf 27 g α -Bromnaphthalin, Mg, 150 ccm Ä, schütteln. 4 Stn. kochen. A: 80%.⁵

45. *ms-Phenylchrysofluorenol*



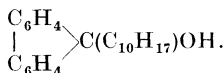
11 g Chrysofluorenol, Ä auf 19,6 g Brombenzol, 2,4 g Mg, Ä 1½ Stn. kochen. A: 88%.⁶

45 a. *3-Oxy-9-phenyl-1,2-benzofluoren*



α -Naphthol, Benzophenonchlorid, 5 T. Benzol 0° + AlCl₃ 10 Min. Wb.⁷

46. *α -Naphthyl-diphenylcarbinol*



4 g Fluorenol, Ä auf 1,1 g Mg, 14 g α -Bromnaphthalin, 25 ccm Ä. A: 4,4 g.⁸

47. *p-Triphenylphenol* (C₆H₅)₃CC₆H₄OH.

1. 12 g Triphenylcarbinol, 30 g Phenol, 250 ccm Eg kühlen + allm. 50 ccm H₂SO₄. 24 Stn. stehen. Oder mit HCl.⁹

2. Triphenylchlorid, Phenol bis zur Lösung erhitzen.¹⁰

Methylaether: Triphenylcarbinol, Anisol, Eg, H₂SO₄ 5 T stehen.⁹

48. *Diphenyl-o-diphenylcarbinol* (C₆H₅)₂C(C₆H₄C₆H₅)OH.

10 g Diphenylcarbonsäure-2-methylester auf 2,7 g Mg, 22 g Brombenzol, 25 ccm Ä 1 St. kochen. A: 8 g.⁸

¹ THIELE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3396 (1900).

² WEGER, BILLMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 641 (1903).

³ COURTOT: Ann. Chim. (9), **4**, 199 (1915).

⁴ BAUER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 2589 (1909).

⁵ SCHLENK, MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 17 (1919).

⁶ ULLMANN, MURAWIEWA-WINOGRAOWA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2217 (1905).

⁷ CLAR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 515 (1930).

⁸ ULLMANN, WURSTEMBERGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 4106 (1905).

⁹ BAEYER, VILLIGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 3018 (1902). — ZINCKE, WUGK: Liebigs Ann. **363**, 288 (1909). — GOMBERG, KAMM: Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 2013 (1917).

¹⁰ BAEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 2625 (1909).

49. *Diphenyl-p-diphenylcarbinol* $(C_6H_5)_2C(C_6H_4C_6H_5)OH$.

1. 20 g Benzophenon + 35 g Joddiphenyl, 250 ccm Ä, 5 g *akt.* Mg 1 St. Wb.¹
2. 7 g Diphenylcarbonsäure-4-methylester auf 2 g Mg, 11 g Brombenzol, 100 ccm Ä 1 St. Wb. A: fast quant.¹

50. *Diphenylbenzhydrilcarbinol* $(C_6H_5)_2CHC(C_6H_5)_2OH$.

1. 25 g Diphenylmethan, 20 g Benzophenon belichten.²
2. 27 g Diphenylbenzoylmethan allm. auf 7,2 g Mg, 47 g C_6H_5Br , Ä 2 Stn. Wb. A: 27%.³

51. β -Benzpinakolinalkohol $(C_6H_5)_3CCHOHC_6H_5$.

β -Benzpinakolin 3 T mit Zinkaethyl, wenig Ä 130—140°.⁴

52. *Phenyl-o-tolyldiphenylcarbinol* $C_6H_5C_6H_4C(C_6H_5)(C_6H_4CH_3)OH$.

10 g Phenyldiphenylketon, Bzl auf 8 g o-Bromtoluol, 1,5 g Mg, 150 ccm Ä 3 Stn. kochen.⁵

53. *Diphenyl-(4-oxyphephenyl)-p-tolylmethan* $(C_6H_5)_2C(C_6H_4CH_3)C_6H_4OH$.

3 g Diphenyl-p-tolylcarbinol, 70 ccm Eg, 9 g Phenol, 15 g H_2SO_4 mehrere Tage stehen. A: fast quant.⁶

54. $\alpha.\alpha.\gamma.\gamma$ -Tetraphenylpropylalkohol $(C_6H_5)_2CHCH_2COH(C_6H_5)_2$.

42 g $\omega.\omega$ -Diphenylpropiofenon (oder $\beta.\beta$ -Diphenylpropionsäuremethylester) Benzol + 4,7 g Mg, 21 ccm C_6H_5Br , Ä. A: 51 g.⁷

55. $\alpha.\alpha.\beta.\gamma$ -Tetraphenylpropylalkohol $(C_6H_5)_2CH_2CH(C_6H_5)C(C_6H_5)_2OH$.

Benzophenon, Dibenzyl, Bzl belichten.⁸

56. *Phenylbenzylbenzhydrilcarbinol* $(C_6H_5)_2CHCOH(C_6H_5)CH_2C_6H_5$.

27 g Diphenylbenzoylmethan allm. auf 7,2 g Mg, 38 g Benzylchlorid, Ä mehrere Stunden Wb.³

56 a. $\alpha.\alpha.\beta.\beta$ -Tetraphenylaethylalkohol.

24 g Triphenylvinylalkohol in 20 Min. auf 42 g C_6H_5MgBr , Ä 7 Stn. Wb. A: 5 g.⁹

57. *Dibenzylbenzhydrilcarbinol* $(C_6H_5)_2CHC(CH_2C_6H_5)_2OH$.

1. 5 g $\alpha.\alpha.\alpha'$ -Triphenylacetone allm. auf 1,2 g Mg, 7 g Benzylchlorid, Ä 2 Stn. Wb. A: 86%.¹⁰
2. 48 g Diphenyllessigester auf 19 g Mg, 102 g Benzylchlorid, Ä.¹⁰

57 a. *Tribenzylphenol* $(C_6H_5CH_2)_3C_6H_2OH$.

24 g Phenol, 128 g Benzylchlorid, etwas Zinkwolle unter 70°. A: 18 g.¹¹

58. $\beta.\gamma$ -Diphenyl- $\alpha.\alpha$ -dibenzylpropylalkohol $C_6H_5CH_2CH(C_6H_5)C(CH_2C_6H_5)_2OH$.

1. 3 g γ -Oxo- $\alpha.\beta.\delta$ -triphenylbutan, Ä auf 0,7 g Mg, 3,8 g Benzylchlorid, Ä. A: 92%.¹⁰
2. α -Phenylhydrozimtsäuremethylester, 3 Mol BenzylMgCl, Ä.¹⁰

¹ SCHLENK: Liebigs Ann. **368**, 298 (1909).

² PATERNÒ, CHIEFFI: Gazz. chim. Ital. **39** II, 430 (1909).

³ ORECHOW: Bull. Soc. chim. France (4), **25**, 188 (1919).

⁴ DELACRE: Bull. Acad. Roy. Belg. (3), **20**, 109 (1890). — WERTHEIMER: Monatsh. Chem. **26**, 1535 (1905).

⁵ Siehe Note 5 auf S. 648.

⁶ BISTRZYCKI, GYR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 659 (1904).

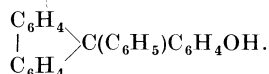
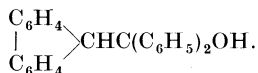
⁷ SCHLENK, BERGMANN: Liebigs Ann. **463**, 234 (1928).

⁸ SERNAGIOTTO: Gazz. chim. Ital. **50** I, 228 (1920).

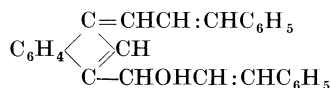
⁹ MCKENZIE, BOYLE: Journ. chem. Soc. London **119**, 1137 (1921).

¹⁰ ORECHOW: Bull. Soc. chim. France (4), **25**, 111 (1919).

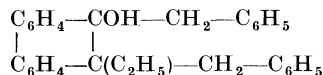
¹¹ KLEIDERER, ADAMS: Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4224 (1933).

59. *p*-DiphenylldiphenylencarbinolFluorenon, *p*-XenylMgJ, Ä.¹60. *Phenyl(-4-oxyphenyl)diphenylmethan*3 g 9-Oxy-9-phenylfluoren + 9 g Phenol, 90 g Eg, 15 ccm H₂SO₄ kühlen. 3 T stehen. A: 3,8 g.²61. *Diphenylfluorenyl-9-carbinol*Fluorenyl-9-MgBr, Ä, Benzophenon, Bzl 80°. A: 65%.³62. *α.α.γ.γ-Tetraphenylallylalkohol* (C₆H₅)₂C:CHC(C₆H₅)₂OH.

1. ω-(α-Aethoxybenzal)acetophenon, viel Ä + C₆H₅MgBr, Ä.⁴
2. α.α-Diphenyl-β-benzoylaethylen + 2 Mol C₆H₅MgBr, Ä.⁵

62 a. *Tetraphenylpropylenalkohol*.C₆H₅MgBr, Ä, Phenylbenzalacetophenon 15 Stn. stehen.⁶62 b. *α.α.γ.γ-Tetraphenyl-β-methylallylalkohol* (C₆H₅)₂C:C(CH₃)COH(C₆H₅)₂. C₆H₅MgBr, Ä, β-Phenyl-α-methylzimtsäureester.⁷63. *1-Oxycinnamyl-3-cinnamalinden*7,2 g 65proz. Inden + 5,2 g Zimtaldehyd, 20 ccm Methanol + 0,25 ccm methylalk. KOH (= 0,075 g KOH) 24 Stn. stehen.⁸64. *ε-Oxy-α.γ.ε.ε-tetraphenyl-α-amylen* C₆H₅CH:CHCH(C₆H₅)CH₂C(C₆H₅)₂. OH.

1. 13,5 g β-Phenyl-γ-benzalbutyrophenon allm. auf 2 Mol C₆H₅MgBr, Ä 1 St. stehen. A: quant.⁹
2. β-Phenyl-γ-benzalbuttersäuremethylester, 2 Mol C₆H₅MgBr, Ä.¹⁰

65. *10-Oxy-9-aethyl-9.10-dibenzylidihydrophenanthren-9.10*¹ SCHLENK, HERZENSTEIN: Liebigs Ann. **372**, 26 (1910).² ULLMANN, WURSTENBERGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 77 (1904). — KLEGL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 290 (1905).³ GRIGNARD, COURTOT: Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 1493 (1911).⁴ REYNOLDS: Amer. chem. Journ. **44**, 330 (1910).⁵ VORLÄNDER, SIEBERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1034 (1906).⁶ VORLÄNDER, OSTERBURG, MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 1137 (1923).⁷ BERGMANN: Liebigs Ann. **480**, 65 (1930).⁸ THIELE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3399 (1900).⁹ REYNOLDS: Amer. chem. Journ. **46**, 203 (1911).¹⁰ DAVIS: Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 1139 (1919).

5 g 9.10-Oxido-9.10-dibenzylphenanthren-dihydrid auf 0,5 g Mg, 4 g C₂H₅Br, 100 ccm Ä, 30 ccm Bzl. 1 St. kochen.¹

66. *ε-Oxy-δ-methyl-α-γ.ε.ε-tetraphenyl-α-amylen* C₆H₅CH:CHCH(C₆H₅)CH·(CH₃)C(C₆H₅)₂OH.

4 g α-Methyl-β-phenyl-γ-benzalbutyrophenon, Ä auf 6 g C₆H₅MgBr, Ä 0°.²

67. *α.α.β-Triphenyl-β-(2-oxyphenyl)aethan* (C₆H₅)₃CCH₂C₆H₄OH.

5 g Triphenylcarbinol, 16 g o-Kresol, 200 ccm Eg, 30 g H₂SO₄ 6 Wochen stehen. A: 34%.³

68. *9-Oxydifluorenyl-9.9'*



Fluorenyl-9-MgBr, Ä + Fluorenon 100°.⁴

69. (4-Oxyphenyl)di-α-naphthylmethan (C₁₀H₇)₂CHC₆H₄OH.

1. 9 g Di-α-naphthylbrommethan, 30 g Phenol erhitzen bis Ende der HBr-Entwicklung.⁵

2. 3 g Di-α-naphthylcarbinol, 7 g Phenol, 20 ccm Eg 6 Stn. kochen. A: 2,5 g. Oder mit Eg-HCl.^{5, 6}

69a. *Di-α-naphthylphenylcarbinol*.

10 g Mg, 75 g α-Naphthylbromid, Ä. Ä abdest. + Toluol kochen + allm. 25 g Benzoesäureester 15 Min. kochen. A: 35%.⁷

70. *α.α.β-Triphenyl-δ-(4-oxyphenyl)-α.γ-butadien* (C₆H₅)₂C:C(C₆H₅)CH:CH·C₆H₄OH.

Methylaether: 28,8 g ω-(4-Methoxybenzyl)acetophenon, 25,8 g Diphenylketen-Chinolin 4 Stn. in CO₂ 130—140°. A: 18 g.⁶

71. *p-Tolyldi-α-naphthylcarbinol* CH₃C₆H₄C(C₁₀H₇)₂OH.

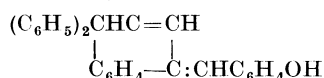
45 g α-Bromnaphthalin, 10 g Mg, 400 ccm Ä + 13 g p-Toluylsäuremethylester, 100 ccm Ä 3 T Wb. A: 15 g.⁸

72. *Phenyl-α-naphthyl-diphenylcarbinol* C₆H₅C₆H₄C(C₆H₅)(C₁₀H₇)OH.

1. 64 g α-Naphthyl-diphenylketon + 6,4 g Mg, 0,5 g Jod, 180 g Jodbenzol, 1 l Ä 1 St. kochen. A: 40 g.⁹

2. 32 g Bromnaphthalin, 4 g Mg, 100 ccm Ä + 25 g Phenyl-diphenylketon, 200 g Ä, Bzl 4 Stn. kochen.¹⁰

73. *1-Benzhydryl-3-(4-oxybenzyl)inden*



Methylaether: 4,2 g 1-Benzhydrylinden + 2 g Anisaldehyd + 80 ccm Methanol

¹ ZINCKE, TROPP: Liebigs Ann. **362**, 258 (1908).

² REIMER, REYNOLDS: Amer. chem. Journ. **48**, 213 (1912).

³ SCHORIGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 2376 (1927).

⁴ Siehe Note 3 auf S. 650.

⁵ MAGIDSON: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 1304 (1915).

⁶ SCHMIDLIN, MASSINI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 2390 (1909).

⁷ SCHOEPFLE: Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 189 (1922).

⁸ SCHLENK, MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 20 (1919).

⁹ SCHMIDLIN, GARCIA-BANUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3184 (1912).

¹⁰ SCHLENK: Liebigs Ann. **394**, 196 (1912).

+ 4 ccm 27proz. methylalk. KOH 20° 24 Stn. stehen oder kurz aufkochen.
A: 5 g.¹

74. *Phenyl-bis-p-diphenylcarbinol* $C_6H_5C(C_6H_4C_6H_5)_2OH$.

40 g 4,4'-Diphenylbenzophenon allm. auf 40 g Brombenzol, 6 g akt. Mg, 60 ccm Ä (Ä abdest.) + 80 g Xylol 2 Stn. kochen. A: 35 g.²

75. α -*Oxy-2-benzhydrylritan* $(C_6H_5)_2CHC_6H_4C(C_6H_5)_2OH$.

Methylaether: Tritancarbonsäure-2-methylester + C_6H_5MgBr , Ä. A: gut.³

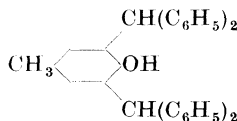
76. α -*Oxy-4-benzhydrylritan* $(C_6H_5)_2CHC_6H_4C(C_6H_5)_2OH$.

4-Benzoylritan allm. auf 18 g Brombenzol, 2,6 g Mg, Ä 3 Stn. kochen. A: 22 g.⁴

77. *Pentaphenylaethylalkohol* $(C_6H_5)_3C \cdot C(C_6H_5)_2OH$.

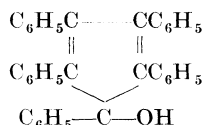
Triphenylbenzoylmethan + 7—8 Mol C_6H_5MgJ , Ä 20 Stn. kochen. A: gering.⁵

77 a. *Dibenzhydryl-p-kresol*



Diphenylmethylbromid, p-Kresol 150°. A: 20%.⁶

77 b. *1.2.3.4.5-Pentaphenylcyclopentadien-2.4-ol-1*



10 g Tetraphenylcyclopentadienon auf 8 Mol C_6H_5MgBr , Ä $1/2$ St. kochen. A: 10 g.⁷

77 c. *p-Benzhydrylritanol* $(C_6H_5)_2CHC_6H_4COH(C_6H_5)_2$.

C_6H_5MgBr , Ä, p-Benzoylritan. Analog *Homologe*.⁸

78. *Tri- α -naphthylcarbinol* $(C_{10}H_7)_3COH$.

1. 25 g α -Bromnaphthalin, 3 g Mg, Ä + 29 g Di- α -naphthylketon. 1 St. kochen. A: 28,3 g.⁹

2. 17 g α -Naphthoesäurechlorid, 5 Vol. Ä auf 60 g Bromnaphthalin, 200 ccm Ä, 9 g Mg 1 St. kochen.¹⁰ A: 5 g.¹¹

79. *Tri- β -naphthylcarbinol* $(C_{10}H_7)_3COH$.

9,5 g Di- β -naphthylketon, Ä allm. auf 8,2 g Bromnaphthalin, 0,9 g Mg, Ä 25 Min. 45°. A: 27 g.¹²

¹ THIELE, MERCK: Liebig's Ann. **415**, 272 (1918). — WÜEST: Liebig's Ann. **415**, 294 (1918). ² SCHLENK: Liebig's Ann. **368**, 300 (1909).

³ HALLER, GUYOT: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 984 (1904).

⁴ TSCHITSCHIBABIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2424 (1908).

⁵ SCHMIDLIN, WOHL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1147 (1910).

⁶ BUSCH, KNOLL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 2250 (1927).

⁷ ZIEGLER, SCHNELL: Liebig's Ann. **445**, 266 (1925).

⁸ TSCHITSCHIBABIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2421, 2770 (1908).

⁹ TSCHITSCHIBABIN: Journ. prakt. Chem. (2), **84**, 769 (1911).

¹⁰ SCHMIDLIN, MASSINI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 2397 (1909).

¹¹ SCHMIDLIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3172 (1912). — SCHLENK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1475 (1913).

¹² TSCHITSCHIBABIN, KORJAGIN: Journ. prakt. Chem. (2), **88**, 510 (1913).

80. α,α,β -Trinaphthylcarbinol ($C_{10}H_7$)₃COH.

17 g β -Naphthoesäurechlorid auf 60 g α -Bromnaphthalin, 9 g Mg, Jod, Ä. A: 20 g.¹

81. α -Naphthyl-bis-diphenylcarbinol $C_{10}H_7C(C_6H_4C_6H_5)_2OH$.

30 g Bis-diphenylketon auf 32 g α -Bromnaphthalin, 4 g Mg, 100 ccm Ä, Jod, + 200 g Bzl, 200 ccm Ä 2 Stn. kochen. A: 35 g.²

82. Tris-*p*-diphenylcarbinol ($C_6H_5C_6H_4$)₃COH.

1. 30 g Bis-diphenylketon, Ä + 110 g Bromdiphenyl, 40 ccm Bzl, 1500 ccm Ä + 110 g Mg + 3mal 20 g Jod.³

2. 11,2 g Joddiphenyl, 40 ccm Ä, 30 g Anisol, akt. Mg + 2 g Diphenylcarbon-säure 4-methylester, 10 ccm Ä oder + 4.4'-Diphenylbenzophenon. $\frac{1}{2}$ St. Wb. A: wechselnd.⁴

3. 0,1 Mol Chlordiphenyl, 0,42 Mol Kohlensäureester, 0,22 Atome Na, 100 ccm Bzl anwärmen, dann 10 Stn. kochen. A: 23%.⁵

4. *p*- $C_6H_5C_6H_4Cl$, Diaethylcarbonat langsam zu Na in heißem Benzol. A: 42%.⁶

XXIII. Cycloparaffindiole.

Durch Ringschluß.

1.1-Bis-oxymethylcyclopropan, Diacetat: Pentaerythritdibromhydrinacetat, Zinkstaub (1).

1.2-Dimethylcyclopentandiol-1.2: PentamethylendiMgBr, Ä, Diacetyl (4).

Methode von GRIGNARD.

Dimethyl(-1-oxycyclopentyl)carbinol: Cyclopentanol-1-carbonsäure-1-methyl-ester, CH_3MgJ , Ä (2).

Aethyl(-1-oxycyclohexyl)carbinol: Cyclohexanol-1-carbonsäure-1-methylester, C_2H_5MgBr , Ä (3).

Dimethyl(-1-oxycyclohexyl-1)carbinol: Cyclohexanol-1-carbonsäure-1-methyl-ester, CH_3MgJ , Ä (5).

m-Menthandiol-3.8: 1-Methyl-3-acetylcyclohexanol-3, CH_3MgJ , Ä (6).

Diaethyl(-1-oxycyclopentyl)carbinol: Cyclopentanol-1-carbonsäure-1-methyl-ester, C_2H_5MgBr , Ä (7).

Diaethyl(-1-oxycyclohexyl)carbinol: Cyclohexanol-1-carbonsäuremethylester, C_2H_5MgBr , Ä (8).

1.1.2-Trimethyl-5-(methoethylol-5'-)cyclopentanol-2: 1.1-Dimethylcyclopentan-5-carbonsäure-2-ester, CH_3MgJ , Ä (9).

1.1.3.3-Tetramethyl-2.4-diaethylcyclobutandiol-2.4: 1.1.3.3-Tetramethylcyclobutandion-2.4, C_2H_5MgBr , Ä (10).

1.1.2-Trimethyl-3-(3²-methopropylol-3²)cyclopentanol-2: Dihydro- β -campholen-säurelacton, CH_3MgJ , Ä (11).

2.3-Dimethylcamphandiol: Campherchinon, CH_3MgJ , Ä (12).

1-Methyl-4-aethylcyclohexadien-2.5-diol-1.4, 2.3.5.6-Tetrabromderivat: 2.3.5.6-Tetrabrom-1-aethylcyclohexadien-2.5-ol-1-on-4, C_2H_5MgJ , Ä (22).

1.1-Dimethylolhexahydrobenzol: Hexahydrobenzaldehyd, Formalin, KOH (3a).

¹ Siehe Note 10 auf S. 652.

² Siehe Note 12 auf S. 652.

³ SCHLENK, BORNHARDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1482 (1913).

⁴ SCHLENK: Liebigs Ann. **368**, 301 (1909).

⁵ MORTON, STEVENS: Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 4028 (1931).

⁶ BACHMANN, WISELOGLE: Journ. org. Chemistry **1**, 354 (1936).

Pinakone.

Mit Natrium und feuchtem Aether.

Die Ausbeuten sind allgemein gering.

Suberonpinakon (13).

1.1-Dioxy-3.3'-dimethyldicyclohexyl-1.1' (14).

$\alpha.\alpha'$ -Diaethyl- $\alpha.\alpha'$ -dicyclobutylaethylenglykol (15).

1.1-Dioxy-2.2.2'.2'-tetramethyldicyclohexyl (16).

$\alpha.\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha.\alpha'$ -bis-[1-methylcyclopentyl]aethylenglykol (17).

5.5'-Dioxy-3.3.3'.3'-tetramethyldicyclohexyl: 3-Chlor-1.1-dimethylcyclohexen-3-on-5, wäss. A, Ä, Na (18).

1.1-Dioxy-3.3.5.3'.3'.5'-hexamethyldicyclohexyl-1.1': Isophoron, feucht. Ä, Na (19).

$\alpha.\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha.\alpha'$ -bis-(1-methyl-3-isopropylcyclopentyl)aethylenglykol (21).

Menthonpinakon: Menthon, Na bei Abwesenheit von Lösungsmitteln, die H^o liefern (20).

Durch elektrische Reduktion.

Menthonpinakon: Menthon, wäss. A, H₂SO₄ an Bleikathoden (20).

$\alpha.\zeta$ -Dioxy- $\alpha.\alpha.\zeta.\zeta$ -tetracyclohexylhexan: Adipinsäureester, CyclohexylMgCl, Ä (97).

Verbindungen mit Brückenbindung.

Pinakone.

Nopinonpinakon: Nopinon, A, Na (90).

Camphenylonpinakon: Camphenylon mit Ä oder A, Na. Oder mit *trock.* Ä und *Amylformiat* (91).

Fenchopinakon: Fenchon, Toluol, Na im H₂-Strom (94).

Campherpinakon: Campher, Ä, Na (95).

Epicampherpinakon: Epicampher, Ä, Na, CO₂-Strom (96).

Di(campher)pinakon: α -Bromcampher, CH₃MgJ, Ä (107).

Ungesättigte Verbindungen.

Campherphoronpinakon: Campherphoron, feucht. Ä, Na (89).

1.1'-Dioxy-3.3.5.3'.3'.5'-hexamethyldi(cyclohexen-5-yl-1): Isophoron, 50proz. Methanol, Na-Amalgam (92).

$\beta.\gamma$ -Dioxy- $\beta.\gamma$ -bis-(2.3.3-trimethylcyclopenten-1-yl-1-)butan: 1.1.2-Trimethyl-3-aethylencyclopenten-2, Ä, Wasser, Na (93).

$\alpha.\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha.\alpha'$ -bis-(2.4-dimethylcyclopenten-1-yl-1-)aethylenglykol: 1.4-Dimethyl-2-aethylencyclopenten-1, Ä, wäss. NaOH, Na (88).

Verbindungen mit dreifachen Bindungen.

Bis-(1-oxycyclohexyl)acetylen: Cyclohexanon, AcetylendiMgBr(J), Ä (83).

Bis-(1-oxycycloheptyl)acetylen: Suberon, AcetylendiMgBr, Ä (86).

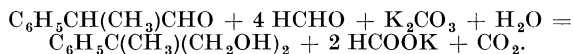
Bis-(1-oxyl-3-methylcyclohexyl)acetylen: 1-Methylcyclohexanon-3, Acetylen-diMgBr, Ä (87).

Bis-(2-oxylbornyl)acetylen: Campher, AcetylendiMgBr, Ä (108).

XXIV. Aromatische Diöle.

Glykole.

Diprimäre Glykole entstehen¹ aus den Aldehyden ArCH(Alk)CHO mit Formaldehyd und wäss. Lauge oder Kaliumcarbonat:



β-Methyl-β-phenyltrimethylenglykol: α -Phenylpropionaldehyd, Formaldehyd, KOH (54).

Primär-sekundäre Glykole.

Kondensation eines aliphatischen mit einem aromatischen Aldehyd durch KOH oder Barytwasser.

β.β-Dimethyl-α-phenyltrimethylenglykol: Isobutyraldehyd, Benzaldehyd, 7proz. alk. KOH (65).

2-Nitroderivat: Isobutyraldehyd, o-Nitrobenzaldehyd, 6,5proz. alk. KOH (65).

β.β-Dimethyl-α-(4-isopropylphenyl)trimethylenglykol: Isobutyraldehyd, Cuminaldehyd, 7proz. KOH (84).

1.1³-Dioxy-1-propylbenzol, *2-Nitroderivat*: o-Nitrobenzaldehyd, Acetaldehyd, Barytwasser (38).

Methode von GRIGNARD.

β.β-Dimethyl-α-phenyltrimethylenglykol: Formisobutyraldol $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (65).

1.1³-Dioxy-1-propylbenzol: Glycerin- α -chlorhydrin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. Daneben *1.1²-Dioxyisopropylbenzol* (39).¹

4.4²-Dioxy-1.2-dimethyl-4-äthylbenzol, *4²-Methyläther*: 1.2-Dimethylphenyl- MgBr , Ä, Chloracetaldehyd (59).

Diaether entstehen aus *Acetalen*.²

Phenylglykol, *Diaethyläther*: Äthoxyacetal, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. *4-Chlordiaethyläther*: Äthoxyacetal, 4-Chlorphenyl- MgBr , Ä (30).

o-Tolyläethylenglykol, *Diaethyläther*: Äthoxyacetal, o-Tolyl- MgJ , Ä (43).

p-Tolyläethylenglykol, *Diaethyläther*: Äthoxyacetal, p-Tolyl- MgBr , Ä (44).

Primär-tertiäre Glykole.

Aus *Oxyketonen* nach GRIGNARD.

1.1²-Dioxyisopropylbenzol: Benzoylcarbinol, CH_3MgJ , Ä (42).

α.β-Dioxy-β-phenylbutan: Benzoylcarbinol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (52).

4.4²-Dioxy-1-methyl-4-isopropylbenzol: p-Toluylocarbinol, CH_3MgJ , Ä (62).

Äthyläther:

α.γ-Dioxy-γ-phenylpentan: β -Äthoxypropionphenon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (69).

α-Äthyl-α-p-tolyläethylenglykol: Äthoxymethyl-p-tolylketon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (70).

Aus *Phthalid*:

Diaethyl(-2-oxymethylphenyl)carbinol: Phthalid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (74).

1.2'-Dioxy-1-methyl-2-isopropylbenzol: Phthalid, CH_3MgBr , Ä (55).

¹ FOURNEAU: Bull. Soc. chim. France (4) 47, 858 (1930).

² SPÄTH: Monatsh. Chem. 35, 332 (1914); 36, 8, 611 (1915).

Disekundäre Glykole.

Aus Aldehyden (Aldolen) nach GRIGNARD.

Dioxy- α -phenylbutan: Acetaldol, C_6H_5MgJ , Ä (51).

β -Methyl- α -äthyl- α' -phenyltrimethylenglykol: Propionaldehyd, C_6H_5MgJ , Ä (72).

Aus Phthalid:

1.2-Dioxy-1.2-diaethylbenzol: o-Phthalid, CH_3MgJ , Ä (60).

1.2-Dioxy-1.2-dipropylbenzol: o-Phthalaldehyd, C_2H_5MgJ , Ä (78).

Nitroderivate:

1.4-Dioxy-1.4-diaethylbenzol, *1.4-Dinitroderivat*: Terephthalsäuredialdehyd, Nitromethan, methylalk. KOH (61).

Sekundär-tertiäre Glykole.

Methode von GRIGNARD.

α,α -Dimethyl- α' -phenylaethylenglykol: Mandelsäuremethylester, CH_3MgJ , Ä (53).

1.3-Dioxy-1-isoamylbenzol: β -Oxy- β -phenylpropionsäuremethylester, CH_3MgJ , Ä (68). Analog

1.3-Dioxy-1-isoamylbenzol (68).

4.4-Dioxy-1-methyl-4-isobutylbenzol: 4-Methylmandelsäuremethylester, CH_3MgJ , Ä (71).

α,α -Diaethyl- α' -phenylaethylenglykol: Mandelsäureester, C_2H_5MgBr , Ä (73).

Hexylmethylphenylglykol: Hexylbenzoylcarbinol, CH_3MgJ , Ä (78 a).

α,α -Diaethyl- α' -benzylaethylenglykol: α -Oxy- β -phenylpropionsäureester, C_2H_5MgJ , Ä (79).

Diaethyl[2-(α -oxypropyl)phenyl]carbinol: o-Phthalaldehydsäure, C_2H_5MgBr , Anisol (81).

Diaethyl[3-(α -oxypropyl)phenyl]carbinol: Terephthalaldehydsäure, C_2H_5MgBr , Anisol (82).

Phenyldipropylglykol: Phenylglykolsäureester, C_3H_7MgBr , Ä (85 a).

Phenyl-4-octandiol: Butyrolin, C_6H_5MgBr , Ä (85 b).

Ditertiäre Glykole.

Methode von GRIGNARD.

1.4-Dioxy-1.4-diisopropylbenzol: Terephthalsäuredimethylester, CH_3MgJ , Ä oder mit p-Diacetylbenzol (77).

β -Phenyl- γ -methylbutylen- β - γ -glykol: Atrolactinsäureester, CH_3MgJ , Ä (77 a).

ω,ω' -Tetramethyl-o-xylenglykol: Phthalsäureester, CH_3MgBr , Ä Analog

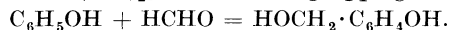
ω,ω' -Tetramethyl-p-xylenglykol (76 a).

Phenolalkohole.

Primäre Phenolalkohole entstehen durch

Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd¹ oder Methylenechlorid²

in Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel [verdünnter NaOH, PbO, ZnO, K_2CO_3 oder Na-Acetat, $Ca(OH)_2$]. Die Alkoholgruppe geht in o- und p-Stellung:



¹ MANASSE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 27, 2409 (1894). — LEDERER: Journ. prakt. Chem. (2), 50, 223 (1894). ² GREENE: Amer. chem. Journ. 2, 19 (1880).

- Saligenin*: Phenol, Formalin oder Methylenchlorid und Alkalien (24).
p-Oxybenzylalkohol: Phenol, Formalin, verd. NaOH. Analog *2-Brom-* und *3-Nitroderivat*¹ (25).
4.1¹-Dioxy-1.2-dimethylbenzol: m-Kresol, Formalin, 10proz. NaOH (31).
 Analog
4.1¹-Dioxy-1.3-dimethylbenzol (31).
Homosaligenin: p-Kresol, Formalin, 1—4proz. Lauge (32).
p-Oxyhemellitylalkohol: 5-Oxy-1.3-dimethylbenzol, Formalin, 5proz. NaOH (45).
p-Oxypseudocumylalkohol: 2-Oxy-1.4-dimethylbenzol, Formalin, 5proz. NaOH (47).
o-Oxypseudocumylalkohol: 4-Oxy-1.2-dimethylbenzol, Formalin, 5proz. NaOH (48).
o-Oxymesitylalkohol: 4-Oxy-1.3-dimethylbenzol, Formalin, 1—2proz. NaOH (49).
p-Oxymesitylalkohol: 2-Oxy-1.3-dimethylbenzol, Formalin, verd. NaOH (50).
p-Thymolinalkohol: Thymol, Formalin, 10proz. NaOH (66).
Carvacrolinalkohol: Carvacrol, Formalin, 10proz. NaOH (67).
4.3'-Dioxy-1.2.3.5-tetramethylbenzol: Pseudocumol, Formalin, *Kalkmilch* (63).

Methode von GRIGNARD.

Aether.

- p-Oxybenzylalkohol*, *Methylaether*: Formaldehydacetal, AnisylMgJ (25).
2.1²-Dioxy-1-aethylbenzol, *Methylaether* (*Tyrosol*): Aethylenchlorhydrin, 4-MethoxyphenylMgBr, Ä. *Aethylaether*: Glykolchlorhydrin, 4-Aethoxyphenyl-MgBr, Ä (29).

Sekundäre Phenolalkohole.

Methode von GRIGNARD.

Aus ar. Oxyaldehyden:

In manchen Fällen lassen sich die freien aromatischen Oxyaldehyde mit GRIGNARDVERBINDUNGEN umsetzen, leichter gelingt aber die Reaktion, wenn man die Hydroxylgruppe durch Alkylierung schützt.²

- 3.1¹-Dioxy-1-aethylbenzol*: 3-Oxybenzaldehyd, CH₃MgJ, Ä. *3-Methylaether*: m-Methoxybenzaldehyd, CH₃MgJ, Ä (26).
2.1¹-Dioxy-1-aethylbenzol-2-Methylaether: o-Methoxybenzaldehyd, CH₃MgJ, Ä (27).
4.1¹-Dioxy-1-aethylbenzol, *4-Methylaether*: Anisaldehyd, CH₃MgJ, Ä (28).
3.1¹-Dioxy-1-propylbenzol: m-Oxybenzaldehyd, C₂H₅MgBr, Ä (34).
2.1¹-Dioxy-1-propylbenzol, *2-Methylaether*: 2-Methoxybenzaldehyd, C₂H₅MgBr, Ä (35).
4.1¹-Dioxy-1-propylbenzol, *4-Methylaether*: Anisaldehyd, C₂H₅MgBr, Ä (36).
4.1²-Dioxy-1-propylbenzol, *1³-Chlor-4-dimethylaether*: AnisylMgBr, Ä, Epichlorhydrin (37).

¹ Daneben etwas *3-Nitro-2-oxybenzylalkohol*.

² D. R. P. 208886 (1909); 208962 (1909). — SIMONIS, REMMERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 269 (1914). — F. P. 847743 (1937).

2.1¹-Dioxy-1-äthylbenzol, *1¹.1¹.1¹-Trichlor-2-methyläther*: Salicylaldehyd-methyläther, KOH, CHCl₃, CaO (27). *4-Oxyphenyltrichlormethylcarbinol*: Phenol, Chloralhydrat, K₂CO₃ (27).

4.1¹-Dioxy-1-äthylbenzol, *1¹.1¹.1¹-Trichlor-4-methyläther*: Anisol, Chloral, AlCl₃ (28).

Nitroderivate:

4.1¹-Dioxy-1-äthylbenzol, *1²-Nitro-4-methyläther*: Anisaldehyd, Nitromethan, methylalk. Na-Methylat. Analog *3.5.1²-Trinitro-4-methyläther* (28).

Tertiäre Phenolalkohole.

Methode von GRIGNARD.

2.1¹-Dioxy-1-isopropylbenzol, *2-Methyläther*: o-Methoxybenzoesäuremethyl-ester, CH₃MgJ, Ä (40).

3.1¹-Dioxy-1-isopropylbenzol: 3-Oxybenzoesäureester, CH₃MgJ, Ä. *3-Methyläther*: m-Methoxybenzoesäureester, CH₃MgJ, Ä (41).

4-Oxyphenyldimethylcarbinol, *4-Methyläther*: Anissäureester, CH₃MgJ, Ä (42 a).

2.3¹-Dioxy-1-methyl-3-isopropylbenzol: 2-Oxy-3-methylbenzoesäuremethyl-ester, CH₃MgJ, Ä (56).

4.3¹-Dioxy-1-methyl-3-isopropylbenzol: 6-Oxy-3-methylbenzoesäuremethyl-ester, CH₃MgJ, Ä (57).

3.4¹-Dioxy-1-methyl-4-isopropylbenzol: 2-Oxy-4-methylbenzoesäuremethyl-ester, CH₃MgBr(J), Ä (58).

Diaethyl(2-oxyphenyl)carbinol: Salicylsäuremethyl-ester, C₂H₅MgBr, Ä (64).

Diaethyl(2-oxy-3-methylphenyl)carbinol: 2-Oxy-3-methylbenzoesäuremethyl-ester, C₂H₅MgBr, Ä (75).

Diaethyl(6-oxy-3-methylphenyl)carbinol: 6-Oxy-3-methylbenzoesäuremethyl-ester, C₂H₅MgBr, Ä (76).

Dipropyl(6-oxy-3-methylphenyl)carbinol: 6-Oxy-3-methylbenzoesäuremethyl-ester, PropylMgBr, Ä (80).

Dioxybenzole.

Hydrochinon: Destillation von bernsteinsaurem K, Na, Mg, Ca, Pb (23).

2.5-Dimethylresorcin: Orcincarbonsäure, methylalk. Na, CH₃J (33).

3.5-Dioxyseudocumol: *Dimethyläther*, Orcin, KOH, CH₃OH, CH₃J (46).

Ditert.-butylbrenzcatechin: Brenzcatechin, tert. Butylchlorid, FeCl₃ (85).

Ungesättigte Dioxybenzole.

Methode von GRIGNARD.

3-Propenylbrenzcatechin: 2.3-Dioxybenzaldehyd, C₂H₅MgJ, Ä. *3-Methyläther*: 2-Oxy-3-methoxybenzaldehyd, C₂H₅MgBr, Ä (101).

4-Propenylbrenzcatechin-3-methyläther (Isoeugenol): Vanillin, C₂H₅MgJ, Ä. *4-Methyläther (Isochavibetol)*: Isovanillin, C₂H₅MgJ, Ä (102).

Isopropenylbrenzcatechin, *Dimethyläther*: Veratrumsäureester, CH₃MgJ, Ä (104).

Methode von PERKIN.

2-Propenylhydrochinon, *Dimethyläther*: 2.5-Dimethoxybenzaldehyd, Propion-säureanhydrid, Na-Propionat (100).

Weitere Synthesen.

4-Allylbrenzcatechin, Dimethylaether (Methyleugenol): Veratrol, Allyljodid, Zinkstaub (103).

p-Dimethylallylbrenzcatechin, 2-Methylaether: Guajacoldimethylallylaether 220° (102 a).

o-Allylguajacol: 100 g Guajacolallylaether, 66 g Dimethylanilin langsam anwärmen, $\frac{3}{4}$ St. kochen.¹

Nitroderivate:

4-Vinylbrenzcatechin, I²-Nitroderivat: 3.4-Dioxybenzaldehyd, Nitromethan, Na-Methylat. *I²-Nitro-3-methylaether*: Vanillin, Nitromethan, *Methylamin* (98).

Vinylhydrochinon, I²-Nitrodimethylaether: 2.5-Dimethoxybenzaldehyd, Nitroaethan, *Aethylamin* (100).

4-Propenylbrenzcatechin, I²-Nitrodimethylaether: 3.4-Dimethoxybenzaldehyd, Nitromethan, *Aethylamin* (102).

2-Aethyl-dihydroresorcin: γ -Butyrobuttersäureester mit Na, NaNH₂ oder Na-Aethylat (104 a).

Verbindungen, die einen Cyclohexyl- und einen Phenolring enthalten.

Cyclohexyl(4-oxyphenyl)carbinol, 4-Methylaether: Anisaldehyd, Cyclohexyl-MgBr, Ä (105).

1-Methyl-4-(4-oxybenzyl)cyclohexanol-3, 4-Methylaether: Anisaldehyd, 1-Methylcyclohexanol-3, Na (106).

Dioxy-naphthaline.

6.7-Dioxy-1-methylnaphthalin, Dimethylaether: Eugenolmethylaether, Acetylchlorid, AlCl₃ (109).

Dimethyl(3-oxynaphthyl-2-)carbinol: 3-Oxynaphthalincarbonsäure-2-methylester, CH₃MgJ, Ä (110).

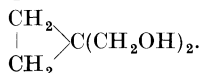
Diaethyl(1-oxynaphthyl-2-)carbinol: 1-Oxynaphthalincarbonsäure-2-methylester, C₂H₅MgJ, Ä (111).

Dioxyindene.

1.3-Dioxy-3-methylinden: Indandion-1.3, CH₃MgJ, Ä (69 a).

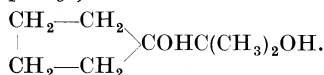
Beschreibung der Synthesen.

1. *1.1-Bis-oxymethylcyclopropan*



Diacetat: 43 g Pentaerythritdibromhydrinacetat, 25 g Zinkstaub, 3 Vol. 90proz. A 1 St. kochen. A: fast quant.²

2. *Dimethyl(1-oxycyclopentyl)carbinol*

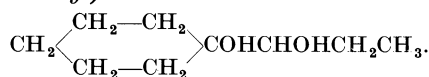
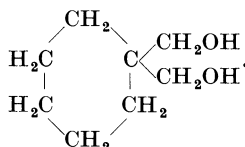
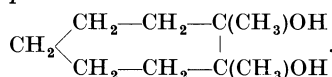
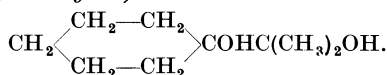
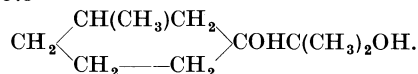
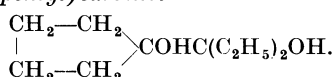
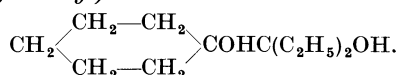
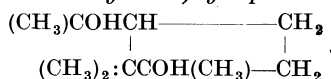


72 g Cyclopentanol-1-carbonsäure-1-methylester, 125 ccm Ä auf 36 g Mg, 213 g CH₃J, 300 ccm Ä 0°. 12 Stn. stehen, 1 St. Wb. A: 50%.³

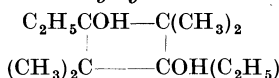
¹ MAUTHNER: Journ. prakt. Chem. (2) 148, 95 (1937).

² ZELINSKY, KRAWETZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 164 (1913).

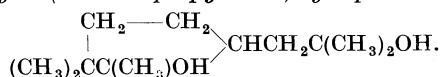
³ MEERWEIN, UNKEL: Liebigs Ann. 376, 157 (1910).

3. *Aethyl(1-oxycyclohexyl)carbinol*Cyclohexanol-1-carbonsäure-1-methylester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹3 a. *1.1-Dimethylhexahydrobenzol*2,68 g Hexahydrobenzaldehyd, 5 g 40proz. Formalin 0° + 1,9 g 12proz. KOH 12 Stn. stehen. 1/2 St. Wb. A: 51%.²4. *1.2-Dimethylcycloheptandiol-1.2*PentamethylendiMgBr, Ä + Diacetyl, Ä. A: gering.³5. *Dimethyl(1-oxycyclohexyl-1-)carbinol*Cyclohexanol-1-carbonsäure-1-methylester + 4 Mol CH_3MgJ , Ä. A: 94%.⁴6. *m-Menthandiol-3.8*1-Methyl-3-acetylcyclohexanol-3 + CH_3MgJ , Ä.⁵7. *Diaethyl(1-oxycyclopentyl)carbinol*128 g Cyclopentanol-1-carbonsäure-1-methylester, 200 ccm Ä auf 550 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, 120 g Mg, 1500 ccm Ä E.K., rühren, 2—3 T stehen, 2 Stn. Wb. A: 72%.⁴8. *Diaethyl(1-oxycyclohexyl)carbinol*158 g Cyclohexanol-1-carbonsäure-1-methylester auf 436 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, 96 g Mg, Ä. A: 144 g.¹9. *1.1.2-Trimethyl-5-(methoethylol-5'-)cyclopentanol-2*1.1-Dimethylcyclopentanon-5-carbonsäure-2-ester + CH_3MgJ , Ä. A: gering.⁶¹ MEERWEIN: Liebigs Ann. **419**, 165 (1919).² FRANKE, SIGMUND: Monatsh. Chem. **46**, 70 (1925).³ GRIGNARD, VIGNON: Compt. rend. Acad. Sciences **144**, 1360 (1907).⁴ MEERWEIN: Liebigs Ann. **396**, 225, 233 (1913).⁵ HAWORTH, PERKIN, WALLACH: Liebigs Ann. **379**, 151 (1911).⁶ PERKIN, THORPE: Journ. chem. Soc. London **89**, 800 (1906).

10. 1.1.3.3-Tetramethyl-2.4-diaethylcyclobutandiol-2.4

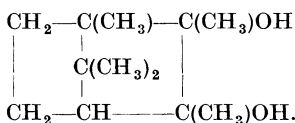


4,2 g 1.1.3.3-Tetramethylcyclobutandion-2.4, Ä allm. auf 1,4 g Mg, 7 g C₂H₅Br, Ä 0° 1 T stehen. A: fast quant.¹

11. 1.1.2-Trimethyl-3-(3²-methopropylol-3²-)-cyclopentanol-2

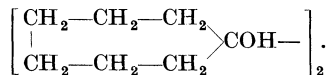
Dihydro-β-campholensäurelacton + 2 Mol CH₃MgJ, Ä.²

12. 2.3-Dimethylcamphandiol



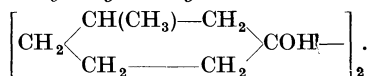
50 g Campherchinon auf 28 g Mg, 200 g CH₃J, 500 cem Ä 12 Stn. stehen. A: 44 g.³

13. Suberonpinakon



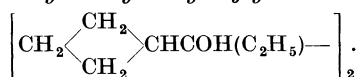
22 g Suberon, 1 Vol. Wasser, 1 Vol. Ä + Na.⁴

14. 1.1-Dioxy-3.3'-dimethyldicyclohexyl-1.1'



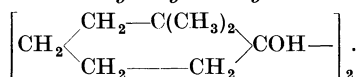
1-Methylcyclohexanon-3, Ä + Na.⁵

15. α.α'-Diaethyl-α.α'-dicyclobutylaethylenglykol



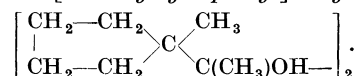
Aethylcyclobutylketon, feuchter Ä, Na. A: gering.⁶

16. 1.1-Dioxy-2.2.2'.2'-tetramethyldicyclohexyl



1.1-Dimethylcyclohexanon-2, feuchter Ä, Na. A: gering.⁷

17. α.α-Dimethyl-α.α'-bis-[1-methylcyclopentyl]aethylenglykol



28 g 1-Methyl-1-acetylcyclopentan, 300 cem Ä, 32 g Na + langsam Wasser zu-tropfen. A: 3,5 g.⁸

¹ WEDEKIND, MILLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 3286 (1911).

² BÉHAL: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 465 (1904).

³ FORSTER: Journ. chem. Soc. London **87**, 241 (1905).

⁴ MARKOWNIKOW: Liebigs Ann. **327**, 66 (1903).

⁵ WALLACH: Ges. Göttingen **1897**, 314.

⁶ PERKIN, SINCLAIR: Journ. chem. Soc. London **61**, 58 (1892).

⁷ MEERWEIN: Liebigs Ann. **405**, 145 (1914).

⁸ MEERWEIN: Liebigs Ann. **417**, 267 (1918).

2-Bromderivat: 6 g m-Bromphenol, 15 g 10proz. NaOH, 3 g 40proz. Formalin 10 T stehen.¹

3-Nitroderivat: 20 g o-Nitrophenol, 50 g 40proz. Formalin, 100 g konz. HCl 6 Stn. kochen.² A: 50%.³

26. 3.1'-Dioxy-1-äthylbenzol $\text{CH}_3\text{CHOHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

3-Oxybenzaldehyd, $2\frac{1}{2}$ Mol CH_3MgJ , Ä.⁴

3-Methyläther: m-Methoxybenzaldehyd + CH_3MgJ , Ä.⁵

27. 2.1'-Dioxy-1-äthylbenzol $\text{CH}_3\text{CHOHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

2-Methyläther: o-Methoxybenzaldehyd, CH_3MgJ , Ä. A: 65%.⁶

2-Methoxymethyläther: Salicylaldehydmethoxymethyläther, Ä + CH_3MgJ , Ä.⁷

1'.1'.1'-Trichlor-2-methyläther: 30 g Salicylaldehydmethyläther, 14 g KOH, 50 g Ä, 50 g CHCl_3 + etwas CaO kühlen, schütteln. A: 40%.⁸

28. 4.1'-Dioxy-1-äthylbenzol $\text{CH}_3\text{CHOHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

4-Methyläther: Anisaldehyd, CH_3MgJ , Ä.⁹

1².1².1²-Trichlor-4-methyläther: 200 g Chloral, 1000 g Anisol + 40 g AlCl_3 in 3 Stn. 12 Stn. stehen.¹⁰

1²-Nitro-4-methyläther: 68 g Anisaldehyd, 250 ccm Methanol, 31 g Nitromethan + 11,5 g Na, 150 ccm Methanol E.K. $\frac{1}{2}$ St. stehen.¹¹

1²-Nitro-4-carbaethoxyderivat: 5 g 4-(Carbaethoxyoxy)benzaldehyd, 20 ccm A 0° + Nitromethan + 1,2 Mol Na-Methylat, Methanol. A: 4 g.¹²

3.5.1²-Trinitro-4-methyläther: 3.5-Dinitro-4-methoxybenzaldehyd, Nitromethan, alk. KOH bei -5 bis 0° .¹³

1².1².1²-Trichlorderivat: Phenol, Chloralhydrat, K_2CO_3 rühren bis alkalisch, 6 Wochen stehen. A: 70%.¹⁴

29. 2.1²-Dioxy-1-äthylbenzol $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$.

4-Methyläther (Tyrosol): Äthylenchlorhydrin, 2 Mol 4-MethoxyphenylMgBr, Ä. A: 80%.¹⁵

4-Äthyläther: 4-ÄthoxyphenylMgBr, Ä + Glykolchlorhydrin. A: gut.¹⁶

30. Phenylglykol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCH}_2\text{OH}$.

Diaethyläther: 10,8 g Äthoxyacetal + 1,62 g Mg, 10,5 g Brombenzol, Ä (bei 110° konz.) in 1 St. von 100 auf 200° . A: 40%.^{17, 18}

4-Chlordiaethyläther: 100 g Äthoxyacetal + 12,2 g Mg, 96 g Chlorbrombenzol, Ä (bei 110° konz.) $5\frac{1}{2}$ Stn. $150-160^\circ$. A: 25 g.¹⁸

¹ AUWERS, STRECKER: Liebigs Ann. **334**, 330 (1904).

² STOERMER, BEHN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2458 (1901).

³ FISHMAN: Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 2293 (1920).

⁴ AUWERS: Liebigs Ann. **413**, 306 (1917).

⁵ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 359 (1903).

⁶ PSCHORR, EINBECK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2077 (1905).

⁷ D. R. P. 208886 (1909).

⁸ LEBEDOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **32**, 199 (1900).

⁹ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 3592 (1903).

¹⁰ DINESMANN: Compt. rend. Acad. Sciences **141**, 201 (1905).

¹¹ BOUVEAULT, WAHL: Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 523 (1903).

¹² ROSENMUND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 104 (1913). — D. R. P. 247817 (1912).

¹³ REMFRY: Journ. chem. Soc. London **99**, 285 (1911).

¹⁴ PAULY, SCHANTZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 987 (1923).

¹⁵ GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **141**, 45 (1905). — D. R. P. 164883 (1905).

¹⁶ D. R. P. 234795 (1911).

¹⁷ SPÄTH: Monatsh. Chem. **35**, 332 (1914).

¹⁸ SPÄTH: Monatsh. Chem. **36**, 6, 11 (1915).

31. *4.1'-Dioxy-1.2-dimethylbenzol* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCH}_2\text{OH}$.
m-Kresol, Formalin, 10proz. NaOH.¹ Analog *4.1'-Dioxy-1.3-dimethylbenzol*.¹
32. *Homosaligenin* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCH}_2\text{OH}$.
p-Kresol, 1—5proz. Lauge, 40proz. Formalin. A: gut.^{1, 2}
33. *2.5-Dimethylresorcin* $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$.
50 g Orcincarbonsäure + 30 g Na, 250 g Methanol 80—100 Stn. Wb. mit 300 g CH_3J .³
34. *3.1'-Dioxy-1-propylbenzol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.
m-Oxybenzaldehyd + $2\frac{1}{2}$ Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.⁴
35. *2.1'-Dioxy-1-propylbenzol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.
2-Methylaether: 2-Methoxybenzaldehyd + $1\frac{1}{4}$ Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.⁵ Analog
2-Aethylaether.⁶
36. *4.1'-Dioxy-1-propylbenzol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.
4-Methylaether: Anisaldehyd auf $1\frac{1}{4}$ Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: sehr gut.⁷
4-Methoxymethylaether: p-Oxybenzaldehyd methoxymethylaether, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä.⁸
37. *4.1²-Dioxy-1-propylbenzol* $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$.
1³-Chlor-4-methylaether: 125 g Bromanisol, 250 g Ä, 16 g Mg, Ä + 60 g Epichlorhydrin, Ä. A: 36 g.⁹
38. *1¹.1³-Dioxy-1-propylbenzol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.
2-Nitroderivat: o-Nitrobenzaldehyd, Acetaldehyd + viel Barytwasser.¹⁰
39. *1².1³-Dioxy-1-propylbenzol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$.
Glycerin- α -chlorhydrin auf 4 Mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹¹
40. *2.1'-Dioxy-1-isopropylbenzol* $(\text{CH}_3)_2\text{COHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.
2-Methoxymethylaether: Salicylsäuremethylester methoxymethylaether + $\text{CH}_3\cdot\text{MgJ}$, Ä.¹²
2-Methylaether: o-Methoxybenzoesäuremethylester + 2 Mol CH_3MgJ , Ä, kühlen.¹³
41. *3.1'-Dioxy-1-isopropylbenzol* $(\text{CH}_3)_2\text{COHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.
46 g 3-Oxybenzoesäureester, Ä auf 24 g Mg, 150 g CH_3J , Ä tropfen, schütteln.
2 Stn. Wb. A: 35 g.⁴
Methylaether: m-Methoxybenzoesäureester + 2 Mol CH_3MgJ , Ä.¹³
42. *1¹.1²-Dioxyisopropylbenzol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$.
1. Glycerin- α -chlorhydrin auf 4 Mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹¹
2. 11 g Benzoylcarbinol + 25 g CH_3J , 4,3 g Mg, 150 ccm Ä 12 Stn. schütteln.
A: 7,5%.¹⁴

¹ D. R. P. 85 588 (1896).² AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 2531 (1907).³ HERZIG, WENZEL: Monatsh. Chem. **27**, 789 (1906):⁴ AUWERS: Liebigs Ann. **413**, 305 (1917).⁵ HELL, HOFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 1676 (1905).⁶ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3988 (1904).⁷ HELL, HOFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 4190 (1904).⁸ D. R. P. 208 886 (1909).⁹ FOURNEAU, TIFFENEAU: Bull. Soc. chim. France (4), **1**, 1230 (1907).¹⁰ BAEYER, DREWSSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**, 2861 (1882).¹¹ Siehe Note 15 auf S. 663.¹² D. R. P. 208 886 (1909).¹³ BÉHAL, TIFFENEAU: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 315 (1908).¹⁴ STOERMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2297 (1906).

42 a. 4-Oxyphenyldimethylcarbinol.

4-Methylaether: Anissäureester, CH_3MgJ , Ä mehrere Stunden Wb.¹

43. o-Tolylaethylenglykol $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHOHCH}_2\text{OH}$.

Diaethylaether: 70 g Aethoxyacetal + 9,96 g Mg, 88 g o-Jodtoluol, Ä (bei 100° konz.) 18 Stn. 145—155°.²

44. p-Tolylaethylenglykol $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHOHCH}_2\text{OH}$.

Diaethylaether: 16,2 g Aethoxyacetal + 17,1 g p-Bromtoluol, 2,43 g Mg, Ä (bei 100° konz.) $\frac{3}{4}$ Stn. 110—200°, 3 Stn. 175—180°. A: 9,1 g.²

45. p-Oxyhemellitylalkohol $\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.

12 g 5-Oxy-1.3-dimethylbenzol, 7,4 g 40proz. Formalin, 100 ccm 5proz. NaOH 3—5 T stehen. A: 50%.³

46. 3.5-Dioxyseudocumol $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}(\text{OH})_2$.

Dimethylaether: Orcin, KOH, CH_3OH , CH_3J .⁴

47. p-Oxyseudocumylalkohol $\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.

12 g 2-Oxy-1.4-dimethylbenzol, 100 ccm 5proz. NaOH + 6,5 ccm 40proz. Formalin 3 T stehen.⁵

48. o-Oxyseudocumylalkohol $\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.

8 g 4-Oxy-1.2-dimethylbenzol, 60 ccm 5proz. NaOH + 6 ccm 40proz. Formalin 2 T stehen. A: gut.⁶

49. o-Oxyesitylalkohol $\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.

3,6 g 4-Oxy-1.3-dimethylbenzol + 2,5 g 40proz. Formalin + 1—2proz. NaOH 3 Stn. 50°.⁷

50. p-Oxyesitylalkohol $\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.

2-Oxy-1.3-dimethylbenzol, 40proz. Formalin + verd. NaOH.⁸

51. Dioxy- α -phenylbutan $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCH}_2\text{CHOHCH}_3$.

Acetaldol + $2\frac{1}{2}$ Mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä.⁹

52. α . β -Dioxy- β -phenylbutan $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Benzoylcarbinol + 3 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä. A: 15,4%.¹⁰

53. α . α -Dimethyl- α' -phenylaethylenglykol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.

Mandelsäuremethylester + CH_3MgJ , Ä.¹¹

α' -Methylaether: 7 g Methylaethermandelsäureester, 40 ccm Ä auf 4,4 g Mg, 26,1 g CH_3J , 50 ccm Ä 0°.¹¹

54. β -Methyl- β -phenyltrimethylenglykol $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})_2$.

α -Phenylpropionaldehyd, Formaldehyd, KOH. A: 85%.¹²

¹ SKRAUP, FREUNDLICH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 1078 (1922).

² SPÄTH: Monatsh. Chem. **36**, 8 (1915).

³ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 2534 (1907).

⁴ KRAUS: Monatsh. Chem. **12**, 203 (1891).

⁵ AUWERS, ERCKLENTZ: Liebigs Ann. **302**, 115 (1898).

⁶ AUWERS, ANSELMINO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 137 (1902).

⁷ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 2526 (1907).

⁸ BAMBERGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 2033 (1903).

⁹ FRANKE, KOHN: Monatsh. Chem. **27**, 1115 (1906).

¹⁰ STOERMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2299 (1906).

¹¹ TIFFENEAU, DORLENCOURT: Compt. rend. Acad. Sciences **143**, 1243 (1906). —

McKENZIE, WREN: Journ. chem. Soc. London **97**, 481 (1910).

¹² FRANKE: Monatsh. Chem. **34**, 1907 (1913).

55. *1¹.2¹-Dioxy-1-methyl-2-isopropylbenzol* HOCH₂C₆H₄C(CH₃)₂OH.
Phthalid + 3fach. Üb. von CH₃MgBr, Ä.¹
56. *2.3¹-Dioxy-1-methyl-3-isopropylbenzol* CH₃C₆H₃OHC(CH₃)₂OH.
2-Oxy-3-methylbenzoesäuremethylester + 2,5 Mol CH₃MgJ, Ä.²
57. *4.3¹-Dioxy-1-methyl-3-isopropylbenzol* CH₃C₆H₃OHC(CH₃)₂OH.
6-Oxy-3-methylbenzoesäuremethylester + 3,5 Mol CH₃MgJ, Ä.²
58. *3.4¹-Dioxy-1-methyl-4-isopropylbenzol* CH₃C₆H₃OHC(CH₃)₂OH.
2-Oxy-4-methylbenzoesäuremethylester, 3,5 Mol CH₃MgBr(J), Ä. Köhlen.^{2, 3}
59. *4¹.4²-Dioxy-1.2-dimethyl-4-äthylbenzol* (CH₃)₂C₆H₃CHOHCH₂OH.
4²-Methyläther: 62 g 4-Brom-1.2-dimethylbenzol, 8,4 g Mg, Ä + 26 g Chloracetaldehyd, Ä + 8 g Na, 150 ccm Methanol 20 Min. Wb. A: 16,9 g.⁴
60. *1¹.2¹-Dioxy-1.2-diaethylbenzol* C₆H₄(CHOHCH₃)₂.
6,7 g o-Phthalid auf 3,5 Mol CH₃MgJ, Ä 0°. ⁵
61. *1¹.4¹-Dioxy-1.4-Diaethylbenzol* C₆H₄(CHOHCH₃)₂.
1².4²-Dinitroderivat: 3 g Terephthalsäurealdehyd + 3 g Nitromethan, 50 ccm A + 2 Mol methylalk. KOH.⁶
62. *4¹.4²-Dioxy-1-methyl-4-isopropylbenzol* CH₃C₆H₄COH(CH₃)CH₂OH.
p-Tolylcarbinol + CH₃MgJ, Ä.⁷
63. *4.3¹-Dioxy-1.2.3.5-tetramethylbenzol* HOC₆H(CH₃)₃CH₂OH.
4 g Pseudocumol, 2,5 g 40proz. Formalin, 1,5 g Ca(OH)₂, Wasser 3 Stn. 50°. A: 75%.⁸
64. *Diaethyl(2-oxyphenyl)carbinol* HOC₆H₄C(C₂H₅)₂OH.
1. 152 g Salicylsäuremethylester auf 48 g Mg, 240 g C₂H₅Br, Ä, kühlen. 4 Stn. kochen.⁹
2. Salicylsäuremethylester, Toluol, Na + C₂H₅MgBr, Ä, kühlen.¹⁰
65. *β-Dimethyl-α-phenyltrimethylenglykol* C₆H₅CHOHC(CH₃)₂CH₂OH.
1. 2 Mol Isobutyraldehyd, 1 Mol Benzaldehyd E.K. + allm. 7proz. alk. KOH. A: sehr gut.¹¹
2. 15 g Formisobutyraldol + 100 g Brombenzol, 15,29 g Mg, Ä.¹²
2-Nitroderivat: 6,2 g Isobutyraldehyd, 20 g o-Nitrobenzaldehyd, A + ber. Menge 6½proz. alk. KOH 12 Stn. stehen.¹³
66. *p-Thymolinalkohol* HOCH₂C₆H₂OH(CH₃)CH(CH₃)₂.
15 g Thymol, 8,5 g 40proz. Formalin, 50 g 10proz. NaOH, 100 g Wasser 1 T stehen.^{14, 15}

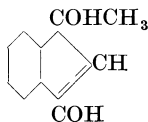
¹ LUDWIG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3063 (1907).² GUILLAUMIN: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 334 (1910).³ D. R. P. 208 962 (1909).⁴ Siehe Note 2 auf S. 665.⁵ NELKEN, SIMONIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 987 (1908).⁶ THIELE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1295 (1899).⁷ TIFENEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **137**, 1261 (1903).⁸ ZINCKE, HOHORST: Liebigs Ann. **353**, 362 (1907).⁹ MONNIÉ: Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 352 (1903).¹⁰ D. R. P. 208 962 (1909).¹¹ REIK: Monatsh. Chem. **18**, 599 (1897).¹² FRANKE, KOHN: Monatsh. Chem. **27**, 1106 (1906).¹³ HERZOG, KRUIH: Monatsh. Chem. **21**, 1107 (1900).¹⁴ D. R. P. 85 588 (1896).¹⁵ MANASSE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 3846 (1902).

67. *Carvacrolinalkohol* $\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
15 g Carvacrol, 8 g 40proz. Formalin, 20 g 10proz. NaOH, 80 g Wasser 1 T stehen. A: 12,5 g.^{1, 2}

68. *1¹.1³-Dioxy-1-isoamylbenzol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
 β -Oxy- β -phenylpropionsäuremethylester + CH_3MgJ , Ä.³ Analog *1².1³-Dioxy-1-isoamylbenzol*.³

69. *α . γ -Dioxy- γ -phenylpenthan* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.
33 g β -Aethoxypropionphenon + $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: 28 g.⁴

69 a. *1.3-Dioxy-3-methylinden*



3 Mol CH_3MgJ , Ä, Indandion-1.3.⁵

70. *α -Aethyl- α -p-tolylaethylenglykol* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}$.
Aethylaether: Aethoxymethyl-p-tolylketon + $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.⁶

71. *4¹.4²-Dioxy-1-methyl-4-isobutylbenzol* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHOHC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
4-Methylmandelsäuremethylester + CH_3MgJ , Ä.⁷

72. *β -Methyl- α -aethyl- α' -phenyltrimethylenglykol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCH}(\text{CH}_3)\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Propionaldehyd + 2,5 Mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä kühlen.⁸

73. *α . α -Diaethyl- α' -phenylaethylenglykol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$
Mandelsäureester + $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.⁹

74. *Diaethyl(2-oxymethylphenyl)carbinol* $\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$.
Phthalid + 3fach. Üb. von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹⁰

75. *Diaethyl(2-oxy-3-methylphenyl)carbinol* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$.
2-Oxy-3-methylbenzoesäuremethylester auf 3 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä 0°, 5 Stn. Wb.
A: 72%.¹¹

76. *Diaethyl(6-oxy-3-methylphenyl)carbinol* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$.
6-Oxy-3-methylbenzoesäuremethylester + 4 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: 80%.¹¹

76 a. *ω . ω' -Tetramethyl-o-xylylenglykol* $\text{HO}(\text{CH}_3)_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
15 g Phthalsäuredimethylester, Bzl, auf 3 Mol CH_3MgBr , Ä tropf., 12 Stn. stehen,
12 Stn. Wb. 3 T stehen. A: 10 g. Analog die *p*-Verbindung.¹²

¹ Siehe Note 14 auf S. 666.

² Siehe Note 15 auf S. 666.

³ MCKENZIE, MARTIN: Journ. chem. Soc. London **103**, 115 (1913).

⁴ REYNOLDS: Amer. chem. Journ. **44**, 322 (1910).

⁵ JACOBI: Journ. prakt. Chem. (2), **129**, 55 (1931).

⁶ BLAISE, PICARD: Ann. Chim. (8), **25**, 271 (1912).

⁷ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 2406 (1916).

⁸ FRANKE, KOHN: Monatsh. Chem. **27**, 1125 (1906).

⁹ TIFFENEAU, DORLENCOURT: Compt. rend. Acad. Sciences **143**, 127 (1906).

¹⁰ LUDWIG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3063 (1907).

¹¹ BERLITZER: Monatsh. Chem. **36**, 194, 203 (1915).

¹² OTT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 2122 (1928). — SCHÜRMAN: Diss. München. (1928).

77. *1¹.4¹-Dioxy-1.4-diisopropylbenzol* $\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.

1. 20 g Terephthalsäuredimethylester, 200 ccm Ä + 10 g Mg, 60 g CH_3J , 800 ccm Ä 4—5 Stn. kochen. A: 50%.¹

2. 3 Mol CH_3MgBr , Ä auf p-Diacetylbenzol, Ä 6 Stn. Wb, mehrere Tage stehen. A: über 80%.²

77 a. *β -Phenyl- γ -methylbutylen- β - γ -glykol* $\text{HOC}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.

10 g Atrolactinsäureester, 43 g CH_3J , Mg, Ä 4 Stn. kochen. A: 37%.³

78. *1¹.2¹-Dioxy-1.2-dipropylbenzol* $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3)_2$.

o-Phthalaldehyd + 3¹/₂ Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä.⁴

78 a. *Hexylmethylphenylglykol* $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHOHCOH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$.

Hexylbenzoylcarbinol, CH_3MgJ , Ä.⁵

79. *α - α -Diaethyl- α' -benzylaethylenglykol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHOHC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$.

3 g α -Oxy- β -phenylpropionsäureester + 25 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Mg, Ä. A: 2,7 g.⁶

80. *Dipropyl(6-oxy-3-methylphenyl)carbinol* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$.

6-Oxy-3-methylbenzoesäuremethylester + PropylMgBr, Ä. A: 80%.⁷

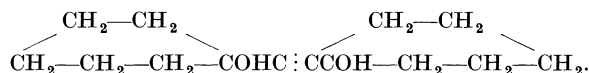
81. *Diaethyl[2-(α -oxypropyl)phenyl]carbinol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$.

5 g o-Phthalaldehydsäure + üb. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Anisol 140°. ⁸

82. *Diaethyl[3-(α -oxypropyl)phenyl]carbinol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$.

Terephthalaldehydsäure, Anisol + 48 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä mehrere Stunden 140°. A: 5 g.⁸

83. *Bis(1-oxycyclohexyl)acetylen*



Cyclohexanon + AcetylendiMgBr(J), Ä.^{9, 10}

84. *β - β -Dimethyl- α -(4-isopropylphenyl)trimethylenglykol* $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\cdot\text{CHOHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Isobutyraldehyd, Cuminol kühlen + 7proz. alk. KOH. Wb.¹¹

85. *Di-tert.-butylbrenzcatechin* $[\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$.

11 g Brenzcatechin, 18 g tert. Butylchlorid + 2,5 g FeCl_3 6 Min. Wb.¹²

85 a. *Phenyldipropylglykol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOH}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$.

40 g Phenyglykolsäureester, 1,6 g Mg, 90 g $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$, Ä. Analog *Homologe*.¹³

¹ BOGERT, HARRIS: Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 1680 (1919).

² Siehe Note 12 auf S. 667.

³ ROGER: Journ. chem. Soc. London **127**, 522 (1925).

⁴ NELKEN, SIMONIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 988 (1908).

⁵ NICOLLE: Bull. Soc. chim. France (4), **39**, 67 (1926).

⁶ MCKENZIE, MARTIN: Journ. chem. Soc. London **103**, 118 (1913).

⁷ BERLITZER: Monatsh. Chem. **36**, 204 (1915).

⁸ SIMONIS, REMMERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 2309 (1914).

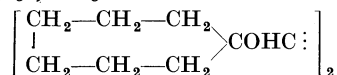
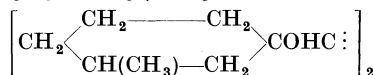
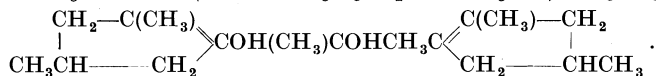
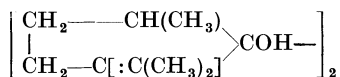
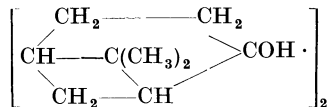
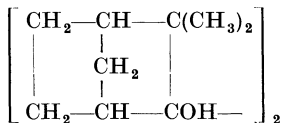
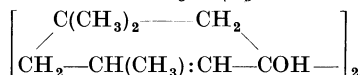
⁹ JOZITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **38**, 658 (1906). — DUPONT: Ann. Chim. (8), **30**, 498 (1913).

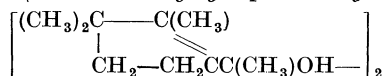
¹⁰ JOZITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **38**, 1273 (1906).

¹¹ SCHUBERT: Monatsh. Chem. **24**, 253 (1903).

¹² GUREWITSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2427 (1899).

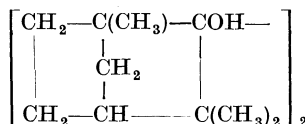
¹³ LÉVY: Bull. Soc. chim. France (4), **33**, 752 (1923).

85b. *Phenyl-4-octandiol*Butyrolin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹86. *Bis-(1-oxy-cycloheptyl)acetylen*Suberon + AcetylendiMgJ, Ä.²87. *Bis-(1-oxy-3-methylcyclohexyl)acetylen*1-Methylcyclohexanon-3 + AcetylendiMgBr, Ä.³88. α,α' -*Dimethyl- α,α' -bis-(2,4-dimethylcyclopenten-1-yl-1-)äthylenglykol*1,4-Dimethyl-2-äthylon-cyclopenten-1, Ä mit wäss. NaOH unterschichten, kühlen + groß. Üb. von Na, schütteln, ev. Wasser zutropfen.⁴89. *Campherphoronpinakon*10 g Campherphoron, feucht. Ä + 20 g Na, schütteln, ev. Wasser zutropfen.⁵90. *Nopinonpinakon*Nopinon, A + Na.⁶91. *Camphenylonpinakon*1. Camphenylon + Ä + Na; wiederholt reduzieren.⁷ Oder + A + Na.⁸2. 38 g Camphenylon, 170 g trock. Ä + 6,4 g Na + 36,5 g Amylformiat 10 T stehen.⁹92. *1,1'-Dioxy-3,3,5,3',5'-hexamethyldi(cyclohexen-5-yl-1)*10 g Isophoron, 200 ccm 50proz. Methanol + 70 g 2¹/₂proz. Na-Amalgam 2 Stn. schütteln.¹⁰¹ Siehe Note 13 auf S. 668.² Siehe Note 9 auf S. 668.³ Siehe Note 11 auf S. 668.⁴ PERKIN, STENHOUSE: Journ. chem. Soc. London **61**, 81 (1892).⁵ KERP: Liebigs Ann. **290**, 143 (1895).⁶ WALLACH, BLUMANN: Liebigs Ann. **356**, 238 (1907).⁷ JAGELKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1503 (1899).⁸ KOMPPA, HINTIKKA: Liebigs Ann. **387**, 299 (1912).⁹ MOYCHO, ZIENKOWSKI: Liebigs Ann. **340**, 54 (1905).¹⁰ HESS, MUNDERLOH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 383 (1918).

93. β,γ -Dioxy- β,γ -bis-(2.3.3-trimethylcyclopenten-1-yl-1)butan

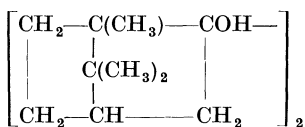
1.1.2-Trimethyl-3-äthyloncyclopenten-2, Ä auf Wasser andauernd + Na.¹

94. Fenchopinakon



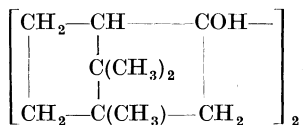
150 g Fenchon, 300 g Toluol im H₂-Strom + 22,8 g Na 110—115° 8 Stn. rühren.
A: 40 g.²

95. Campherpinakon



Campher, Ä, Na. A: 6%.³

96. Epicampherpinakon



10 g 1-Epicampher, 120 g Ä, 2 g Na im CO₂-Strom 3 Stn. kochen. A: 3,1 g.⁴

97. α,ζ -Dioxy- $\alpha,\alpha,\zeta,\zeta$ -tetracyclohexylhexan (C₆H₁₁)₂COH[CH₂]₄COH(C₆H₁₁)₂.
20,2 g Adipinsäureester auf 9,6 g Mg, 47,4 g Cyclohexylchlorid, Ä. A: gering.⁵

98. 4-Vinylbrenzcatechin CH₂: CHC₆H₃(OH)₂.

I²-Nitroderivat: 10 g 3.4-Dioxybenzaldehyd, A + 2 g Nitromethan + 0,7 g Na-Methylat.⁶

I²-Nitro-3-methyläther: 3 g Vanillin, 1,3 g Nitromethan, 6 ccm A + 0,1 g HCl-Methylamin, etwas Soda 5 T stehen. A: 90%.⁷

99. Vinylhydrochinon CH₂: CHC₆H₃(OH)₂.

I²-Nitrodimethyläther: 12 g 2.5-Dimethoxybenzaldehyd, 4 g Nitromethan, möglichst wenig A + 3,5 g konz. methylalk. KOH, tropfenweise einrühren.⁸

100. 2-Propenylhydrochinon CH₃CH: CHC₆H₃(OH)₂.

2.5-Dimethyläther: 2.5-Dimethoxybenzaldehyd, Propionsäureanhydrid, Na-Propionat Rohr 8 Stn. 175°.⁹

I²-Nitrodimethyläther: 4 g 2.5-Dimethoxybenzaldehyd, 2 g Nitroäthan + 4 Tr. C₂H₅NH₂ 3 Wochen stehen. A: 3 g.⁸

¹ BLANC: Compt. rend. Acad. Sciences 124, 625 (1887).

² WALLACH, WIENHAUS: Liebigs Ann. 369, 66 (1909).

³ GALLAS: Diss. Erlangen. 1894. — BECKMANN: Liebigs Ann. 292, 1 (1896).

⁴ BREDT, PERKIN: Journ. prakt. Chem. (2), 89, 244 (1914).

⁵ BOUVET: Bull. Soc. chim. France (4), 17, 215 (1915).

⁶ ROSENMUND: Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 1043 (1913).

⁷ KNOEVENAGEL, WALTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 4506 (1904).

⁸ KAUFFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 50, 635 (1917).

⁹ THOMS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 858 (1903).

101. 3-Propenylbrenzcatechin $\text{CH}_3\text{CH} : \text{CHC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

25 g 2,3-Dioxybenzaldehyd, 220 g Ä auf 109,2 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, 16,8 g Mg, 400 g Ä, mehrere T stehen. Vakuum 150—190°. A: 85%.¹

3-Methylaether: 2-Oxy-3-methoxybenzaldehyd auf $2\frac{1}{2}$ Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, 10 T. Ä einrühren. Vakuum 150—170°. A: 90%. Mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ A: 46%.^{1, 2}

102. 4-Propenylbrenzcatechin $\text{CH}_3\text{CH} : \text{CHC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

3-Methylaether, Isoeugenol: Vanillin auf 3 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (bei 105° konz.) Wb.³

4-Methylaether, Isochavibetol: Isovanillin, üb. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä, Wb. A: 10%.³

1²-Nitrodimethylaether: 2,4 g 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, 1 g Nitromethan, 4 Tr. Äthylamin 3 Wochen stehen lassen. A: 1,5 g.⁴

102 a. 4-Dimethylallylbrenzcatechin $\text{C}(\text{CH}_3)_2 : \text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

2-Methylaether: 27 g Guajacoldimethylallylaether $2\frac{1}{2}$ Stn. 220°. A: 11 g.⁵

103. 4-Allylbrenzcatechin $\text{CH}_2 : \text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

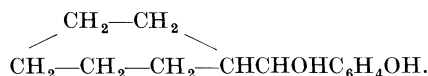
Dimethylaether, Methyleugenol: 92 g Veratrol, 56 g Allyljodid, 1 g Zinkstaub $\frac{1}{2}$ St. kochen.⁶

104. Isopropenylbrenzcatechin $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

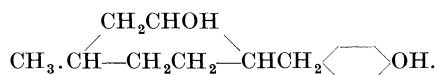
Dimethylaether: Veratrumsäureester, Ä auf 3—4 Mol CH_3MgJ , Ä mehrere Stunden Wb.⁷

104 a. 2-Aethyldihydroresorcin.

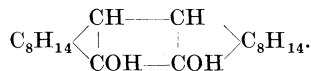
γ -Butyrobuttersäureester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ in A oder Ä, oder mit Na oder NaNH_2 , Ä.⁸

105. Cyclohexyl(4-oxyphenyl)carbinol

Methylaether: 24 g Bromcyclohexan, 4,8 g MgJ , Ä + 18 g Anisaldehyd. Längere Zeit kochen.⁹

106. 1-Methyl-4(4-oxybenzyl)cyclohexanol-3

4-Methylaether: 23 g 1-Methylcyclohexanol-3, Na + 212 g Anisaldehyd, Toluol 2 Stn. kochen.¹⁰

107. Di(campher)pinakon

α -Bromcampher, CH_3J , Ä + Mg.¹¹

¹ PAULY, BUTTLAR: Liebigs Ann. **383**, 282 (1911).

² DONETTEAU: Bull. Soc. chim. France (4), **11**, 655 (1912). — CLAISEN, EISLEB: Liebigs Ann. **401**, 53 (1913).

³ BÉHAL, TIFFENEAU: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 308 (1908).

⁴ KAUFFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1431 (1919).

⁵ STAUDINGER, KREIS, SCHILL: Helv. chim. Acta **5**, 750 (1922).

⁶ MOUREU: Bull. Soc. chim. France (3), **15**, 652 (1896).

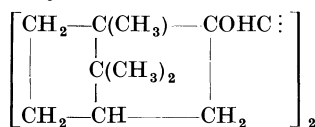
⁷ BÉHAL, TIFFENEAU: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 734 (1908).

⁸ ROBINSON, SHAH: Journ. chem. Soc. London **1934**, 1491.

⁹ SCHMIDLIN, ESCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 898 (1912).

¹⁰ HALLER, MARCH: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 973 (1905).

¹¹ MALMGREN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 2624 (1903).

108. *Bis-(2-oxbornyl)acetylen*Campher + AcetylendiMgBr, Ä.¹109. *6.7-Dioxy-1-methylnaphthalin* $\text{CH}_3\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH})_2$.*Dimethylaether*: 30 g Engenolmethylaether, 30 g AlCl_3 , 50 ccm CS_2 + 18 g Acetylchlorid, 1 Vol. CS_2 1 St. 100°. A: beträchtlich.²110. *Dimethyl(3-oxynaphthyl-2-)carbinol* $\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.5 g 3-Oxynaphthalincarbonsäure-2-methylester, 150 ccm Bzl allm. auf 18 g CH_3J , 2,5 g Mg, Ä, kühlen. 3 Stn. kochen. A: 70%.³111. *Diaethyl(1-oxynaphthyl-2-)carbinol* $\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$.20 g 1-Oxynaphthoesäure-2-methylester, 70 ccm Bzl auf 90 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä, E. K. 5 Stn. kochen. A: 60%.⁴

XXV. Diöle mit zwei Benzolringen.

Glykole.

Primär-tertiäre Glykole.

Methode von GRIGNARD.

α.α-Diphenylaethylenglykol: $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä mit Glykolsäureester oder Benzoylcarbinol. *Aethylaether*: $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, Aethoxyessigester (18).*α.γ-Dioxy-α.α-diphenylpropan-γ-aethylaether*: $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, β-Aethoxypropiofenon (23).*α.α-Di-o-tolylaethylenglykol-β-phenylaether*: o-TolylMgBr, Ä, Phenoxyessigester (33).

Di-sekundäre Glykole.

Methode von GRIGNARD.

Isydrobenzoin: Glyoxal, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (15).*α.α'-Di-o-tolylaethylenglykol*: Glyoxal, o-TolylMgBr, Ä (29).*α.α'-Di-p-tolylaethylenglykol*: Glyoxal, p-TolylMgBr, Ä (30).

Aus Aldehyden und Ketonen mit alkalischen Kondensationsmitteln.

β-Methyl-α.α'-diphenyltrimethylenglykol: Benzaldehyd, Aethylphenylketon, Na-Aethylat (26).

Durch Elektroreduktion.

α.α'-Di-o-tolylaethylenglykol: o-Toluylaldehyd, Essigester, K-Acetat el. red. (29).*α.α'-Di-p-tolylaethylenglykol*: p-Toluylaldehyd oder p-Xylol el. (30).*Hydrocuminoil*: Cuminol el. red. (62).*Hydrobenzoin*: Benzaldehyd el. red. (14).¹ JOZITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **38**, 658 (1906).² LUFF, PERKIN, ROBINSON: Journ. chem. Soc. London **97**, 1139 (1910).³ LAMMER: Monatsh. Chem. **35**, 172 (1914).⁴ PREISSECKER: Monatsh. Chem. **35**, 895 (1914).

Durch Na-Amalgam, Zn-HCl.

Hydrocuminoïn: Cuminol, Na-Amalgam oder Zn, alk. HCl (62).

Hydrobenzoin: Benzaldehyd mit Zn-HCl, oder Na- oder Mg-Amalgam (14);
Diacetat: Benzaldehyd, Acetylchlorid,¹ Zinkstaub (14).

Isohydrobenzoin: Benzaldehyd mit Na- oder Mg-Amalgam (15).

Durch Sonnenlicht.

Isohydrobenzoin: Benzaldehyd, A (Benzylalkohol) oder Benzylalkohol + Benzophenon (Aceton) belichten (15).

α,α' -*Di-p-tolylaethylenglykol*: p-Toluylaldehyd, Trimethylen belichten (30).

Sekundär-tertiäre Glykole.

Methode von GRIGNARD.

α,β -*Diphenylpropylenglykol*: Benzoin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (21).

α,α -*Diphenylpropylenglykol*: Milchsäureester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (24).

α,β -*Dioxy- α,α -diphenylbutan*: $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, α -Oxybuttersäureester (21 a).

1.1-Diphenyl-2.2-methylaethylglykol: $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, Methylaethylglykolsäureester (21 b).

α -*Aethylhydrobenzoin*: Benzoin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, Phenylpropionylcarbinol (27).

α,α -*Di-p-tolylpropylenglykol*: Milchsäureester, p-TolylMgBr, Ä (44).

α -*Isobutyl- α,α' -diphenylaethylenglykol*: Benzoin, $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$, Ä (50).

α -*Propylhydrobenzoin*: Benzoin, PropylMgJ, Ä (28 a).

Isopropylhydrobenzoin: Benzoin, IsopropylMgBr, Ä (37).

1.1-Diphenyl-4-methyl-1.2-pentandiol: α -Oxyisobuttersäureester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (37 a).

5.6-Diphenyl-2-methyl-5.6-hexandiol: Benzoin, IsoamylMgBr, Ä (37 b).

α -*Butylhydrobenzoin*: Benzoin, ButylMgJ, Ä (29 a).

Durch Sonnenlicht.

α,β -*Diphenylpropylenglykol*: Acetophenon, Benzylalkohol belichten (21).

Ditertiäre Glykole.

Methode von GRIGNARD.

Acetophenonpinakon: Diacetyl, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä oder Benzil, CH_3MgJ , Ä (28).

α,α -*Dimethyl- α,α' -diphenylaethylenglykol*: α -Oxyisobuttersäureester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä oder Benzilsäuremethylester, CH_3MgJ , Ä (36); α -*Methylaether*: α -Methoxydiphenyllessigsäuremethylester, CH_3MgJ , Ä (36).

α -*Methyl- α -aethyl- α,α' -diphenylaethylenglykol*: Methylaethylglykolsäuremethylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (38).

β,δ -*Dioxy- β -methyl- δ,δ -diphenylbutan*: β -Oxy- β,β -diphenylpropionsäureester, CH_3MgJ , Ä (40).

α,α -*Dimethyl- α',α' -dibenzylaethylenglykol*: α -Oxyisobuttersäureester, BenzylMgCl, Ä (49).

2'.2''-Dioxy-2.2'-di-sek.-butyldiphenyl: 2.2'-Diacetyldiphenyl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (64).

¹ Das Acetylchlorid muß ganz rein sein.

Durch Reduktion von Aldehyden und Ketonen.

- Acetophenonpinakon*: Acetophenon mit Na, Ca, Na-, Mg- oder Al-Amalgam (28).
β.γ-Di-p-tolylpseudobutylenglykol: Methyl-p-tolylketon, Na-Amalgam (52).
δ.ε-Dioxy-δ-2-diphenyloctan: Propylphenylketon, Na-Amalgam (60).
γ.δ-Dioxy-β.ε-dimethyl-γ.δ-diphenylhexan: Isopropylphenylketon alk. KOH, Zinkstaub (61).
α.α-Diaethyl-α.α'-diphenyläthylenglykol: Äthylphenylketon, K₂CO₃-Lösung, Na (51).

Durch elektrolytische Reduktion.

- Acetophenonpinakon*: Acetophenon, Na-Acetalösung el. red. (28).

Durch Sonnenlicht.

- Acetophenonpinakon*: Acetophenon mit A, Isopropyl- oder Benzylalkohol belichten (28).
α.α-Diaethyl-α.α'-diphenyläthylenglykol: Äthylphenylketon, A belichten (51).
Hydrobenzoin: Benzaldehyd, oder Benzylalkohol (+ Aceton oder Acetophenon belichten (14).

Weitere Synthesen.

- Isohydrobenzoin*: Benzaldehyd, Benzoylchlorid, Zinkstaub (15).
Dioxydimethyl-diisopropyldiphenyl: 4-Methyl-2-isopropylphenol, FeCl₃ (57).

Phenolalkohole.

Methode von GRIGNARD.

Aether.

- 2-α-Dioxyditan*, *2-Methyläther*: o-Methoxybenzaldehyd, C₆H₅MgJ, Ä; *2-Aethyläther*: 2-Aethoxybenzaldehyd, C₆H₅MgBr, Ä oder Benzaldehyd, 2-AethoxyphenylMgBr, Ä (8).
3-α-Dioxyditan, *3-Methyläther*: m-Methoxybenzaldehyd, C₆H₅MgBr, Ä (9).
4-α-Dioxyditan, *4-Methyläther*: Anisaldehyd, C₆H₅MgBr, Ä (10).
α-Oxy-α-phenyl-α-(2-oxyphenyl)äthan, *2-Methyläther*: Acetophenon, Anisyl-MgJ, Ä (17).
Tert.-Butylphenyl(4-oxyphenyl)carbinol, *4-Methyläther*: ω.ω.ω-Trimethylacetophenon, 4-MethoxyphenylMgBr, Ä (41).
1-(4-Oxyphenyl)2-methyl-3-phenyl-2-propanol-4-methyläther: Methoxyphenylacetone, BenzylMgCl, Ä (40 a).

Verbindungen, die zwei Phenolreste enthalten.

Diphenole.

Pyrochemische Kondensation.¹

- o-o-Diphenol*: Phenol am hellgelb glühenden Draht. A: gering.
p-p-Diphenol: ebenso.
p-p-Dikresol: Parakresol am glühenden Draht. A: gering.

Kalischmelze.

- o-p-Diphenol*: o- oder p-Phenolsulfosäure, NaOH schmelzen (2).
m-m-Diphenol: Phenol, Kalischmelze-(3).

¹ HANS MEYER: Unveröffentlichte Beobachtungen.

Elektrolytische Oxydation.

o-p-Diphenol: Phenol in verd. H_2SO_4 an Bleianode (2).

p-p-Diphenol: ebenso (4).

4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyldiphenyl: Kresol in $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ el. ox. (19).

6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyldiphenyl: analog (19).

Dithymol: Thymol el. ox. (59).

Andere Verfahren der Oxydation.

p-p-Diphenol: Phenol, H_2SO_4 , KMnO_4 (4).

Dipseudocumenol: Pseudocumenol mit *Chromsäure* oder *Sulfomonopersäure* (53).

Dicarvacrol: Carvacrol mit *Eisenchlorid* oder *Eisenalaun* (58).

Dithymol: Thymol mit *Eisenchlorid* oder *Kaliumpersulfat* und *Silbernitrat*. Oder mit *Wasserstoffsuperoxyd* im *Sonnenlicht* (59).

3.3'-Di-p-kresol: p-Kresol, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Wasser (19 a).

2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyldiphenyl: 4-Hydroxylamino-1.3-dimethylbenzol, Oleum oder 2.4-Xylochinol alk. H_2SO_4 (35).

2.6-Dioxydiphenyl: Resorcin bei 500—550° über *blaues Wolframoxyd* (3 a).

Aether.

Aus Halogenphenolaethern mit *Natrium*, *Kupfer* oder *Wismut-Natrium*.

o-o-Diphenol, *Dimethylaether*: o-Jodanisol mit Na- oder Cu-Bronze. *Diaethylaether*: o-Jodphenetol, Cu-Pulver (1).

p-p-Diphenol, *Dimethylaether*: p-Bromanisol, Bi-Na oder p-Jodanisol, Cu (4).

o-p-Dikresol, *Diaethylaether*: Jodkresolaether, Na^1 (5 a).

Dioxyditane mit beiden Hydroxylgruppen in einem Benzolkern.

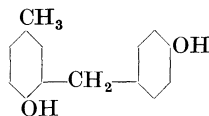
2-Benzylhydrochinon: Benzaldehyd, Cyclohexandion-1.4, HCl (5).

2.4-Dioxyditan: Resorcin, Benzylchlorid, AlCl_3 (7 a).

Dioxyditane mit je einer Hydroxylgruppe in einem Benzolkern.

Pyrochemische Kondensation.

Dioxy-m-benzyltoluol



p-Kresol am glühenden Draht.²

Aus Phenolen mit Aldehyden, Ketonen oder Acetalen.

2.2'-Dioxyditan: *5.5'-Dibromdimethylaether*, p-Bromanisol, Formalin verd. H_2SO_4 .

5.5'-Dinitroderivat: p-Nitrophenol, Formalin, H_2SO_4 (6).

4.4'-Dioxyditan: Phenol, Formalin, verd. HCl. *Dimethylaether*: Anisol, Methylal, Eg- H_2SO_4 .

3.3'-Dijoddimethylaether: Jodanisol, Formalin, H_2SO_4 (7).

Bis-(2-oxy-3.5-dimethylphenyl)methan: 4-Oxy-1.3-dimethylbenzol, Formalin mit HCl oder NaOH (47).

Bis-(4-oxy-3.5-dimethylphenyl)methan: 2-Oxy-1.3-dimethylbenzol, Formalin, NaOH (48).

Bis-(6-oxy-2.3.5-trimethylphenyl)methan: Pseudocumenol, Formalin, HCl (56).

¹ Mit einem Tropfen $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ aktiviert.

² Siehe Note 1 auf S. 674.

α,α -Bis-(4-oxyphenyl)athan: Phenol mit Acetaldehyd oder Paraldehyd, HCl, H_2SO_4 oder $SnCl_4$. β,β,β -Trichlorderivat: Phenol, Chloral mit $Eg\text{-}H_2SO_4$ oder $AlCl_3$. β,β -Dichloräthyläther: Anisol, Dichloracetal, $Eg\text{-}H_2SO_4$. β,β,β -Trichlor-dimethyläther: Anisol, Chloralhydrat, $Eg\text{-}H_2SO_4$ oder mit Chloral, $AlCl_3$ (16).

β,β -Bis-(4-oxyphenyl)propan: Phenol, Aceton mit HCl oder H_2SO_4 (25).

β,β -Bis-(4-oxyphenyl)butan: Phenol, Phenyläthylketon, HCl (32).

β -Methyl- δ,δ -bis-(4-oxyphenyl)butan: Phenol, Isovaleraldehyd, HCl (39).

β,β -Bis-(4-oxy-3-methylphenyl)propan: o-Kresol, Aceton, HCl (42).

γ,γ -Bis-(4-oxyphenyl)pentan: Phenol, Diäthylketon, HCl (43).

α,α -Bis-(4-oxyphenyl)heptan: Phenol, Oenanthol, HCl (54).

δ,δ -Bis-(4-oxyphenyl)heptan: Phenol, Dipropylketon, HCl (55).

β,β -Bis-(4-oxyphenyl)octan: Phenol, Methylhexylketon, HCl (63).

α,α -Dithymyläthan: Thymol, Paraldehyd, $SnCl_4$. β,β,β -Trichlorderivat: Thymol, Chloral, $Eg\text{-}H_2SO_4$ (66).

α,α -Bis-(4-oxyphenyl)propan: Phenol, Propionaldehyd, HCl (22).

α,α -Bis-(4-oxyphenyl)butan: Phenol, Butyraldehyd, HCl (31).

Andere Synthesen.

6.4'-Dioxy-3-methylditan, 3'.5-Dibromderivat: 3.5-Dibrom-4-oxybenzylbromid, Kresol (20).

6.4'-Dioxy-2.3.5-trimethylditan, 3'.5'-Dibromderivat: 3.5.1'-Tribrom-4-oxy-1-methylbenzol, Pseudocumenol (34).

Bis-(4-oxy-2.5-dimethylphenyl)methan: 3.5-Dibrom-5.2'-dioxy-1.2.4-trimethylbenzol, Na-Amalgam (45).

Bis-(4-oxy-2.6-dimethylphenyl)methan, 3.5.3'.5'-Tetrabromderivat: Diisoamyl-(3.5-dibrom-4-oxy-2.6-dimethylbenzyl)amin, verd. Lauge (46).

Bis-(2-oxy-3.5-dimethylphenyl)methan: 2.1'-Dioxy-1.3.5-trimethylbenzol, NaOH (47).

Bis-(4-oxy-3.5-dimethylphenyl)methan: N-(4-Oxy-3.5-dimethylbenzyl)piperidin, NaOH (48).

Bis-(6-oxy-2.3.5-trimethylphenyl)methan: 4.3'-Dioxy-1.2.3.5-tetramethylbenzol, NaOH (56).

Dioxydibenzyle.

Methode von GRIGNARD.

2.2'-Dioxydibenzyl, Dimethyläther: 2-Methoxybenzylbromid, $CH_3MgCl(Br, J)$, Ä^1 (11).

3.3'-Dioxydibenzyl, Dimethyläther: 3-Methoxybenzylbromid, $CH_3MgBr, \text{Ä}$ (12).

4.4'-Dioxydibenzyl, Dimethyläther: 4-Methoxybenzylbromid, $CH_3MgJ, \text{Ä}$ (13).

Pyrokondensation.

p-p-Dioxydibenzyl: *p*-Kresol am glühenden Draht. A: gering.²

Ungesättigte Glykole.

α,γ -Dioxy- α,γ -diphenyl- α -amylen: α -Aethoxybenzalacetophenon, C_2H_5MgBr , Ä (83).

α -Allyl- α,α' -diphenyläthylenglykol: Benzoin, $AllylMgBr, \text{Ä}$ (84).

¹ Die Ausbeute ist am besten mit dem Jodid, am schlechtesten mit dem Chlorid.

² HANS MEYER: Unveröffentlichte Beobachtung.

α.δ-Dioxy-α.δ-diphenyl-β-butin: Benzaldehyd, AcetylendiMgBr, Ä (95).
β.ε-Dioxy-β.ε-diphenyl-γ-hexin: Acetophenon, AcetylendiMgBr, Ä (99).
α.δ-Dioxy-α.δ-di-p-tolyl-β-butin: p-Toluyaldehyd, AcetylendiMgBr, Ä (100).
α.δ-Dioxy-δ-methyl-α.γ-diphenyl-α-pentin: Dimethylbenzoylcarbinol, PhenylacetylenylMgBr, Ä (101).

Hydrocinnamoin: Zimtaldehyd, A, Zn-Cu (98).

Ungesättigte Phenole.

Dioxystilbene. *2.2'-Dioxystilben*: Salicylaldehyd, Eg, Zinkstaub (α -Form). Trimol. Thiosalicylaldehyd erhitzen (β -Form). *Dimethylaether*: Bis-(2-methoxybenzal)hydrazin über 270°. Polym. Thiosalicylaldehyd methylaether, Fe dest. (70).

3.3'-Dioxystilben, Dimethylaether: Bis-(3-methoxybenzal)hydrazin überhitzen. Trimol. Methoxythiobenzaldehyd, Fe dest. (72).

2.4'-Dioxystilben: 2-Methoxy- α -(4-oxyphenyl)zimtsäure, Natronkalk dest. (73).

4.4'-Dioxystilben: Trimol. p-Oxythiobenzaldehyd erhitzen. *Dimethylaether*: Anethol im Sonnenlicht. Anisaldehyd el. red. Trimol. Thioanisaldehyd 170°. *Diaethylaether*: Bis-(4-aethoxybenzal)hydrazin über 310° (74).

2.5-Dioxy-α-methylstilben, Dimethylaether: Chinaacetophenondimethylaether, BenzylMgCl, Ä (77).

Nitroderivate.

2.4-Dioxystilben, α'-Nitrodimethylaether: 2.4-Dimethoxybenzaldehyd, Phenylnitromethan, Methylamin. *4'-Nitrodimethylaether*: Nitrophenylessigsäure, Dimethoxybenzaldehyd, Piperidin (68).

2.5-Dioxystilben, α'-Nitrodimethylaether: 2.5-Dimethoxybenzaldehyd, Phenylnitromethan, NH₂CH₃ (69).

4'-Nitrodimethylaether: Nitrophenylessigsäure, 2.5-Dimethoxybenzaldehyd, Piperidin (69).

2.2'-Dioxystilben, 4.4'-Dinitrodimethylaether: 4-Nitro-2-methoxy-1-methylbenzol, methylalk. KOH, Luft (70).

3.4-Dioxystilben, 2-Nitrodimethylaether: 3.4-Dimethoxybenzaldehyd, Phenylnitromethan, NH₂CH₃ (71).

Dioxyditane.

α.α-Bis-(4-oxyphenyl)aethylen, Diaethylaether: Phenetol, Acetylchlorid, AlCl₃ (75).

α.α-Bis-(4-oxyphenyl)-α-propylen, Dimethylaether: Anisol, Propionylchlorid, AlCl₃ (78).

α.γ-Bis-(4-oxybenzal)propan, Dichlor-4-methylaether: Dianisalaceton, Oxalylchlorid (97).

α.δ-Bis-(4-oxyphenyl)-α.γ-butadien, Dimethylaether: Anisaldehyd, bernsteinsaures Na, Acetanhydrid. *α.β-Dianisalpropionsäure*, Kalk glühen (94).

α.δ-Bis-(4-oxyphenyl)-α.γ-butadiin, Dimethylaether: p-Methoxyphenylacetylen, Cu in alk. NH₃, Sauerstoff (108).

Phenanthrenderivate.

9.10-Dioxy-9.10-dihydrophenanthren: Salicylaldehyd el. red. (76).

9.10-Dioxy-9.10-dimethyldihydrophenanthren: 2.2'-Diacetyldiphenyl, Zn, HCl. Phenanthrenchinon, CH₃MgJ, Ä (80).

9.10-Dioxy-9.10-diaethyldihydrophenanthren: Phenanthrenchinon, C₂H₅MgBr (J), Ä (89).

9.10-Dioxy-9.10-dipropyldihydrophenanthren: Phenanthrenchinon, Propyl-MgBr, Ä (90).

9.10-Dioxy-1.9.10-trimethyl-7-isopropyl-9.10-dihydrophenanthren: Retenchinon, CH_3MgJ , Ä (92).

Naphthalinderivate.

1.3-Dioxy-2-phenylnaphthalin: α,γ -Diphenylacetessigester, H_2SO_4 (104).

(4-Oxyphenyl)- α -naphthylcarbinol, *4-Methylaether*: Anisaldehyd, Naphthyl-MgBr, Ä (105).

2-Oxy-1-(4-oxybenzyl)naphthalin, *3.5-Dibromderivat*: Dibrom-4-oxybenzylbromid, β -Naphthol 120—140° (106).

Phenyl(2-oxynaphthyl-1-)carbinol: 2-Methoxynaphthyl-1-MgJ, Ä, Benzaldehyd (107).

Anthracenderivate.

9.10-Dioxy-9.10-dimethyldihydroanthracen: Anthrachinon, CH_3MgJ , Ä (79).

9.10-Dioxy-9.10-diaethyldihydroanthracen: Anthrachinon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (87).

9.10-Dioxy-9.10-diisoamylidihydroanthracen: Isoamylloxanthranol, Isoamyl-MgBr, Ä (93).

Fluorenderivate.

α,α -Dimethyl- α',α' -diphenylenaethylenglykol: Diphenylenglykolsäureester, CH_3MgJ , Ä (80).

Indenderivate.

3-(2- α -Dioxybenzyl)inden: Salicylaldehyd, IndenylMgBr, Ä (96).

Verbindungen mit Cycloparaffinresten.

1.2-Diphenylcyclopentandiol: Dibenzoylpropan, Wasser, Na oder Al-Amalgam (82).

(1-Oxycyclopentyl)diphenylcarbinol: Cyclopentanol-1-carbonsäure-1-methylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (86).

α,α -Diphenyl- α',α' -pentamethylenaethylenglykol: Cyclohexanol-1-carbonsäure-1-methylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (91).

α,α' -Dicyclobutyl- α,α' -diphenylaethylenglykol: Cyclobutylphenylketon, Wasser, Na (103).

1.2-Cyclohexylhydrobenzoin: Benzoin, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{MgBr}$, Ä (104a).

Phenyl-1-dicyclohexyl-1.2-aethandiol: $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, Decahydrobenzoin (5).

1.2-Dioxy-2.4-diphenylbicyclo[-0.3.3-]octan: 1-(α -Phenacylbenzyl)cyclopentan-2, A oder feuchter Ä, Na (102).

Beschreibung der Synthesen.

1. *o-o*-Diphenol $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$.

Dimethylaether: 1. 25 g *o*-Jodanisol, 60 ccm Xylol, 3 g Na 12 Stn. stehen, 8 Stn. 180—200°.¹

2. 8 g *o*-Jodanisol, 8 g Cu-Bronze 210—260°. A: 88%.²

Diaethylaether: *o*-Jodphenetol, Cu-Pulver.³

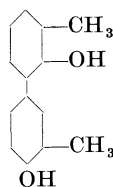
¹ JANNASCH, KÖLITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 1745 (1898).

² ULLMANN, LOEWENTHAL: Liebigs Ann. **332**, 62 (1904).

³ GÄTTERMANN: Liebigs Ann. **357**, 383 (1907).

2. *o-p-Diphenol* $\text{HO}C_6H_4C_6H_4\text{OH}$.

1. El. Ox. von Phenol in verd. H_2SO_4 . Pb-Anode.¹
2. *o-* oder *p*-Phenolsulfosäure, Natronschmelze.²

3. *m-m-Diphenol* $\text{HO}C_6H_4C_6H_4\text{OH}$.Phenol, Kalischmelze.³3 a. *2.6-Dioxydiphenyl*.Resorcin bei $500\text{--}550^\circ$ über blaues Wolframoxyd.⁴4. *p-p-Diphenol* $\text{HO}C_6H_4C_6H_4\text{OH}$.1 kg Phenol in verd. H_2SO_4 an Pb-Anode el. ox. A: 5 g.¹ Oder in H_2SO_4 mit KMnO_4 .⁵*Dimethylaether*: 1. *p*-Bromanisol + *Bi-Na* 150° . A: gering.⁶2. *p*-Jodanisol, Cu-Pulver $230\text{--}240^\circ$. A: 85%.⁷5. *2-Benzylhydrochinon* $C_6H_5CH_2C_6H_3(OH)_2$.Benzaldehyd, Cyclohexandion-1.4, $\text{A} + \text{HCl}$.⁸5 a. *o-p-Dikresol**Diaethylaether*: 70 g Jodkresolaether, 150 g Petrolaether ($30\text{--}50^\circ$), 15 g Na 12 Stn. stehen, 3 Stn. Wb. A: 22 g.⁹6. *2.2'-Dioxyditan* $\text{HO}C_6H_4CH_2C_6H_4\text{OH}$.*5.5'-Dibromdimethylaether*: 50 g *p*-Bromanisol + 400 ccm 29proz. H_2SO_4 + 20 g 20proz. Formalin —10 bis 0° 12 Stn. A: 43 g.¹⁰ Analog: *5.5'-Dibromdiaethylaether* A: fast quant.¹¹*5.5'-Dinitroderivat*: H_2SO_4 kühlen + 56 g *p*-Nitrophenol + 15 g 40proz. Formalin. 60° .¹²7. *4.4'-Dioxyditan* $\text{HO}C_6H_4CH_2C_6H_4\text{OH}$.Formalin + 2 Mol Phenol + sehr verd. HCl .¹³*Dimethylaether*: 36 g H_2SO_4 , 280 g Eg 0° auf 60 g Anisol, 15 g Methylal, 280 g Eg. 24 Stn. stehen.¹⁴¹ FICHTER, BRUNNER: Bull. Soc. chim. France (4), **19**, 286 (1916).² HERZIG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**, 2234 (1880).³ BARTH, SCHREUDER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 1332 (1878).⁴ KUBOTA, FUJIMURA, AKASHI: Chem. Ztrbl. **1925 II**, 469.⁵ DIANIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **23**, 508 (1891).⁶ GILLMEISTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 2849 (1897).⁷ Siehe Note 2 auf S. 678.⁸ STOLLÉ, MÖRING: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3486 (1904).⁹ GOLDSCHMIDT, SCHÖN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 953 (1926).¹⁰ DIELS, ROSENMUND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2362 (1906).¹¹ DIELS, BUNZL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 1492 (1905).¹² D. R. P. 73946 (1894).¹³ NOELTING, HERZBERG: Chem.-Ztg. **16**, 185 (1892). — CARO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 947 (1892).¹⁴ TER MEER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**, 1200 (1874).

3.3'-Dijoddimethyлаether: 1 g o-Jodanisol + 8 g 80proz. H_2SO_4 0° + 1,5 g 40proz. Formalin.¹

7a. 2.4-Dioxyditan $C_6H_5CH_2C_6H_3(OH)_2$.

20 g Resorcin, 100 ccm Nitrobenzol, 12 g Benzylchlorid, 12 g $AlCl_3$ 2 Stn. 50—70°. A: 50%.²

8. 2- α -Dioxyditan $C_6H_5CHOHC_6H_4OH$.

2-Methyлаether: 76 g o-Methoxybenzaldehyd, 1 Vol. Ä auf 115 g Jodbenzol, 13,5 g Mg, 100 g Ä $^{1/2}$ St. Wb. A: 97%.³

2-Aethyлаether: 2-Aethoxybenzaldehyd + C_6H_5MgBr , Ä oder Benzaldehyd + 2-AethoxyphenylMgBr, Ä.⁴

9. 3- α -Dioxyditan $C_6H_5CHOHC_6H_4OH$.

3-Methyлаether: m-Methoxybenzaldehyd, Ä + C_6H_5MgJ , Ä. A: sehr gut.⁵

10. 4- α -Dioxyditan $C_6H_5CHOHC_6H_4OH$.

4-Methyлаether: Anisaldehyd, C_6H_5MgBr , Ä 1 St. kochen.⁶

11. 2.2'-Dioxydibenzyl $HOC_6H_4CH_2CH_2C_6H_4OH$.

Dimethyлаether: 7 g 2-Methoxybenzylbromid auf $CH_3MgCl(Br, J)$, Ä. A: Cl 1,23 g, Br 2,03 g, J 2,75 g.⁷

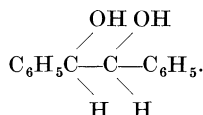
12. 3.3'-Dioxydibenzyl $HOC_6H_4CH_2CH_2C_6H_4OH$.

Dimethyлаether: 5,85 g 3-Methoxybenzylbromid + 1,25 g Mg, 6 g CH_3Br , Ä. A: 1,2 g.⁷

13. 4.4'-Dioxydibenzyl $HOC_6H_4CH_2CH_2C_6H_4OH$.

Dimethyлаether: 10 g 4-Methoxybenzylbromid auf 1 g Mg, 10 g CH_3J , 35 ccm Ä. A: 4,5 g.⁷

14. Hydrobenzoin



1. Benzaldehyd in verd. A + Na-Amalgam,⁸ oder in Ä + Mg-Amalgam 0°⁹ oder in alkal. oder schwefels. alkoh. Lösung el. red.¹⁰ 127 g Benzaldehyd, 150 ccm 96proz. A, 60 g Zink rühren + 180 g HCl (1,19), 100 g A 40—50° 2 Stn. A: über 70%.^{11, 12}

2. Benzaldehyd, A oder Benzylalkohol, oder Benzaldehyd allein belichten,¹³ oder Benzylalkohol, Aceton oder Acetophenon.^{14, 15}

Diacetat: Benzaldehyd + rein. Acetylchlorid, Zinkstaub.¹⁶

¹ ROBINSON: Journ. chem. Soc. London **109**, 1087 (1916).

² KLARMANN: Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 792 (1926).

³ STOERMER, FRIDERICI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 332 (1908).

⁴ GATTERMANN: Liebigs Ann. **393**, 224 (1912).

⁵ STOERMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 323 (1908).

⁶ KOHLER, PATSCH: Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 1214 (1916).

⁷ SPÄTH: Monatsh. Chem. **34**, 1997 (1913).

⁸ FITTIG, AMMANN: Liebigs Ann. **168**, 70 (1873).

⁹ CIUSA, MILANI: Gazz. chim. Ital. **45 I**, 85 (1915).

¹⁰ KAUFFMANN: Ztschr. Elektrochem. **4**, 461 (1898). — LAW: Journ. chem. Soc. London **91**, 755 (1907).

¹¹ ZININ: Liebigs Ann. **123**, 125 (1862).

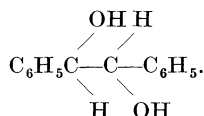
¹² DANILOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 2391 (1927).

¹³ CIAMICIAN, SILBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 1538 (1901); **36**, 1576 (1903).

¹⁴ CIAMICIAN, SILBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 1810 (1914).

¹⁵ CIAMICIAN, SILBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 948 (1910).

¹⁶ PAAL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**, 636 (1883).

15. *Isohydrobenzoin*

1. Benzaldehyd, Wasser, Na-Amalgam kochen.¹ Oder mit 2proz. Mg-Amalgam 0°.
- A: gering.² Oder el. red.³
2. Benzaldehyd, Benzoylchlorid, Zinkstaub Wb.⁴
3. Benzaldehyd, A oder Benzylalkohol, oder Benzylalkohol + Benzophenon oder Aceton belichten.⁵
4. Monomol. Glyoxal, Ä allm. auf C₆H₅MgBr, Ä E.K. 1/2 St. Wb.⁶

16. *α,α-Bis-(4-oxyphenyl)æthan* CH₃CH(C₆H₄OH)₂.

1. 100 g Acetaldehyd, 856 g Phenol E.K. + einige Tropfen rauch. HCl 2 T stehen,⁷ oder + Ä, HCl einl.,⁸ oder + alk. H₂SO₄.⁹
2. Paraldehyd, üb. Phenol kühlen + SnCl₄ 1/2 St. stehen. A: gering.¹⁰
- β,β-Dichlordiaethylæther*: 120 g Anisol, 90 g Dichloracetal + 100 g Eg, 250 g H₂SO₄ unter 50° schütteln. A: 96%.^{11,12}
- β,β,β-Trichlorderivat*: 285 g Phenol, 225 g Chloral kühlen + 100 g Eg, 450 ccm H₂SO₄. A: 96%.¹³ Oder mit AlCl₃.^{14,15}
- β,β,β-Trichlordimethylæther*: 100 g Anisol, 90 g Chloralhydrat + 100 ccm Eg, 200 ccm H₂SO₄. A: 90%.¹³ oder mit 80 g Chloral, 0° + 12 g AlCl₃ 24 Stn. 0°.¹⁴

17. *α-Oxy-α-phenyl-α-(2-oxyphenyl)æthan* C₆H₅C(CH₃)OHC₆H₄OH.

- 2-Methylæther*: 24 g Acetophenon auf 48 g o-Jodanisol, 5 g Mg, J, 250 ccm Ä tropfen. 3 Stn. Wb. A: 80%.¹⁶

18. *α,α-Diphenylæthylenglykol* (C₆H₅)₂COHCH₂OH.

1. 53 g Brombenzol, 8,1 g Mg, 60 g Ä 0° + 10 g Glykolsäureester, 10 g Ä 1 St. Wb. A: 9 g.¹⁷
2. 4,8 g Mg, 31,4 g Brombenzol, Ä auf 13,3 g Benzoylcarbinol, Ä. 1/2 St. Wb. A: sehr gut.¹⁸

Æthylæther: Aethoxyessigester + C₆H₅MgBr, Ä.¹⁹

19. *4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyldiphenyl* HOC₆H₃(CH₃)C₆H₃(CH₃)OH.

- 540 g o-Kresol, 2 l n-H₂SO₄ el. ox. Pb-Anode. A: 29 g.²² Analog *6,6'-Dioxy-3,3'-dimethyldiphenyl*. A: 61,3 g.²⁰

19a. *3,3'-Di-p-kresol* HOC₆H₃(CH₃)C₆H₃(CH₃)OH.

- 50 g p-Kresol, 62,5 g K₂S₂O₈, 782,2 g Wasser Wb rühren 4—5 Stn.²¹

¹ Siehe Note 8 auf S. 680.

² Siehe Note 9 auf S. 680.

³ Siehe Note 10 auf S. 680.

⁴ PAAL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 909 (1884).

⁵ Siehe Note 13 auf S. 680.

⁶ WREN, STILL: Journ. chem. Soc. London **103**, 1772 (1913).

⁷ ZINCKE: Liebigs Ann. **363**, 255 (1909).

⁸ CLAUS, TRAINER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 3009 (1886).

⁹ D. R. P. 285772 (1915).

¹⁰ FABINYI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 283 (1878).

¹¹ WIECHELL: Liebigs Ann. **279**, 337 (1894).

¹² 2 Mol Anisol, 10 T. CS₂ 0° + 1,2 Mol Chloral + 0,1—0,2 Mol AlCl₃. A: 94%.

Dianisyltribromaethan A: 85%. HARRIS, FRANKFÖRTER: Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 3144 (1926).

¹³ ELBS: Journ. prakt. Chem. (2), **47**, 60 (1893).

¹⁴ FRANKFÖRTER, KRITSCHESKY: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 1520 (1914).

¹⁵ AUWERS, RIETZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 3304 (1905).

¹⁶ STOERMER, KIPPE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 4002 (1903).

¹⁷ PAAL, WEIDENKAFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2063 (1906).

¹⁸ STOERMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2292 (1906).

¹⁹ BÉHAL, SOMMELET: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 304 (1904).

²⁰ FICHTER, ACKERMANN: Helv. chim. Acta **2**, 595 (1919).

²¹ WEISSBERGER: Liebigs Ann. **478**, 126 (1930).

20. *6.4'-Dioxy-3-methyl-ditan* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{OH}$.
3'.5'-Dibromderivat: 16 g 3.5-Dibrom-4-oxybenzylbromid, 5 g p-Kresol 8 Stn. 100°. ¹
21. α . β -*Diphenylpropylenglykol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$.
 1. 3 g Benzoin auf 1,4 g Mg, 7,8 g CH_3J , 50 ccm Ä 0°. 3 Stn. kochen. A: 3,1 g. ²
 2. 100 g Acetophenon, 100 g Benzylalkohol belichten. ³
- 21a. α . β -*Dioxy- α . α -diphenylbutan* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COHCHOHC}_2\text{H}_5$.
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, α -Oxybuttersäureester. ⁴
- 21b. *1.1-Diphenyl-2.2-methyläthylglykol*.
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, Methyläthylglykolsäureester. ⁵
22. α . α -*Bis-(4-oxyphenyl)propan* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$.
 Propionaldehyd, 4 Mol Phenol + 2—3 Tr. konz. HCl . ⁶
23. α . γ -*Dioxy- α . α -diphenylpropan* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.
 γ -*Aethyläther*: 33 g β -Aethoxypropiophenon + $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: 28 g. ⁷
24. α . α -*Diphenylpropylenglykol* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COHCHOHCH}_3$.
 30 g Milchsäureester, Ä + 12,8 g Mg, 79,8 g Brombenzol, Ä. E. K. ⁸
25. β . β -*Bis-(4-oxyphenyl)propan* $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$.
 1. 210 g Phenol, 30 g Aceton, 21 g HCl 1,19 2—3 T 40° + 300 ccm 40proz. Essigsäure. A: 46,9 g. ⁹
 2. 94 g Phenol, 35 g Aceton kühlen + 100 g H_2SO_4 . 1/2 St. stehen. A: 58,5%. ¹⁰
26. β -*Methyl- α . α' -diphenyltrimethylenglykol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCH}(\text{CH}_3)\text{CHOHC}_6\text{H}_5$.
 6,3 g Aethylphenylketon, 5 g Benzaldehyd, 15 ccm 20proz. Na-Aethylat 7 T stehen. ¹¹
27. α -*Aethylhydrobenzoin* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OHCHOHC}_6\text{H}_5$.
 1. 4 g Benzoin + 1,8 g Mg, 11,8 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, 50 ccm Ä. A: 4,3 g. ¹²
 2. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä + Phenylpropionylcarbinol. ¹³
28. *Acetophenonpinakon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}(\text{CH}_3)\text{COH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$.
 1. Acetophenon + 80proz. A, Na-Amalgam ¹⁴ oder + Na, feucht. Ä, ¹⁴ Ca, A oder Al-Amalgam, Ä, Wasser ^{14, 15} oder + Mg, HgCl_2 . ¹⁶ 9 g Mg, 150 g Hg, 60 g Acetophenon mehrere Tage Wb. A: 8 g. ¹⁷

¹ Siehe Note II auf S. 681.

² MCKENZIE, WREN: Journ. chem. Soc. London **97**, 477 (1910).

³ CIAMICIAN, SILBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 1810 (1914). — PATERNÒ, PERNET: Gazz. chim. Ital. **44 I**, 156 (1914).

⁴ ROGER: Helv. chim. Acta **12**, 1060 (1929).

⁵ MEERWEIN: Liebigs Ann. **419**, 121 (1919).

⁶ LUNJAK: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **40**, 466 (1908).

⁷ REYNOLDS: Amer. chem. Journ. **44**, 322 (1910).

⁸ STOERMER, RIEBEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2302 (1906).

⁹ ZINCKE, GRUETERS: Liebigs Ann. **343**, 85 (1905).

¹⁰ SCHMIDLIN, LANG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 2814 (1910).

¹¹ ABELL: Journ. chem. Soc. London **79**, 930 (1901).

¹² MCKENZIE, WREN: Journ. chem. Soc. London **97**, 478 (1910).

¹³ ROGER: Helv. chim. Acta **12**, 1060 (1930).

¹⁴ DE LEEUW: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **30**, 244 (1911).

¹⁵ COHEN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **38**, 122 (1919).

¹⁶ JOHLIN: Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 292 (1917). — RAMART-LUCAS, SALMON-LEGAGNEUR: Bull. Soc. chim. France (4), **45**, 718 (1929).

¹⁷ RAMART-LUCAS, SALMON-LEGAGNEUR: Bull. Soc. chim. France (4), **45**, 726 (1929).

2. 20 g Acetophenon, 325 ccm 96proz. A, 75 ccm Wasser, 4 g Na-Acetat 100° Pb-Kath. el. A: 8 g.¹

3. Acetophenon + A (Isopropylalkohol, Benzylalkohol) belichten.²

4. 20 g Diacetyl, 20 g Ä auf 12 g Mg, 85 g Brombenzol, 300 ccm Ä 0° 1 St. stehen oder 90 g Benzil auf 25 g Mg, 150 g CH₃J, 500 ccm Ä 0°. 1 St. stehen, aufkochen. A: 60 g.³

28a. *α-Propylhydrobenzoin* C₆H₅C(C₃H₇)OHCHOHC₆H₅.

18 g Mg, 140 g C₃H₇J, Ä + allm. 53 g Benzoin 4 Stn. Wb. A: 64%.⁴

29. *α.α'-Di-o-tolylaethylenglykol* CH₃C₆H₄CHOHCHOHC₆H₄CH₃.

1. o-Toluylaldehyd, Essigester, wäss. A, K-Acetat el. red.⁵

2. Glyoxal, Ä auf üb. o-TolylMgBr, Ä 0°. 1/2 St. Wb.⁶

29a. *α-Butylhydrobenzoin* C₆H₅C(C₄H₉)OHCHOHC₆H₅.

18 g Mg, 150 g Butyljodid, Ä + allm. 53 g Benzoin 4—5 Stn. Wb. A: 68%.⁴

30. *α.α'-Di-p-tolylaethylenglykol* CH₃C₆H₄CHOHCHOHC₆H₄CH₃.

1. p-Toluylaldehyd in saurer oder alkal. Lösung el. red.⁷ Oder p-Xylol in verd. H₂SO₄. A: gering.⁸

2. p-Toluylaldehyd, Trimethylen belichten. A: gering.⁹

3. Glyoxal, Ä + üb. p-TolylMgBr, Ä 0°, 1/2 St. Wb.⁶

31. *α.α-Bis-(4-oxyphenyl)butan* CH₃CH₂CH₂CH(C₆H₄OH)₂.

Butyraldehyd + 4 Mol Phenol + 2—3 Tr. konz. HCl.¹⁰

32. *β.β-Bis-(4-oxyphenyl)butan* HOC₆H₄C(CH₃)(C₂H₅)C₆H₄OH.

10 g Methylaethylketon, 30 g Phenol mit HCl sättigen, mehrere Wochen stehen. A: 80%.¹¹

33. *α.α-Di-o-tolylaethylenglykol* (CH₃C₆H₄)₂COHCH₂OH.

β-Phenyläther: o-TolylMgBr, Ä + Phenoxyessigester 1/2 St. Wb. A: 70%.¹²

34. *6.4'-Dioxy-2.3.5-trimethyldiphenylmethan* HOC₆H₄CH₂C₆H(CH₃)₃OH.

3'.5'-Dibromderivat: 15 g 3.5.1'-Tribrom-4-oxy-1-methylbenzol, 5,9 g Pseudocumenol 8 Stn. 150°. ¹³

35. *2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyldiphenyl* HOC₆H₂(CH₃)₂C₆H₂(CH₃)₂OH.

1. 4-Hydroxylamino-1.3-Dimethylbenzol, A, rauch. H₂SO₄.¹⁴

2. 18 g 2.4-Xylochinol, 3 1/2 ccm alk. H₂SO₄ (1 Vol. H₂SO₄, 2 Vol. A) 0° 22 Stn. stehen.¹⁵

¹ ELBS, BRAND: Ztschr. Elektrochem. 8, 784 (1902).

² PATERNO, MASELLI: Gazz. chim. Ital. 42 I, 68 (1912). — CIAMICIAN, SILBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 1810 (1914). ³ Siehe Note 16 auf S. 682.

⁴ BILLARD: Bull. Soc. chim. France (4), 29, 429 (1921).

⁵ LAW: Journ. chem. Soc. London 99, 1116 (1911).

⁶ WREN, STILL: Journ. chem. Soc. London 103, 1772 (1913).

⁷ LAW: Journ. chem. Soc. London 91, 750 (1907).

⁸ FICHTER, RINDERSPACHER: Helv. chim. Acta 9, 1098 (1926).

⁹ PATERNO, PERRET: Gazz. chim. Ital. 44 I, 155 (1914).

¹⁰ LUNJAK: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 40, 468 (1908).

¹¹ ZINCKE, GOLDEMANN: Liebigs Ann. 362, 205 (1908).

¹² STOERMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 2296 (1906).

¹³ AUWERS, RIETZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 3307 (1905).

¹⁴ BAMBERGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 1926 (1907).

¹⁵ BAMBERGER, BRUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 1952 (1907).

36. α,α -Dimethyl- α,α' -diphenyläthylenglykol $(C_6H_5)_2COHC(CH_3)_2OH$.

1. 11,8 g α -Oxyisobuttersäureester + 62,8 g Brombenzol, 9,6 g Mg, 200 ccm Ä. A: 91%¹.

2. Benzilsäuremethylester + CH_3MgJ , Ä.²

α -Methyläther: 70 g α -Methoxydiphenyllessigsäuremethylester auf 156 g CH_3J , 27 g Mg, 300 ccm Ä. A: 91%¹.

37. Isopropylhydrobenzoin.

Benzoin, $i-C_3H_7MgBr$, Ä. A: 50%³.

37a. 1.1-Diphenyl-4-methyl-1.2-pentandiol.

α -Oxyisobuttersäureester, C_6H_5MgBr , Ä. A: 76%³.

37b. 5.6-Diphenyl-2-methyl-5.6-hexandiol.

Benzoin, IsoamylMgBr, Ä. A: 84%³.

38. α -Methyl- α -äthyl- α',α' -diphenyläthylenglykol $(C_6H_5)_2COHC(CH_3)(C_2H_5) \cdot OH$.

33 g Methyläthylglykolsäuremethylester + 157 g Brombenzol, 24 g Mg, Ä. A: 45 g⁴.

39. β -Methyl- δ,δ -bis-(4-oxyphenyl)butan $(HOC_6H_4)_2CHCH_2CH(CH_3)_2$.

Isovaleraldehyd, Phenol, konz. HCl.⁵

40. β,δ -Dioxy- β -methyl- δ,δ -diphenylbutan $(C_6H_5)_2COHCH_2C(CH_3)_2OH$.

β -Oxy- β -diphenylpropionsäureester + CH_3MgJ , Ä.⁶

40a. 1-(4-Oxyphenyl)-2-methyl-3-phenylpropanol-2.

Methyläther: 4,8 g Mg, 50 ccm Ä (J), 26 g Benzylchlorid, 25 g Ä + 32 g Methoxyphenylaceton, 32 g Ä. A: 40 g.⁷

41. Tert. Butylphenyl(4-oxyphenyl)carbinol $HOC_6H_4C(C_6H_5)OHC(CH_3)_3$.

4-Methyläther: ω,ω,ω -Trimethylacetophenon + 4-MethoxyphenylMgBr, Ä.⁸

42. β,β -Bis-(4-oxy-3-methylphenyl)propan $[HOC_6H_3(CH_3)_2]_2C(CH_3)_2$.

10 g Aceton, 70 g o-Kresol, 7 g HCl 1,19 mehrere Tage schütteln. A: 70%⁹.

43. γ,γ -Bis-(4-oxyphenyl)pentan $(C_2H_5)_2C(C_6H_4OH)_2$.

63 g Diaethylketon, 374 g Phenol, 70 g HCl 1,19 Rohr 24 Stn. 80—90°.¹⁰

44. α,α -Di-*p*-tolylpropylenglykol $(CH_3C_6H_4)_2COHCHOHCH_3$.

Milchsäureäthylester + *p*-TolylMgBr, Ä.¹¹

45. Bis-(4-oxy-2.5-dimethylphenyl)methan $HOC_6H_2(CH_3)_2CH_2C_6H_2(CH_3)_2OH$.

3.5-Dibrom-5.2'-dioxy-1.2.4-trimethylbenzol in alkal. Lösung mehrere Tage + Na-Amalgam.¹²

¹ MEERWEIN: Liebigs Ann. **396**, 259 (1913).

² ERDMANN: Diss. Rostock 50, 62 (1910).

³ TIFFENEAU, ORECHOW: Bull. Soc. chim. France (4), **33**, 195 (1923).

⁴ MEERWEIN: Liebigs Ann. **419**, 156 (1919).

⁵ IWANOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 908 (1912).

⁶ BERBERIANU: Bulet. Chim. pura aplicata, Bukarest **22**, 11 (1913).

⁷ LE BRAZIDEC: Bull. Soc. chim. France (4), **31**, 260 (1922).

⁸ RAMART-LUCAS: Ann. Chim. (8), **30**, 370 (1913).

⁹ ZINCKE: Liebigs Ann. **400**, 33 (1913).

¹⁰ DIANIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25** R, 335 (1892).

¹¹ STOERMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2304 (1906).

¹² AUWERS, BAUM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 2342 (1896).

46. *Bis-(4-oxy-2.6-dimethylphenyl)methan* $\text{HOC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
3.5.3'.5'-Tetrabromderivat: Diisoamyl(3.5-dibrom-4-oxy-2.6-dimethylbenzyl)amin
mit verd. Alkali kochen.¹

47. *Bis-(2-oxy-3.5-dimethylphenyl)methan* $\text{HOC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
1. 5 g 2.1'-Dioxy-1.3.5-trimethylbenzol, 100 ccm 3proz. NaOH mehrere Stunden
kochen. A: 3 g.²
2. 10 g 4-Oxy-1.3-dimethylbenzol, 40 ccm A, 8 ccm 35proz. Formalin, 25 ccm
konz. HCl 24 Stn. stehen. Oder mit 2proz. NaOH i. d. K. A: sehr gut.³

48. *Bis-(4-oxy-3.5-dimethylphenyl)methan* $\text{HOC}_6\text{H}_2(\text{ClH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
1. 10 g 2-Oxy-1.3-dimethylbenzol, 20 g 10proz. NaOH, 20 g 40proz. Formalin
Rohr 2 Stn. 100°. A: quant.³
2. N(4-Oxy-3.5-dimethylbenzyl)piperidin, verd. NaOH kochen.³

49. α - α -Dimethyl- α' - α' -dibenzylaethylenglykol $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{COHC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
15 g α -Oxyisobuttersäureester, 30 ccm Ä auf 6 g Mg, Benzylchlorid, Ä 6 Stn. Wb.
A: 1,5 g.⁴

50. α -Isobutyl- α' - α' -diphenylaethylenglykol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
63,6 g Benzoin allm. auf 23 g Mg, 126 g $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$, Ä.⁵

51. α - α -Diaethyl- α' - α' -diphenylaethylenglykol $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OHC}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OHC}_6\text{H}_5$.
1. 20 g Aethylphenylketon über 25 g K_2CO_3 , 100 ccm Wasser schichten, + allm.
3,5 g Na. A: 8%.⁶
2. 150 g Aethylphenylketon, 750 ccm A belichten. A: 45 g.⁷

52. β - γ -Di-p-tolylpseudobutylenglykol $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COH}(\text{CH}_3)\text{COH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.
Methyl-p-tolylketon, 10 Vol. 70proz. A + allm. 5proz. Na-Amalgam bis farblos.
A: gut.⁸

53. *Dipseudocumenol* $\text{HOC}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$.
1. 10 g Kaliumbichromat, Eg auf 20 g Pseudocumenol, Eg. Kurz stehen. A: 60%.⁹
Oder mit FeCl_3 oder HNO_3 1:5.¹⁰
2. 12,5 g Pseudocumenol, 25 g MgCO_3 + 780 ccm Sulfomonopersäure (5—25 g
 O_2) 1 St. Wb. rühren. A: 1,9 g.¹¹

54. α - α -Bis-(4-oxyphenyl)heptan $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$.
Oenanthol, Phenol, HCl.¹²

55. δ - δ -Bis-(4-oxyphenyl)heptan $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$.
10 g Dipropylketon, 40 g Phenol, 10 g HCl 1,19 Rohr 60°. ¹³

¹ AUWERS: Liebigs Ann. **344**, 193 (1905).

² FRIES, KANN: Liebigs Ann. **353**, 352 (1907).

³ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 2526 (1907).

⁴ PARRY: Journ. chem. Soc. London **99**, 1173 (1911).

⁵ ORECHOW: Bull. Soc. chim. France (4), **25**, 185 (1919).

⁶ STERN: Monatsh. Chem. **26**, 1559 (1905).

⁷ CIAMICIAN, SILBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 1809 (1914).

⁸ CLAUS: Journ. prakt. Chem. (2), **41**, 403 (1890).

⁹ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 2982 (1884).

¹⁰ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 2660 (1885).

¹¹ BAMBERGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 2038 (1903).

¹² LUNJAK: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **36**, 309 (1904).

¹³ DIANTN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25** R, 337 (1892).

56. Bis-(6-oxy-2.3.5-trimethylphenyl)methan $\text{HOC}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$.
 1. 4.3'-Dioxy-1.2.3.5-tetramethylbenzol, 10 T. 5proz. NaOH mehrere Stunden kochen. A: 70%; oder mit sehr verd. Essigsäure kochen. A: gut.^{1, 2}
 2. 2,8 g Pseudocumenol, 10 ccm A + 2 g 35proz. Formalin, 6 ccm konz. HCl kurze Zeit stehen. A: 70%.¹

57. Dioxydimethyldisopropylphenyl $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{OHC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\cdot\text{OHCH}(\text{CH}_3)_2$.
 5 g 4-Methyl-2-isopropylphenol, 50 ccm 90proz. A, 10 l Wasser + 40 ccm 26proz. FeCl_3 6 T stehen. A: 36%.³

58. Dicarvacrol $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{OHC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{OHCH}(\text{CH}_3)_2$.
 40 ccm Carvacrol, 10 l Wasser, 400 ccm 95proz. A, 300 ccm 26proz. FeCl_3 10 T stehen. A: 20%. Oder mit Eisenalaun.^{4, 5}

59. Dithymol $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{OHC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{OHCH}(\text{CH}_3)_2$.
 1. 7,5 g Thymol an PbO_2 -Anoden in 300 ccm 2-n. H_2SO_4 60° el. ox. A: schlecht.⁶
 2. 5 g Thymol, 50 ccm A, 10 l Wasser, 60 ccm 26proz. FeCl_3 4 T 15°. A: 30%.^{4, 7}
 3. 20 g Thymol, 40 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 2 l Wasser, 5 ccm n/10 AgNO_3 1 Woche schütteln.⁸
 4. 16 g Thymol, 200 ccm 12vol.-proz. H_2O_2 , 300 ccm 95proz. A 3 Wochen belichten.⁹

60. δ . ϵ -Dioxy- δ . ϵ -diphenyloctan $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$. Propylphenylketon, Na-Amalgam, verd. A.¹⁰

61. γ . δ -Dioxy- β . ϵ -dimethyl- γ . δ -diphenylhexan $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{COH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
 Isopropylphenylketon, alk. KOH, Zinkstaub.¹¹

62. Hydrocuminoïn $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CHOHCHOHC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
 1. Cuminol, Ä, Na-Amalgam¹² mit Zn, alk. HCl. A: sehr gering.¹³
 2. Cuminol el. red.¹⁴

63. β . β -Bis-(4-oxyphenyl)octan $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$.
 20 g Methylhexylketon, 80 g Phenol, 20 g HCl 1,19 Rohr 80—90°. ¹⁵

64. 2'.2''-Dioxy-2.2'-di-sek.-butyldiphenyl $\text{C}_2\text{H}_5\text{COH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COH}\cdot(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$.
 2.2'-Diacetyldiphenyl + $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, 1 St. Wb.¹⁶

¹ ZINCKE, REHORST: Liebigs Ann. **353**, 363 (1907).

² AUWERS: Liebigs Ann. **356**, 141 (1907).

³ COUSIN, HÉRISSEY: Bull. Soc. chim. France (4), **11**, 854 (1912).

⁴ DIANIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**, 1195 (1882).

⁵ COUSIN, HÉRISSEY: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 662 (1910).

⁶ FICHTER, RINDENSPACHER: Helv. chim. Acta **10**, 104 (1927).

⁷ COUSIN, HÉRISSEY: Arch. Pharmaz. **246**, 327 (1908).

⁸ BRISSEMORET, BLANCHETIÈRE: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 235 (1910).

⁹ AUSTIN: Journ. chem. Soc. London **99**, 265 (1911).

¹⁰ SCHMIDT, FIEBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 499 (1873).

¹¹ CLAU: Journ. prakt. Chem. (2), **46**, 481 (1892).

¹² CLAU: Liebigs Ann. **137**, 104 (1866).

¹³ RAAB: Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 54 (1877).

¹⁴ LAW: Journ. chem. Soc. London **91**, 760 (1907).

¹⁵ DIANIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **23**, 503 (1891).

¹⁶ ZINCKE, TROPP: Liebigs Ann. **363**, 306 (1909).

66. α,α -Dithymolylaethan $\text{CH}_3\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)[\text{CH}(\text{CH}_3)]\text{OH}]_2$.

50 g Thymol, 10 g Paraldehyd kühlen + allm. (1 Vol. CHCl_3 , 1 Vol. SnCl_4) bis weiße Dämpfe auftreten. Mehrere Stunden stehen.¹

β,β,β -Trichlorderivat: 2 Mol Thymol, 1 Mol Chloral + allm. 4–5fache Menge (H_2SO_4 + $\frac{1}{3}$ Vol. Eg).²

68. 2.4-Dioxystilben $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

α' -Nitrodimethylaether: 3 g 2.4-Dimethoxybenzaldehyd + 3 g Phenylnitromethan, 6 ccm A + 0,2 g $\text{HCl}\cdot\text{NH}_2\text{CH}_3$ + 0,1 g krist. Na_2CO_3 .³

$4'$ -Nitrodimethylaether: 1,9 g Nitrophenylessigsäure, 1,7 g 2.4-Dimethoxybenzaldehyd, 15 Tr. Piperidin 1 St. 150° . A: 1,1 g.⁴

69. 2.5-Dioxystilben $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

α' -Nitrodimethylaether: 3 g 2.5-Dimethoxybenzaldehyd, 3 g Phenylnitromethan, 6 ccm A + 0,2 g $\text{HCl}\cdot\text{NH}_2\text{CH}_3$ + 0,1 g krist. Na_2CO_3 8 T stehen. A: über 2 g.⁵

$4'$ -Nitrodimethylaether: Nitrophenylessigsäure, 2.5-Dimethoxybenzaldehyd, Piperidin 160° . A: gut.⁴

70. 2.2'-Dioxystilben: $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

α -Form: Salicylaldehyd, Eg, Zinkstaub 4 Stn. kochen.^{6, 7}

β -Form: trimolekularen Thiosalicylaldehyd erhitzen.⁷

Dimethylaether: 1. Bis-(2-methoxybenzal)hydrazin auf über 270° . A: sehr gut.⁸

Diaethylaether: A: 30%.⁸

2. Polym. Thiosalicylaldehydmethylaether + groß. Üb. Eisenpulver dest.⁷

$4,4'$ -Dinitrodimethylaether: 5 g 4-Nitro-2-methoxy-1-methylbenzol, 100 ccm 33proz. methylalk. KOH + Luft $\frac{3}{4}$ St. schütteln, dann 1 Stn. Wb. schütteln.⁹

71. 3.4-Dioxystilben $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

2-Nitrodimethylaether: 2 g 3.4-Dimethoxybenzaldehyd, 2 g Phenylnitromethan, 0,2 g $\text{HCINH}_2\text{CH}_3$, 0,1 g Kristallsoda. A: quant.³

72. 3.3'-Dioxystilben $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

Dimethylaether: Bis-(3-methoxybenzal)hydrazin überhitzen, dest. A: 30%.¹⁰
Oder trimol. Methoxythiobenzaldehyd + gr. Üb. Eisenpulver dest.¹¹

73. 2.4'-Dioxystilben $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

2-Methoxy- α -(4-oxyphenyl)zimtsäure, Natronkalk dest.¹²

74. 4.4'-Dioxystilben $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

Trimol. p-Oxythiobenzaldehyd erhitzen. A: gering.¹¹

Dimethylaether: 1. Anethol mehrere Monate belichten.¹³

2. Anisaldehyd in saurer Lösung el. red.¹⁴

¹ STEINER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 287 (1878).

² JÄGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**, 1197 (1874).

³ KAUFFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1431 (1919).

⁴ KAUFFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 801 (1921).

⁵ KAUFFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 636 (1917).

⁶ TIEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 3175 (1891). — HARRIES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 3178 (1891). ⁷ KOPP: Liebigs Ann. **277**, 352 (1893).

⁸ PASCAL, NORMAND: Bull. Soc. chim. France (4), **9**, 1064 (1911).

⁹ GREEN, BADDILEY: Journ. chem. Soc. London **93**, 1724 (1908).

¹⁰ PASCAL, NORMAND: Bull. Soc. chim. France (4), **9**, 1065 (1911).

¹¹ KOPP: Liebigs Ann. **277**, 358 (1893).

¹² STÖRMER, FRIEMEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1852 (1911).

¹³ HOERING, GRÄLERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 1205 (1909).

¹⁴ TAFEL, SCHEPPS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2152 (1911).

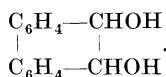
3. Trimol. Thioanisaldehyd 3 Stn. 170°.¹

Diaethylaether: Bis-(4-aethoxybenzal)hydrazin über 310°. A: mäßig.¹

75. $\alpha\alpha$ -Bis-(4-oxypheyl)aethylen $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$.

Diaethylaether: Phenetol, Acetylchlorid, CS_2 , AlCl_3 . A: sehr gut.²

76. 9.10-Dioxy-9.10-dihydrophenanthren



El. red. von Salicylaldehyd. A: 70%.³

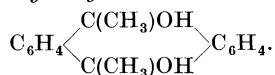
77. 2.5-Dioxy- α -methylstilben $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

Dimethylaether: Chinacetophenondimethylaether, BenzylMgCl, Ä.⁴

78. $\alpha\alpha$ -Bis-(4-oxypheyl)- α -propylen $\text{CH}_3\text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$.

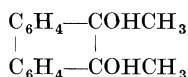
Dimethylaether: Anisol, Propionylchlorid, CS_2 , AlCl_3 . A: sehr gut.⁵

79. 9.10-Dioxy-9.10-dimethyldihydroanthracen



Anthrachinon, CH_3MgJ , Ä.⁶

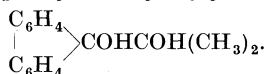
80. 9.10-Dioxy-9.10-dimethyldihydrophenanthren



1. 2.2'-Diacetyldiphenyl, 25 T. A + üb. Zinkstaub + $\frac{1}{3}$ Vol. HCl (1:3) 1 St. Wb. A: sehr gut.⁷

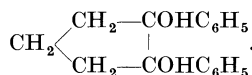
2. 15 g Phenanthrenchinon kühlen, schütteln, allm. auf 4,6 g Mg, 30 g CH_3J , 100 ccm Ä 1 St. Wb. A: 60%.⁸

81. $\alpha\alpha$ -Dimethyl- α' . α' -diphenylenaethylenglykol



17,5 g Diphenylenglykolsäureester, wenig Ä, kühlen, allm. auf 80 g CH_3J , 15 g Mg, 150 ccm Ä 1 T stehen, mehrere Stunden Wb. A: fast quant.⁹

82. 1.2-Diphenylcyclopentandiol-1.2



1. $\alpha\gamma$ -Dibenzoylpropan, Ä über Wasser schichten, + Na.¹⁰

2. 10 g $\alpha\gamma$ -Dibenzoylpropan, 10 g amalg. Al, 200 ccm A, 100 ccm Wasser 1 Woche kochen, + noch 2 mal nach je 1 Woche 10 g amalg. Al. A: gut.¹¹

¹ KOPP: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 603 (1892).

² GATTERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 1132 (1889).

³ LAW: Journ. chem. Soc. London **89**, 1516 (1906).

⁴ KAUFFMANN, BEISSWENGER: Ztschr. physikal. Chem. **55**, 555 (1906).

⁵ GATTERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 1130 (1889).

⁶ GUYOT, STAEBLING: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 1144 (1905).

⁷ ZINCKE, TROPP: Liebigs Ann. **363**, 306 (1909).

⁸ ZINCKE, TROPP: Liebigs Ann. **362**, 248 (1908).

⁹ MEERWEIN: Liebigs Ann. **396**, 241 (1913).

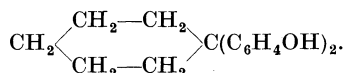
¹⁰ WISLICENUS, KUHN: Liebigs Ann. **302**, 222 (1898).

¹¹ JAPP, MICHIE: Journ. chem. Soc. London **79**, 1020 (1901).

83. α,γ -Dioxy- α,γ -diphenyl- α -amylen $C_6H_5COH : CHCOH(C_2H_5)C_6H_5$.
20 g α -Aethoxybenzalacetophenon, C_2H_5MgBr , Ä. A: 10 g.¹

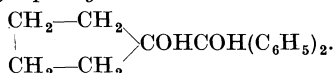
84. α -Allyl- α,α' -diphenylaethylenglykol $CH_2 : CHCH_2COH(C_6H_5)CHOHC_6H_5$.
Benzoin, AllylMgBr, Ä. A: 90%.²

85. 1.1-Bis-(4-oxyphenyl)cyclohexan



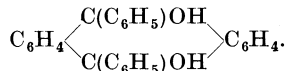
12 g Phenol, 36 g Cyclohexanon, 3,7 g H_2SO_4 10—15 Stn. 50—70° schütteln.
A: 3,7 g.³

86. (1-Oxycyclopentyl)diphenylcarbinol



72 g Cyclopentanol-1-carbonsäure-1-methylester, 150 ccm Ä tropfen auf 314 g Brombenzol, 48 g Mg, 500 ccm Ä, kühlen, 12 Stn. stehen, 2 Stn. Wb. A: 60%.⁴

87. 9.10-Dioxy-9.10-diaethyldihydroanthracen



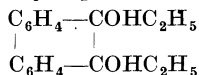
120 g C_2H_5Br , 24 g Mg, 120 g Ä + allm. 50 g Anthrachinon. 3 T kochen.⁵

88. α,α -Diaethyl- α',α' -diphenylenaethylenglykol



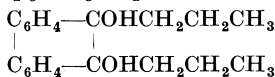
21 g Diphenylenglykolsäureester + 85 g C_6H_5Br , 24 g Mg, 300 ccm Ä. A: 20 g.⁶

89. 9.10-Dioxy-9.10-diaethyldihydrophenanthren



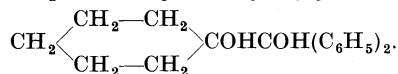
15 g Phenanthrenchinon + 4,8 g Mg, 33 g C_2H_5J (oder 25 g C_2H_5Br), 150 ccm Ä.
A: 40%.⁷

90. 9.10-Dioxy-9.10-dipropyldihydrophenanthren



10 g Phenanthrenchinon, 21 g PropylMgBr, Ä 1 St. Wb. A: 70%.⁷

91. α,α -Diphenyl- α',α' -pentamethylenaethylenglykol



20 g Cyclohexanol-1-carbonsäure-1-methylester, 40 ccm Ä allm. auf 80 g Brombenzol, 9,6 g Mg, 150 ccm Ä, kühlen, 1 T stehen, kurz Wb. A: 27 g.⁸

¹ REYNOLDS: Amer. chem. Journ. **44**, 326 (1910).

² JAKUBOWITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 1859 (1912).

³ SCHMIDLIN, LANG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 2819 (1910).

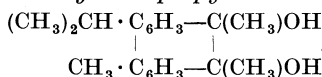
⁴ MEERWEIN: Liebigs Ann. **396**, 231 (1913).

⁵ CLARKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 935 (1908).

⁶ Siehe Note 9 auf S. 688. ⁷ ZINCKE, TROPP: Liebigs Ann. **362**, 252 (1908).

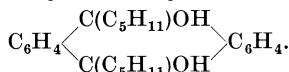
⁸ MEERWEIN: Liebigs Ann. **396**, 239 (1913).

92. 9.10-Dioxy-1.9.10-trimethyl-7-isopropyl-9.10-dihydrophenanthren



10 g Retenchinon, 40 g Ä allm. auf 26,9 g CH_3J , 3,69 g Mg, 60 g Ä 1 St. Wb.¹

93. 9.10-Dioxy-9.10-diisoamyl-9.10-dihydroanthracen



Isoamyloxanthranol, 4 Mol IsoamylMgBr, Ä 2 Stn. Wb. A: 90%.²

94. α . δ -Bis-(4-oxyphenyl)- α . γ -butadien $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH} : \text{CHCH} : \text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

Dimethylaether: 1. Anisaldehyd, bernsteinsaures Na, Acetanhydrid 30—40 Stn. 120°.³

2. α . β -Dianisalpropionsäure, Kalk glühen.³

95. α . δ -Dioxy- α . δ -diphenyl- β -butin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHC} : \text{CCHOHC}_6\text{H}_5$.

2 Mol Benzaldehyd, 1 Mol AcetylendiMgBr, Ä.⁴

96. 3-(2- α -Dioxybenzyl)inden

Salicylaldehyd, Ä + 2 Mol IndenylMgBr, Ä.⁵

97. α . γ -Bis-(4-oxybenzal)propan $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH} : \text{CHCH}_2\text{CH} : \text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

Dichlor-4-methylaether: 10 g Dianisalacetone, 5 g Oxalylchlorid, 50 ccm Ä 15 Min. kochen. A: 8,5 g.⁶

98. Hydrocinnamoin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{CHCHOHCHOHCH} : \text{CHC}_6\text{H}_5$.

100 g Zimtaldehyd 2½ Stn. mit 200 g Zn-Staub (mit 75 g CuSO_4 verkupfert) in 1500 ccm 33 proz. A kochen. A: 12 g.⁷

99. β . ε -Dioxy- β . ε -diphenyl- γ -hexin $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}(\text{CH}_3)\text{C} : \text{CCOH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$.

AcetylendiMgBr, Ä auf 2 Mol Acetophenon.⁴

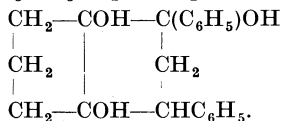
100. α . δ -Dioxy- α . δ -di-p-tolyl- β -butin $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHOHC} : \text{CCHOHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

AcetylendiMgBr, Ä auf 2 Mol p-Toluyaldehyd.⁸

101. γ . δ -Dioxy- δ -methyl- α . γ -diphenyl- α -pentin $(\text{CH}_3)_2\text{COHCOH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C} : \text{CC}_6\text{H}_5$.

Dimethylbenzoylcarbinol, PhenylacetylenylMgBr, Ä.⁹

102. 1.2-Dioxy-2.4-diphenylbicyclo[-0.3.3]-octan



¹ HEIDUSCHKA, GRIMM: Arch. Pharmaz. **250**, 44 (1912).

² JÜNGERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2871 (1905).

³ FITTIG, POLITIS: Liebigs Ann. **255**, 293 (1889).

⁴ DUPONT: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 1122 (1910).

⁵ COURTOT: Ann. Chim. (9), **4**, 105 (1915).

⁶ STAUDINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 3974 (1909).

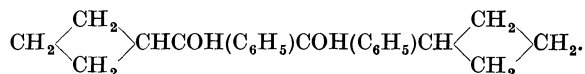
⁷ THIELE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1296 (1899).

⁸ DUPONT: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 714 (1914).

⁹ FAWORSKI, WENUS: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 134 (1915).

1-(α -Phenacylbenzyl)cyclopentanon-2, A (oder feuchter Ä) + viel Na-Amalgam 24 Stn. in CO₂-Strom rühren.¹

103. α,α' -Dicyclobutyl- α,α' -diphenylaethylenglykol



36 g Cyclobutylphenylketon, Ä auf Wasser + 40 g Na 24 Stn. stehen. A: 21 g.²

104. 1.3-Dioxy-2-phenylnaphthalin C₆H₅C₁₀H₅(OH)₂.

50 g α,γ -Diphenylacetessigester, 500 g H₂SO₄ 10 Stn. stehen. A: 40 g.³

104 a. 1.2-Cyclohexylhydrobenzoin (C₆H₅)(C₆H₁₁)COHCHOHC₆H₅.

160 g C₆H₁₁Br, 24 g Mg, Ä + allm. 53 g Benzoin 1 St. Wb. A: 81%.⁴

105. (4-Oxyphenyl-) α -naphthylcarbinol HOC₆H₄CHOHC₁₀H₇.

4-Methylaether: 4 g Mg, 35 g α -Bromnaphthalin, Ä + 22 g Anisaldehyd, Ä. A: 74%.⁵

106. 2-Oxy-1-(4-oxybenzyl)naphthalin HOC₁₀H₆CH₂C₆H₄OH.

3.5-Dibromderivat: 39 g Dibrom-4-oxybenzylbromid, 13 g β -Naphthol 8 Stn. 120—140°. ⁶

107. Phenyl(2-oxynaphthyl-)carbinol HOC₁₀H₆CHOHC₆H₅.

2-Methoxynaphthyl-1-MgJ, Ä + Benzaldehyd.⁷

108. α,δ -Bis-(4-oxyphenyl-) α,γ -butadiin HOC₆H₄C:CC:CC₆H₄OH.

Dimethylaether: 2,6 g p-Methoxyphenylacetylen, Cu in 100 ccm ges. alk. NH₃, 4 T mit Sauerstoff schütteln. A: fast quant.⁸

XXVI. Dioxyverbindungen mit drei Benzolresten.

Verbindungen mit zwei alkoholischen Hydroxylgruppen.

2-Oxymethyltriphenylcarbinol: Phthalid, C₆H₅MgBr, Ä (7).

(2-Oxymethylphenyl)dibenzylcarbinol: Phthalid, BenzylMgCl, Ä (24).

Sekundär-tertiäre Glykole.

Methode von GRIGNARD.

α,α,α' -Triphenylaethylenglykol: Benzoin, Phenylchloroessigsäure oder Mandelsäuremethylester, C₆H₅MgBr, Ä (8).

Benzylhydrobenzoin: Benzoin, BenzylMgCl, Ä (4).

2-Phenyl-2-oxy-1.1-dibenzylaethanol-1: BenzylMgCl, Ä, Mandelsäureester (17 a).

α,α' -Diphenyl- α -p-tolylaethylenglykol: Benzoin, p-TolylMgBr, Ä (13).

Tribenzylglykol: Benzylglykolsäureester, BenzylMgCl, Ä (37 a).

α,β -Dioxy- α,α,γ -triphenylpropan: α -Oxy- β -phenylpropionsäure, C₆H₅MgBr, Ä; oder mit Benzylbenzoylcarbinol (16).

¹ GEORGI: Journ. prakt. Chem. (2), 86, 233 (1912).

² PERKIN, SINCLAIR: Journ. chem. Soc. London 61, 62 (1892).

³ VOLHARD: Liebigs Ann. 296, 16 (1897).

⁴ ORECHOW, TIFFENEAU: Bull. Soc. chim. France (4), 41, 1179 (1927).

⁵ SHAKAROWSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 41, 1692 (1909).

⁶ AUWERS, RIETZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 3307 (1905).

⁷ BAUER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 2589 (1909).

⁸ MANCHOT: Liebigs Ann. 387, 289 (1912).

α,α,α' -Triphenyltrimethylenglykol: β -Oxy- β -phenylpropionsäureester, C_6H_5 .MgBr, Ä (17).

α,β -Dioxy- α,β,γ -triphenylpropan: Benzoin, BenzylMgCl, Ä (18).

α -Phenyl- α',α' -dibenzylaethylenglykol: Phenylglykolsäuremethylester, BenzylMgCl, Ä (21).

β,γ -Dioxy- α,δ -diphenyl- β -benzylbutan: α -Oxy- β -phenylpropionsäureester, BenzylMgCl, Ä (27).

β,δ -Dioxy- α,δ -diphenyl- β -benzylbutan: β -Oxy- β -phenylpropionsäuremethylester, BenzylMgCl, Ä (28).

Durch Sonnenlicht.

α,α,α' -Triphenylaethylenglykol: Benzophenon, Benzylalkohol belichten. *Monoacetat*: Benzophenon, Benzylacetat belichten (8).

Ditertiäre Glykole.

α,α -Triphenylpropylen- α,β -glykol: Atrolactinsäureester, C_6H_5 MgBr, Ä (36).

1.2-Diphenyl-2-benzylpropandiol: α -Benzoylmilchsäureester, C_6H_5 MgBr, Ä (37).

α,γ -Dioxy- α,γ,γ -triphenyl- α -propylen: α -Aethylaether, α -Aethoxybenzalacetophenon, C_6H_5 MgBr, Ä (34).

Phenolalkohole.

Methode von GRIGNARD.

2- α -Dioxytritan: Salicylsäureester, C_6H_5 MgBr, Ä (2); 2-Methylaether: Benzophenon, 2-MethoxyphenylMgJ, Ä oder o-Methoxybenzoesäuremethylester, C_6H_5 .MgBr, Ä (2).

3- α -Dioxytritan: 4-Methylaether, Benzophenon, 4-MethoxyphenylMgBr, Ä oder 4-Methoxybenzophenon oder Anissäuremethylester, C_6H_5 MgBr, Ä (3).

4-Oxy-2-methyltriphenylcarbinol: 4-Oxy-2-methylbenzoesäureester, C_6H_5 MgBr, Ä (9).

2-Oxy-3-methyltriphenylcarbinol: 2-Oxy-3-methylbenzoesäureester, C_6H_5 MgBr, Ä (10).

6-Oxy-3-methyltriphenylcarbinol: 6-Oxy-3-methylbenzoesäuremethylester, C_6H_5 MgBr, Ä (12).

(2-Oxy-3-methylphenyl)dibenzylcarbinol: 2-Oxy-3-methylbenzoesäuremethylester, BenzylMgCl, Ä (22).

(6-Oxy-3-methylphenyl)dibenzylcarbinol: 6-Oxy-3-methylbenzoesäuremethylester, BenzylMgCl, Ä (23).

Dibenzyl(2-oxy- β -phenaethyl)carbinol, Methylaether: 2-Methoxyhydrozimtsäureester, BenzylMgCl, Ä (26).

Diphenyl(2-oxystyryl)carbinol: Cumarin, C_6H_5 MgBr, Ä (35).

Weitere Synthesen.

3- α -Dioxytritan: Benzophenonchlorid, Phenol. 3-Bromderivat: Benzophenonchlorid, o-Bromphenol, $AlCl_3$. 3-Nitroderivat: Benzophenonchlorid, o-Nitrophenol, $AlCl_3$ (3).

4-Oxy-2-methyltriphenylcarbinol: Benzophenonchlorid, m-Kresol (9).

4-Oxy-3-methyltriphenylcarbinol: Benzophenonchlorid, o-Kresol (11).

(4-Oxyphenyl)di-p-tolylcarbinol: Di-p-tolyldichlormethan, Phenol (20).

Verbindungen mit zwei phenolischen Hydroxylgruppen.

Aus Aldehyden oder Ketonen und Phenol mit Säure.

4.4'-Dioxytritan: Benzaldehyd (oder Benzalchlorid).¹ Phenol, H₂SO₄ oder H₃PO₄.² *Dimethylaether*: Benzaldehyd, Anisol, Eg-H₂SO₄. *3.2''-Nitroderivat*: m-Nitrobenzaldehyd, Phenol, H₂SO₄ (1).

4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyltritan, *Dimethylaether*: Benzaldehyd, Methyl-o-tolyl-aether, Eg-H₂SO₄. *3-Nitroderivat*: o-Kresol, m-Nitrobenzaldehyd, H₂SO₄ (14).

6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyltritan: Benzaldehyd, p-Kresol, Eg-H₂SO₄ (15).

Phenyl-bis-(4-oxy-3-methylphenyl)methan, *2-Chlorderivat*: o-Chlorbenzaldehyd, o-Kresol (19).

Benzaldithymol: Benzaldehyd, Thymol, H₂SO₄ (29).

α-Phenyl-α.α-bis-(4-oxyphenyl)aethan: Acetophenon, Phenol, HCl (6).

Nach FRIEDEL, CRAFTS.

2.5-Diphenylhydrochinon: Benzochinon, Benzol, AlCl₃ (24 a).

2.5-Di-p-tolylhydrochinon: Benzochinon, Toluol, AlCl₃ (25).

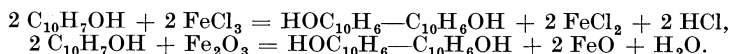
XXVII. Verbindungen mit zwei Naphthalinresten.

Glykole:

(α-Oxyisopropyl)di-α-naphthylcarbinol: α-Oxyisobuttersäureester, α-NaphthylMgBr, Ä (54).

Dinaphthole

entstehen durch Oxydation der Naphthole mit *Eisenchlorid* oder *Ferrioxyd* oder mit *Cupriacetat* und *Ammoniak*.



α-Dinaphthol: α-Naphthol in verd. NaOH lösen, mit FeCl₃, HCl (43).

β-Dinaphthol: β-Naphthol in Wasser, Cu-Acetat, NH₃. Besser mit FeCl₃, HCl, am besten mit koll. Fe₂O₃. *Dimethylaether*: β-Naphtholaether, Nitrobenzol (42).

Für *β-Dinaphthol* ferner: Bis-(2-oxynaphthyl-1-)sulfid (oder -disulfid), Cu 230—240°. 1-Brom-β-naphthol, Cu, 230°. Oder 1-Brom-β-naphthol, β-Naphthol, Na-Methylat (42).

4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-α.α'-dinaphthyl: 1-Amino-2-methylnaphthalin in H₂SO₄ diaz., verkochen (53).

4.4'-Dioxy-α.α'-dinaphthyl, *Dimethylaether*: α-Naphtholmethylaether, Nitrobenzol (44 a).

Methylendi-α-naphthol, *4.4'-Dinitroderivat*: 4-Nitro-α-naphthol, Formalin, H₂SO₄ (44).

Methylendi-β-naphthol: β-Naphthol, Formalin, Eg, HCl, oder mit Na-Acetat oder verd. NaOH, 2-Oxynaphthaldehyd, Wasser, Al-Amalgam (50).

Aethylidendi-α-naphthol: α-Naphthol, Acetaldehyd, HCl (51).

Aethylidendi-β-naphthol: β-Naphthol, H₂SO₄, HgO + Acetylen. *β.β.β-Tri-chlorderivat*: Aethyl-β-naphthylaether, Chloralhydrat, Eg-H₂SO₄ (52).

¹ Ohne Schwefelsäure.

² Orthophosphorsäure ist für Oxytritan das beste Kondensationsmittel. Ausbeuten und Reinheit der Produkte sind besonders gut. Das *2-Nitro-4.4''-dioxytritan* entsteht so mit 70% Ausbeute, während seine Darstellung mit HCl oder H₂SO₄ überhaupt nicht gelingt. TĂNĂSESCU, SIMONESCU: Journ. prakt. Chem. (2), 141, 314 (1934).

Weitere Naphthalinderivate.

(α -Oxyisopropyl)di- α -naphthylcarbinol: α -Oxyisobuttersäureester, α -NaphthylMgBr, Ä (54).

Diphenyl(1-Oxynaphthyl)carbinol: 1-Oxynaphthoesäure-2-methylester, $C_6H_5 \cdot MgBr$, Ä (56).

Diphenyl(3-oxynaphthyl-2-)carbinol: 3-Oxynaphthoesäure-2-methylester, C_6H_5MgBr , Ä (57).

Dibenzyl(3-oxynaphthyl-2-)carbinol: 3-Oxynaphthoesäure-2-methylester, BenzylMgCl, Ä (60).

α, α' -Diphenyl- α -(naphthyl-1-)aethylenglykol: Benzoin, α -NaphthylMgBr, Ä (59).

1.4-Dioxy-1.4-diphenyldihydronaphthalin: α -Naphthochinon, C_6H_5MgBr , Ä (55).

1.2-Dioxy-1.2-diphenylacenaphthen: Acenaphthenchinon, C_6H_5MgBr , Ä (60).

XXVIII. Weitere Verbindungen.

Fluorenderivate.

9-Oxy-9-(4-oxyphenyl)fluoren, 4-Methylaether: AnisylMgJ, Ä, Fluorenon (31).

9-(2- α -Dioxybenzyl)fluoren: Salicylaldehyd, FluorenylMgHal, Ä (33).

Indenderivate. Dioxyphenylperinaphthinden, Monoethylaether: Aethoxyoxoperinaphthinden, C_6H_5MgBr , Ä (32).

1-(4-Oxybenzyl)-3-(4-oxybenzal)inden, Dimethylaether: Anisyliden, Anisaldehyd, KOH (58).

Verbindungen mit Cycloparaffinresten.

1.2.4-Triphenylcyclopentandiol-1.2: Benzaldiacetophenon Eg, Zinkstaub (38).

1-Methyl-2.3.5-triphenylcyclopentandiol-2.3: 2-Phenyl-1.3-dibenzoylbutan, Na-Amalgam¹ (39).

1.3-Dimethyl-2.4.5-triphenylcyclopentandiol-4.5: 3-Phenyl-2.4-dibenzoylpentan, Zinkstaub, Essigsäure (40).

1-Phenyl-2.3-bis-(α -oxy- α -phenylpropyl)cyclopropan: 1-Phenyl-2.3-dibenzoylcyclopropan, C_2H_5MgBr , Ä (41).

XXIX. Verbindungen mit vier Benzolringen.

Verbindungen mit zwei alkoholischen Hydroxylen.

Benzpinakone.

Aus Benzophenonen mit nascierendem Wasserstoff.

Benzpinakon: Benzophenon, Zink mit Essigsäure, HCl oder alk. H_2SO_4 oder mit Zn-, Al-Amalgam. Oder el. red. Oder mit Na, Ä. Oder mit *Berylliumjodid* und *Beryllium* oder mit MgJ_2 , Mg^2 2.2'-Dichlorderivat: 2-Chlorbenzophenon, Zn, Essigsäure. Analog 3.3', 4.4'-Dichlor-, 4.4'-Dijod- und 4.4'-Difluorderivat (65).

¹ Besser als Zinkstaub, Essigsäure.

² Spuren Wasser stören nicht. Analog entstehen 4.4'-Diphenylbenzpinakon. A: 97%; 4.4'.4'.4''-Tetraphenylpinakon. A: 95%; Fluorenpinakon. A: 98,6%.

- 2.2'-Dimethylbenzpinakon*: 2-Methylbenzophenon, Al-Amalgam (77).
3.3'-Dimethylbenzpinakon: analog (78).
4.4'-Dimethylbenzpinakon: 4-Methylbenzophenon mit Al-Amalgam, Zn-H₂SO₄ oder mit MgJ₂, Mg¹ oder el. red. (79).
4.4'.4''.4'''-Tetramethylbenzpinakon: 4.4'-Dimethylbenzophenon, Al-Amalgam (82).
Oktamethylbenzpinakon: 2.4.2'.4'-Tetramethylbenzophenon, Al-Amalgam (88).
α.α'-Diphenyl-α.α'-bis-(2.4-dimethyl)phenylaethylenglykol: 2.4-Dimethylbenzophenon el. red. (83).
α.α'-Diphenyl-α.α'-dibenzylaethylenglykol: Desoxybenzoin mit Na-Amalgam² oder Lauge, Zn red. (76).

Methode von GRIGNARD.

- Benzpinakon*: Benzophenon, TriphenylmethylMgBr, Ä. Benzoylameisensäureester, C₆H₅MgBr, Ä. Benzil, Benzilsäuremethylester oder Phenylbenzoin oder Oxalester, C₆H₅MgBr, Ä (65).
4.4'-Dimethylbenzpinakon: Benzil, TolyIMgBr, Ä (79).
α.α'-Diphenyl-α.α'-dibenzylaethylenglykol: Benzil, BenzylMgCl, Ä (76).
4.4'.4''.4'''-Tetramethylpinakon: Dimethylbenzophenon, MgJ₂, Mg, Ä (82).

Durch Sonnenlicht oder ultraviolette (blauviolette) Strahlen.

- Benzpinakon*: Benzophenon, A, blauviolette Strahlen oder mit 1 Tr. Eg,³ Isopropylalkohol, Sonnenlicht.
2.2'-, 3.3'- oder 4.4'-Dichlorderivat, A belichten. *4.4'-Difluorderivat*: 4-Fluorbenzophenon, Sonnenlicht oder ultraviolette Strahlen. *4.4'.4''.4'''-Tetrabromderivat*: 4.4'-Dibrombenzophenon, Sonnenlicht (65).
α.α'-Diphenyl-α.α'-dibenzylaethylenglykol: Desoxybenzoin belichten (76).

Weitere Aethylenglykole.

Methode von GRIGNARD.

- α.α.α'-Triphenyl-α'-benzylaethylenglykol*: Phenylbenzoin, BenzylMgCl, Ä (71).

Trimethylenglykole.

- α.α.α'.α'-Tetraphenyltrimethylenglykol*: Malonsäuredimethylester oder β-Oxy-β.β-diphenylpropionsäureester, C₆H₅MgBr, Ä (72).

Tetramethylenglykole.

- α.α.α'.α'-Tetraphenyltetramethylenglykol*: Bernsteinsäureester oder Bernsteinsäureanhydrid, C₆H₅MgBr, Ä (75).
α.α.α'.α'-Tetrabenzyltetramethylenglykol: Bernsteinsäureanhydrid, BenzylMgCl, Ä (84).

Stärker disjunkte Glykole.

- α.ζ-Dioxy-α.α.ζ.ζ-tetraphenylhexan*: Adipinsäureester, C₆H₅MgBr, Ä (81).
β.η-Dioxy-α.θ-diphenyl-β.η-dibenzyl-octan: Adipinsäureester, BenzylMgCl, Ä (87).
1.1.8.8-Tetraphenyl-octandiol: Korksäuremethylester, C₆H₅MgBr, Ä (88 a).

¹ Siehe Note 2 auf S. 694.

² Siehe Note 1 auf S. 694.

³ Zur Entfernung von Spuren Alkali, die Zersetzung des Pinakons in Benzophenon und Benzhydrol bewirken würden.

Glykole, deren Hydroxylgruppen sich in zwei Benzolseitenketten befinden.

2-(α -Oxybenzyl)triphenylcarbinol: o-Phthaldehidsäure, Anisol, C_6H_5MgBr , Ä. Phenylphthalid, C_6H_5MgBr , Ä (67).

3-(α -Oxybenzyl)triphenylcarbinol: Isophthalaldehydsäure, Anisol, C_6H_5MgBr , Ä (68).

2-(Oxy-4-methylbenzyl)triphenylcarbinol: p-Tolylphthalid, C_6H_5MgBr , Ä (74).

4,4'-Dimethyl-2''-(α -oxy-4-methylbenzyl)triphenylcarbinol: p-Tolylphthalid, p-TolylMgBr, Ä (80).

2,2'-Bis-(α -oxy- α -benzylpropyl)diphenyl: 2,2'-Diphenacetyldiphenyl, C_2H_5MgBr , Ä (85).

Ungesättigte Glykole.

Bis-(α -oxybenzhydril)acetylen: Benzophenon, AcetylendiMgBr, Ä (105).

Phenole.

Beide Hydroxylgruppen am selben Benzolkern.

4-Tritylresorcin: Tritylchlorid, Resorcin zusammenschmelzen (62).

4-Tritylbrenzcatechin: Triphenylcarbinol, Brenzcatechin Eg- H_2SO_4 .

Monomethylaether: Tritylchlorid, Guajacol, $SnCl_4$ (63).

Die Hydroxylgruppen an verschiedenen Benzolkernen.

4,4'-Dioxytetraphenylmethan: Benzophenonchlorid, Phenol 100°. 4-Oxytriphenylcarbinol, Phenol, HCl (64).

α,α -Diphenyl- β,β -bis-(4-oxyphenyl)aethan: Phenol, Eg-HCl, Aethyl(β,β -diphenylvinyl)aether (66).

α,γ -Diphenyl- β,β -bis-oxyphenylpropan: Phenol, Dibenzylketon, H_2SO_4 (70).

4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyltetraphenylmethan: Benzophenonchlorid, o-Kresol (73).

α,α -Diphenyl- β,β -dithymolyaethan: Thymol, Aethyl- β,β -diphenylvinylaether, Eg-HCl (86).

α,ϵ -Bis-(4-oxyphenyl)- γ -(diphenylmethylen)- α,δ -pentadien, Dimethylaether: Dianisalacetone, Diphenylketon (110).

4,4'-Dioxytetraphenylaethylen, Dimethylaether: 4,4'-Dimethoxybenzophenon, Diphenylketon (91).

Fluorenderivate.

9,9-Bis-oxyphenylfluoren: 9,9-Dichlorfluoren, Phenol (89).

α,α -Diphenyl- α',α' -diphenylenaethylenglykol: 9-Oxyfluorencarbonsäure-9-ester, C_6H_5MgBr , Ä (92).

Naphthalinderivate.

(2-Oxyphenyl)di- α -naphthylcarbinol: Salicylsäuremethylester, α -NaphthylMgBr, Ä (102).

Benzaldi- β -naphthol: β -Naphthol, Benzaldehyd, Eg-HCl (103).

(2-Oxy-3-methylphenyl)di- α -naphthylcarbinol: 2-Oxy-3-methylbenzoesäuremethylester, α -NaphthylMgBr, Ä (106).

9,10-Dioxy-9-phenyl-10- α -naphthyl-dihydroanthracen: Phenyloxanthranol, α -NaphthylMgBr, Ä. α -Naphthyloxanthranol, C_6H_5MgBr , Ä (113).

Phenanthrenderivate.

9,10-Dioxy-9,10-diphenyl-dihydrophenanthren: 2,2'-Dibenzoyldiphenyl, Zn, KOH. Oder Phenanthrenchinon, C_6H_5MgJ , Ä (93).

9.10-Dioxy-9.10-dibenzylidihydrophenanthren: 2.2'-Diphenacetyldiphenyl, Zn, KOH oder HCl. Phenanthrenchinon, BenzylMgCl, Ä (97).

Dioxydiphenylidihydroreten: Retenchinon, C₆H₅MgBr, Ä (100).

Anthracenderivate.

9.10-Dioxy-9.10-diphenylidihydroanthracen: Anthrachinon, C₆H₅MgBr, Ä. Phenylloxanthranol, C₆H₅MgBr, Ä. *Monomethylaether*: Phenylloxanthranolmonomethylaether, C₆H₅MgBr, Ä (90).

9.10-Dioxy-2-methyl-9.10-diphenylidihydroanthracen: 2-Methylantrachinon, C₆H₅MgBr, Ä. Oder 9-(10-)Oxy-10-(9-)oxo-2-methyl-9-phenylidihydroanthracen, C₆H₅MgBr, Ä (94).

9.10-Dioxy-9-phenyl-10-p-tolyl-9.10-dihydroanthracen 9-Aethylaether: ms-Aethoxy-ms-phenylanthron, p-TolylMgBr, Ä (95).

9.10-Dioxy-9.10-dibenzylidihydroanthracen: Anthrachinon, BenzylMgCl, Ä (96).

1.2-Dioxy-9.10-diphenylantracen, Dimethylaether: 5.6-Dimethoxy-2-(α -oxybenzyl)triphenylcarbinol, CHCl₃, H₂SO₄ (101).

Anthrapinakon: Anthrachinon, Zn, NH₃. Anthron, Mg, J, Ä (104).¹

Bis-(2-oxyanthryl-1-)methan: 2-Oxyanthracen, Formalin, HCl (112).

Verbindungen mit Cycloparaffinringen.

1.2.3.4-Tetraphenylcyclopentandiol-1.2: α,β -Diphenyl- α,γ -dibenzoylpropan, Eg, Zn (98).

1.2.3.4-Tetraphenylcyclopentandiol-2.3: α,γ -Diphenyl- α,γ -dibenzoylpropan, Eg, Zn² (99).

Weitere Verbindungen.

Dioxydiphenyldiphensuccindan: Diphensuccindon, C₆H₅MgBr, Ä (107).

Bis-(1-oxy-1-phenylhydrinden)2.2'-spiran: Bis-(hydrindon-1-)-2.2'-spiran, C₆H₅MgBr, Ä (108).

1.2-Dioxy-1.2-diphenyl-3.4-benzoacenaphthen: 3.4-Benzoacenaphthenchinon, C₆H₅MgBr, Ä (109).

4.5-Dioxy-1.2.4.5-tetraphenyl- $\Delta^2,6$ -dihydrobenzol: 2.3-Diphenyl-1.4-dibenzoylbutadien-1.3, Eg, Zn (111).

1.12-Dioxyperylene: 2.2'-Dioxy-1.1'-dinaphthyl, Na₂CO₃, AlCl₃. Oder 2.2'-Dimethoxy-1.1'-dinaphthyl, AlCl₃ (124).

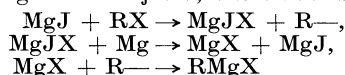
XXX. Verbindungen mit fünf oder mehr Benzolringen.

Glykole.

ω,ω',ω' -Tetraphenyl-o-xylenglykol: Phthalophenon, C₆H₅MgBr, Ä (115).

ω,ω',ω' -Tetraphenyl-m-xylenglykol: Isophthalsäuredimethylester, C₆H₅MgBr, Ä (116).

¹ Nach GOMBERG, BACHMANN: Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 236 (1927) bildet sich aus MgJ₂ und Mg Magnesiumsubjodid, das dann nach dem Schema:



weiterreagiert. Siehe dazu noch GOMBERG, BACHMANN: Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 3287, 4412 (1930). — GILMAN, ZOELLNER: Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 1583 (1931). — GILMAN, LEERMAKERS: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 532 (1930). — GILMAN, HARRIS: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 762 (1930).

² Weniger gut mit Na-Amalgam.

ω.ω'.ω'.ω'-Tetraphenyl-p-xylylenglykol: Terephthalsäuredimethylester, $C_6H_5 \cdot MgBr$, Ä (114).

γ.δ-Dioxy-α.α.γ.δ.ζ.ζ-hexaphenylhexan: $\beta.\beta$ -Diphenylpropiophenon, Eg, Zn (122).

Diphenyldibiphenylxylylenglykol: C_6H_5MgBr , Ä, p-Phenylendibiphenyldiketon (122a).

ω.ω'-Dioxy-ω.ω'.ω'-tetrakisdiphenyl-p.p-ditolyl: Diphenyldicarbonsäure-4.4'-dimethylester, $DiphenylMgJ$, Ä (123).

Naphthalinderivate.

Di(naphthyl-1)-(3-oxynaphthyl-2-)carbinol: 3-Oxynaphthoesäure-2-methylester, α -NaphthylMgBr, Ä (117).

Diphenyl-bis-(α-oxynaphthyl)methan: Benzophenonchlorid, α -Naphthol (119).

α.α'-Diphenyl-α.α'-dinaphthyl-1-äthylenglykol: Phenyl- α -naphthylketon, Eg, Zn (120).

Dioxydi-α-naphthyl-dihydroreten: Retenchinon, α -NaphthylMgBr, Ä (121).

7.8-Di(2-biphenyl)acenaphthendiol: 2-DiphenylMgJ, Ä, Acenaphthenchinon.¹

Verbindungen mit Cycloparaffinen.

1-Phenyl-2.3-bis-(α-oxylbenzhydril)cyclopropan: 1-Phenyl-2.3-dibenzoylcyclopropan, C_6H_5MgBr , Ä (118).

Beschreibung der Synthesen.

1. 4.4'-Dioxytritan $C_6H_5CH(C_6H_4OH)_2$.

1. 20 g Benzaldehyd, 36 g Phenol E.K. + allm. 8 ccm H_2SO_4 (1:1) u. Schütteln. A: 25%.²

2. 16,9 g Benzalchlorid, 55 g Phenol 10 Stn. 120°. A: 87%.³

3. 5 g Benzaldehyd, 10 g Phenol, 9 g krist. H_3PO_4 Wb. 4 Stn. A: gut.⁴

Dimethyläther: 10 g Anisol, 5 g Benzaldehyd, 15 g Eg 0° + 100 g H_2SO_4 , 20 g Eg. Mehrere Stunden stehen.⁵

3.2''-Nitroderivat: m-Nitrobenzaldehyd, 2 Mol Phenol zusammenschmelzen + Monohydrat schütteln, 130—180°. A: fast quant.⁶

2. 2-α-Dioxytritan $(C_6H_5)_2COHC_6H_4OH$.

Salicylsäuremethylester, 4 Mol C_6H_5MgBr , Ä 1 St. Wb. A: 80%.⁷

2-Methyläther: 1. Benzophenon, 2-MethoxyphenylMgJ, Ä.⁷

2. o-Methoxybenzoesäuremethylester, C_6H_5MgBr , Ä.⁸

3. 3-α-Dioxytritan $(C_6H_5)_2COHC_6H_4OH$.

3—4 Mol geschm. Phenol, Benzophenonchlorid 20—25° 10 Stn. schütteln. A: 98%.⁹

4-Methyläther: 1. Benzophenon, 4-MethoxyphenylMgBr, Ä.¹⁰

2. 4-Methoxybenzophenon, C_6H_5MgBr , Ä.⁷

¹ CLARKSON, GOMBERG: Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 2881 (1930).

² RUSSANOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 1944 (1889). — ZINCKE: Liebigs Ann. **363**, 268 (1909).

³ MCKENZIE: Journ. chem. Soc. London **79**, 1216 (1901).

⁴ TANĂSESCU, SIMONESCU: Journ. prakt. chem. (2), **141**, 311 (1934).

⁵ FEUERSTEIN, LIPP: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 3253 (1902).

⁶ DE VARDA, ZENONI: Gazz. chim. Ital. **21 I**, 175 (1891).

⁷ KAUFFMANN, PANNWITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 769, 774 (1912).

⁸ BAEYER: Liebigs Ann. **354**, 168 (1907).

⁹ GOMBERG, JICKLING: Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 2578 (1915).

¹⁰ KOVACHE: Ann. Chim. (9), **10**, 200 (1918).

3. Anissäuremethylester, C_6H_5MgBr , Ä.¹

3-Bromderivat: 24 g Benzophenonchlorid, CS_2 + 1,2 Mol o-Bromphenol, 1,2 Mol $AlCl_3$ mehrere Tage 0° , dann Wb.²

3-Nitroderivat: 12 g Benzophenonchlorid, 7,5 g o-Nitrophenol, 7 g $AlCl_3$ 0° ; dann 60° .²

4. Benzylhydrobenzoin $C_6H_5CHOHCOH(C_6H_5)CH_2C_6H_5$.
Benzoin, $BenzylMgCl$, Ä.³

5. Phenyl-1-dicyclohexyl-1.2-aethandiol.
 C_6H_5MgBr , Ä, Decahydrobenzoin.⁴

6. α -Phenyl- α -bis-(4-oxyphehyl)aethan $C_6H_5C(CH_3)(C_6H_4OH)_2$.
10 g Acetophenon, 30 g Phenol, mit HCl ges., 14 T. $30-40^\circ$ schütteln.⁵

7. 2-Oxymethyltriphenylcarbinol $(C_6H_5)_2COHC_6H_4CH_2OH$.
Phthalid tropfen auf C_6H_5MgBr , Ä, kurz kochen. A: 40% .⁶

8. α - α '-Triphenylaethylenglykol $(C_6H_5)_2COHCHOHC_6H_5$.
1. 8 g Mandelsäuremethylester, 50 ccm Ä + 4,6 g Mg, 33,3 g Brombenzol, 50 ccm Ä oder 3 g Benzoin + 1 g Mg, 8,1 g Brombenzol, 50 ccm Ä kühlen, dann $1\frac{1}{2}$ Stn. kochen.^{7, 8}

2. 30 g Phenylchloroessigsäure, 80 ccm Ä + 111 g Brombenzol, Mg, 550 ccm Ä kühlen, 15 Min. kochen, 24 Stn. stehen. A: 1,6 g.⁸

3. 50 g Benzophenon belichten. A: 7 g.⁹

Monoacetat: Benzophenon, Benzylacetat, 100 g Benzylalkohol, belichten.¹⁰

9. 4-Oxy-2-methyltriphenylcarbinol $(C_6H_5)_2COHC_6H_5OHCH_3$.
1. 24 g Benzophenonchlorid, 27 g m-Kresol mehrere Tage stehen, anfangs kühlen. A: 70% .¹¹

2. 4-Oxy-2-methylbenzoesäureester, C_6H_5MgBr , Ä.¹¹

10. 2-Oxy-3-methyltriphenylcarbinol $(C_6H_5)_2COHC_6H_3(CH_3)OH$.
2-Oxy-3-methylbenzoesäuremethylester, 3 Mol C_6H_5MgBr , Ä 0° . A: 40% .¹²

11. 4-Oxy-3-methyltriphenylcarbinol $(C_6H_5)_2COHC_6H_3(CH_3)OH$.
24 g Benzophenonchlorid, 27 g o-Kresol kühlen, 2—4 T stehen.¹³

12. 6-Oxy-3-methyltriphenylcarbinol $(C_6H_5)_2COHC_6H_3(CH_3)OH$.
6-Oxy-3-methylbenzoesäuremethylester, Ä, 3 Mol C_6H_5MgBr , Ä. A: 70% .¹⁴

13. α - α '-Diphenyl- α -p-tolylaethylenglykol $CH_3C_6H_4C(C_6H_5)OHCHOHC_6H_5$.
4 g Benzoin + 10 g p-Bromtoluol, Mg, Ä einige Zeit kochen. A: 4 g.¹⁵

¹ BAEBER, VILLIGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 3027 (1902).

² GOMBERG, VAN STONE: Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 1597 (1916).

³ ROGER, MCKENZIE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 283 (1929). — ROGER: Helv. chim. Acta **12**, 1060 (1929).

⁴ DANILOW, VENUS-DANILOWA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2666 (1929).

⁵ ZINCKE: Liebigs Ann. **363**, 275 (1909).

⁶ GUYOT, CATEL: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 567 (1906).

⁷ ACREE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2762 (1904).

⁸ MCKENZIE, DREW, MARTIN: Journ. chem. Soc. London **107**, 30 (1915).

⁹ CIAMICIAN, SILBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 1577 (1903).

¹⁰ PATERNÒ, CHIEFFI: Gazz. chim. Ital. **40 II**, 331 (1910).

¹¹ GOMBERG, JOHNSON: Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 1678 (1917).

¹² BERLITZER: Monatsh. Chem. **36**, 200 (1915).

¹³ GOMBERG, VAN STONE: Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 1584 (1916).

¹⁴ BERLITZER: Monatsh. Chem. **36**, 198, 207 (1915).

¹⁵ ACREE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2763 (1904).

14. *4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyltritan* $C_6H_5H[C_6H_3(CH_3)_2OH]_2$.
Dimethylaether: Benzaldehyd, Methyl-o-tolylaether, Eg $0^\circ + H_2SO_4$.¹
3-Nitroderivat: 4,3 g o-Kresol, 3,2 g m-Nitrobenzaldehyd + etwas H_2SO_4 , 1 Mol Wasser.²
15. *6,6'-Dioxy-3,3'-dimethyltritan* $C_6H_5CH[C_6H_3(CH_3)_2OH]_2$.
 10 g p-Kresol, 5 g Benzaldehyd, 15 g Eg in 50 g H_2SO_4 , 10 g Eg 0° einrühren. A: mäßig.¹
16. *α,β -Dioxy- α,α,γ -triphenylpropan* $(C_6H_5)_2COHCHOHCH_2C_6H_5$.
 1. 3 g α -Oxy- β -phenylpropionsäure + 38 g Brombenzol, Mg, Ä 3 Stn. Wb. A: 4,1 g.²
 2. 2 g Benzylbenzoylcarbinol + 6 g Brombenzol, Mg, Ä 6 Stn. kochen. A: 2,5 g.³
17. *α,α' -Triphenyltrimethylenglykol* $(C_6H_5)_2COHCH_2CHOHC_6H_5$.
 β -Oxy- β -phenylpropionsäureester, C_6H_5MgBr , Ä Wb. A: gut.³
- 17a. *2-Phenyl-2-oxy-1,1-dibenzylaethanol-1*: $C_6H_5CHOHCOH(CH_2C_6H_5)_2$.
 BenzylMgCl, Ä, Mandelsäureester.⁴
18. *α,β -Dioxy- α,β,γ -triphenylpropan* $C_6H_5CHOHCOH(C_6H_5)CH_2C_6H_5$.
 106 g Benzoin allm. auf 36 g Mg, 189 g Benzylchlorid, Ä. 2 Stn. Wb. A: 93%.⁵
19. *Phenyl-bis-(4-oxy-3-methylphenyl)methan* $C_6H_5CH[C_6H_3(CH_3)_2OH]_2$.
2-Chlorderivat: o-Chlorbenzaldehyd, 2 Mol o-Kresol.⁶
20. *(4-Oxyphenyl)di-p-tolylcarbinol* $(CH_3C_6H_4)_2COHC_6H_4OH$.
 6,7 g Di-p-tolyldichlormethan, 5,5 g Phenol 12 Stn. $50-60^\circ$. A: 90%.⁷
21. *α -Phenyl- α',α' -dibenzylaethylenglykol* $C_6H_5CHOHCOH(CH_2C_6H_5)_2$.
 16,6 g Phenylglykolsäuremethylester auf 12 g Mg, 63,5 g Benzylchlorid, Ä. 2 Stn. Wb. A: 81%.⁵ Oder 10 g Phenylglykolsäureäthylester allm. auf 35 g Benzylchlorid, Mg, Ä. 5 Stn. Wb. A: 10,3 g.⁸
22. *(2-Oxy-3-methylphenyl)dibenzylcarbinol* $HOC_6H_3(CH_3)COH(CH_2C_6H_5)_2$.
 2-Oxy-3-methylbenzoesäuremethylester, Ä tropfen auf 3 Mol BenzylMgCl, Ä. A: 33%.⁹
23. *(6-Oxy-3-methylphenyl)dibenzylcarbinol* $HOC_6H_3(CH_3)COH(CH_2C_6H_5)_2$.
 6-Oxy-3-methylbenzoesäuremethylester, Ä auf 4 Mol BenzylMgCl, Ä.⁹
24. *(2-Oxymethylphenyl)dibenzylcarbinol* $HOCH_2C_6H_4C(CH_2C_6H_5)_2OH$.
 Phthalid + 3fach. Üb. von BenzylMgCl, Ä.¹⁰
- 24a. *2,5-Diphenylhydrochinon*.
 21,6 g Benzochinon, 220 ccm Benzol, rühren $0^\circ + 67$ g $AlCl_3$ in 1 St. 4 Stn. rühren. A: 3,2 g.¹¹

¹ FEUERSTEIN, LIPP: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 3254 (1902).² SIBONI: Gazz. chim. Ital. **21 II**, 344 (1891).³ MCKENZIE, MARTIN: Journ. chem. Soc. London **105**, 1589 (1914); **103**, 114 (1913).⁴ ROGER, MCKENZIE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 279 (1929).⁵ ORECHOW: Bull. Soc. chim. France (4), **25**, 109 (1919).⁶ D. R. P. 286744 (1915).⁷ GOMBERG, TODD: Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 2394 (1917).⁸ ROGER, MCKENZIE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 279 (1929).⁹ Siehe Note 14 auf S. 699.¹⁰ LUDWIG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3064 (1907).¹¹ PUMMERER, PREDL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 3108 (1922).

25. 2.5-Di-p-tolylhydrochinon.

21,6 g Benzochinon, 150 ccm Toluol 0° + in 1 St. 67 g AlCl₃. 4 Stn. rühren. A: 20,2 g.¹

26. *Dibenzyl(2-oxy-β-phenethyl)carbinol* HOC₆H₄CH₂CH₂COH(CH₂C₆H₅)₂.
Methylaether: 40 g 2-Methoxyhydrozimtsäureester, 1 Vol. Ä auf 9,6 g Mg, 51 g Benzylchlorid, Ä 2 Stn. kochen. A: 45 g.²

27. *β-γ-Dioxy-α-δ-diphenyl-β-benzylbutan* C₆H₅CH₂CHOHCOH(CH₂C₆H₅)₂.
2,1 g α-Oxy-β-phenylpropionsäureester + 23 g Benzylchlorid, Mg, Ä. A: 1,8 g.³

28. *β-δ-Dioxy-α-δ-diphenyl-β-benzylbutan* C₆H₅CHOHCH₂COH(CH₂C₆H₅)₂.
3 g β-Oxy-β-phenylpropionsäuremethylester + 28 g Benzylchlorid, Mg, Ä 1 St. kochen. A: 4,6 g.³

29. *Benzaldithymol* C₆H₅CH{C₆H₂(CH₃)[CH(CH₃)₂]OH}₂.
20 g Benzaldehyd, 2 Mol Thymol + 10 ccm H₂SO₄ (4:1 Vol.) allm. zugeben. Bis Erkalten stehen. A: 93%.⁴

31. 9-Oxy-9-(4-oxyphenyl)fluoren



4-Methylaether: 4 g akt. Mg, 28 g 4-Jodanisol, 80 ccm Ä + 12 g Fluorenon. Mehrere Stunden kochen.⁵

32. Dioxyphenylperinaphthinden



Monoethylaether: Aethoxyoxoperinaphthinden + C₆H₅MgBr, Ä Wb.⁶

33. 9-(2-α-Dioxybenzyl)fluoren



Salicylaldehyd, Toluol + FluorenylMgHal, Ä.⁷

34. *α-γ-Dioxy-α-γ-triphenyl-α-propylen* HOC(C₆H₅):CHC(C₆H₅)₂OH.
α-Aethylaether: 20 g (α-Aethoxybenzol)acetophenon + C₆H₅MgBr, Ä.⁸ A: 15 g.

35. *Diphenyl(2-oxystyryl)carbinol* HOC₆H₄CH:CHCOH(C₆H₅)₂.
30 g Cumarin + 10 g Mg, 65 g Brombenzol, Ä. A: 10 g.⁹

36. *α-α-Triphenylpropylen-α-β-glykol* HOC(C₆H₅)(CH₃)C(C₆H₅)₂OH.
20 g Atrolactinsäureester auf 80 g C₆H₅Br, Mg, Ä 11 Stn. kochen. A: 15 g.¹⁰

¹ Siehe Note 11 auf S. 700.

² ORECHOW, MEERSON: Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 1928 (1912).

³ Siehe Note 3 auf S. 700.

⁴ RUSSANOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. 22, 1947 (1889).

⁵ SCHLENK: Liebigs Ann. 394, 198 (1912). — KOVACHE: Ann. Chim. (9), 10, 212 (1918).

⁶ CALDERARO: Gazz. chim. Ital. 43 II, 632 (1913).

⁷ COURTOT: Ann. Chim. (9), 4, 160 (1915).

⁸ REYNOLDS: Amer. chem. Journ. 44, 330 (1910).

⁹ HOUBEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 496 (1904).

¹⁰ ROGER: Journ. chem. Soc. London 127, 522 (1925).

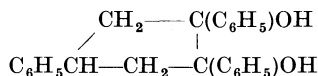
37. 1.2-Diphenyl-2-benzylpropandiol.

α -Benzylmilchsäureester, C_6H_5MgBr , Ä.¹

37a. Tribenzylglykol $C_6H_5CH_2CHOHCOH(CH_2C_6H_5)_2$.

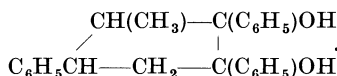
26 g Benzylglykolsäureester, 1 Vol. Ä auf 13 g Mg, 65 g Benzylchlorid, Ä 1 St. Wb.²

38. 1.2.4-Triphenylcyclopentandiol-1.2



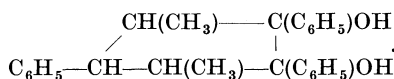
Benzaldiacetophenon, viel Zinkstaub, 50 T. Eg 5—6 Stn. Wb. A: sehr gut.³

39. 1-Methyl-2.3.5-triphenylcyclopentandiol-2.3

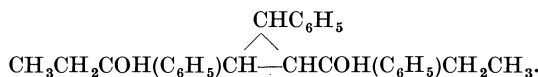


2 g 2-Phenyl-1.3-dibenzoylbutan, feucht. Ä, 50 g 3proz. Na-Am. 8 Stn. im CO_2 -Strom rühren. Besser als Zinkstaub, 85proz. Essigsäure.⁴

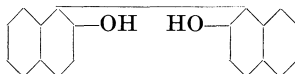
40. 1.3-Dimethyl-2.4.5-triphenylcyclopentandiol-4.5



4 g 3-Phenyl-2.4-dibenzoylpentan, 6 g Zinkstaub, 100 g 85proz. Essigsäure 8 Stn. kochen. A: quant.⁴

41. 1-Phenyl-2.3-bis-(α -oxy- α -phenylpropyl)cyclopropan

1-Phenyl-2.3-dibenzoylcyclopropan, C_2H_5MgBr , Ä. A: 35%.⁵

42. β -Dinaphthol

1. 100 g β -Naphthol, 30 g NaOH, 4 l Wasser kochen + 160 g krist. FeCl_3 , 100 ccm HCl, 200 ccm Wasser. A: 90%.^{6, 7, 8} Oder 8 l Wasser, 1 kg β -Naphthol, 0,92 kg Na-Acetat 85° + 0,7 kg FeCl_3 (40—60proz. Lösung). A: 85%.⁹

2. 1proz. Lösung von 10 g β -Naphthol kochen + allm. 15 g Cu-Acetat, dann 5 ccm NH_3 1½ Stn. kochen. A: 60%.¹⁰

3. Bis-(2-oxynaphthyl-1-)sulfid [oder disulfid] + 3 T. Cu-Pulver Rohr 5 Stn. 230—240°. ¹¹

¹ TIFFENEAU, LEVY: Compt. rend. Acad. Sciences **176**, 312 (1923).

² LEVY: Bull. Soc. chim. France (4), **33**, 1665 (1923).

³ WISLICENUS, NEWMANN: Liebigs Ann. **302**, 236 (1898).

⁴ ABELL: Journ. chem. Soc. London **83**, 369 (1903).

⁵ KOHLER, JONES: Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 1259 (1919).

⁶ WALDER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**, 2166 (1882). — JULIUS: Chemische Ind. **10**, 98 (1887). ⁷ DIANIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 1252 (1873).

⁸ Beim Erhitzen mit kolloidem Fe_2O_3 A: 92%. — TRAWKIN: Russ. Anilinf.-Ind. **4**, **13** (1934). ⁹ Russ. P. 48326 (1936).

¹⁰ ECKSTEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 3662 (1905).

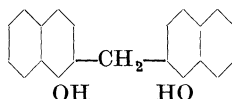
¹¹ ONUFROWITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 3368 (1890).

4. 2 g 1-Bromnaphthol-2, 5 g Cu-Pulver $\frac{1}{4}$ St. 230°.¹
 5. 2 g 1-Bromnaphthol, 1,2 g β -Naphthol + 0,4 g Na, Methanol $\frac{1}{2}$ St. kochen, dann in Schale 3 Stn. Wb.¹
Dimethylaether: β -Naphtholmethylaether, Nitrobenzol 20°. ²

43. α -Dinaphthol $\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$.

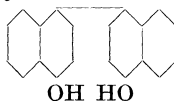
80 g krist. FeCl_3 , 50 ccm HCl , 1 l Wasser kochen, rühren + allm. 50 g α -Naphthol, 15 g NaOH , 3,5 l Wasser.^{3, 4}

44. *Methylendi- α -naphthol*



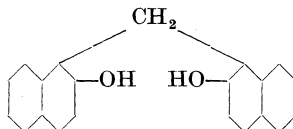
4.4'-Dinitroderivat: 1,2 g 4-Nitro- α -naphthol, 10 ccm Eg + 4,5 g 40proz. Formalin + 15 ccm verd. H_2SO_4 .⁵

44a. 4.4'-Dioxy-1.1'-binaphthyl



Dimethylaether: α -Naphtholmethylaether, Nitrobenzol 20°. A: 70%.²

50. *Methylendi- β -naphthol*



- β -Naphthol, Eg + 1 Vol. Formalin bis Gelbfärbung kochen.⁶ Besser 200 g β -Naphthol, 5 kg Eg rühren + 53 g 40proz. Formalin, 100 g 50proz. Essigsäure, 150 g 37,22proz. HCl 12 Stn. stehen. A: 93%.^{6, 7}
- 100 g β -Naphthol, 120 g A, 20 g krist. Na-Acetat, 55 ccm 40proz. Formalin 4 T stehen. A: fast quant.⁸ Oder mit verd. NaOH . A: gut.⁹
- 1 g 2-Oxynaphthaldehyd-1, 50 ccm Ä + üb. Al-Am. + etwas Wasser $1\frac{1}{2}$ Stn. Wb.¹⁰

51. *Aethylidendi- α -naphthol* $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})_2$.

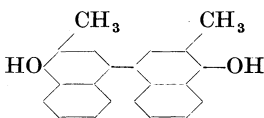
Acetaldehyd, 2 Mol α -Naphthol, HCl .¹¹

52. *Aethylidendi- β -naphthol* $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})_2$.

50 g β -Naphthol, 150 ccm Ä, 15 ccm H_2SO_4 , etwas HgO . 10 T. Acetylen einleiten.¹²
 β - β -Trichlordiaethylaether: 115 g Aethyl- β -naphthylaether, 60 g Chloralhydrat, 90 ccm Eg, 160 ccm H_2SO_4 + 1 aq 2 Stn. stehen. A: üb. 60%.¹³

¹ HINSBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 2095 (1915).
² SCHOLL, SEER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 330 (1922).
³ Siehe Note 6 auf S. 702. ⁴ Siehe Note 7 auf S. 702.
⁵ BORSCHÉ, BERKHOUT: Liebigs Ann. **330**, 104 (1904).
⁶ HOSAEUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 3214 (1892).
⁷ MÖHLAU, STROHBACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 805 (1900). — DELÉPINE: Bull. Soc. chim. France (3), **25**, 577 (1901).
⁸ FRIES, HÜBNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 440 (1906).
⁹ MANASSE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 2412 (1894).
¹⁰ BETTI, MUNDICI: Gazz. chim. Ital. **36 II**, 659 (1906).
¹¹ CLAUS, TRAINER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 3010 (1886).
¹² WENZKE, NIEUWLAND: Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 178 (1924).
¹³ ELBS: Journ. prakt. Chem. (2), **47**, 75 (1893).

53. 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyldinaphthyl-1,1'

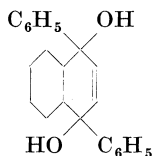


1-Amino-2-methylnaphthalin in schwefelsaurer Lösung diaz., im CO₂-Strom verkochen.¹

54. (*α*-Oxyisopropyl)di-*α*-naphthylcarbinol (CH₃)₂COHCOH(C₁₀H₇)₂.

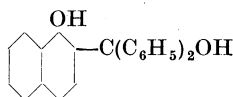
15 g *α*-Oxyisobuttersäureester, 30 ccm Ä auf 6 g Mg, *α*-Naphthylbromid, Ä 6 Stn. Wb. A: 1,5 g.²

55. 1,4-Dioxy-1,4-diphenyldihydronaphthalin



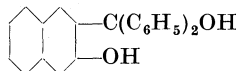
32 g *α*-Naphthochinon, 9,8 g Mg, 64 g C₆H₅Br, 250 ccm Ä 1 St. Wb. A: 25%.³

56. Diphenyl(1-oxynaphthyl-2-)carbinol



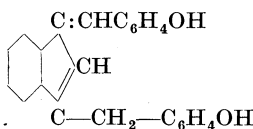
6 g 1-Oxynaphthoesäure-2-methylester, Ä auf 20 g Brombenzol, 3,5 g Mg, 50 g Ä i. d. K. A: 7 g.^{4, 5}

57. Diphenyl(3-oxynaphthyl-2-)carbinol



5 g 3-Oxynaphthoesäure-2-methylester + 20 g Brombenzol, 2,5 g Mg, Ä. A: 80%.^{4, 5}

58. 1-(4-Oxybenzyl)3-(4-oxybenzyl)inden



Dimethylaether: 1,2 g Anisylinden, 0,7 g Anisaldehyd, 30 ccm A + 10 ccm 28proz. methylalk. KOH 24 Stn. stehen. A: 1,6 g.⁶

59. *α,α'*-Diphenyl-*α*-(naphthyl-1-)aethylenglykol HOC(C₆H₅)(C₁₀H₇)CH·(C₆H₅)OH.

4 g Benzoin + 10 g *α*-Bromnaphthalin, Mg, Ä 3 Stn. kochen. A: 5 g.⁷

¹ LESSER: Liebigs Ann. **402**, 42 (1913).

² PERRY: Journ. chem. Soc. London **99**, 1173 (1911).

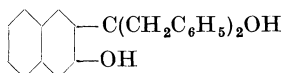
³ FRANSSON: Bull. Soc. chim. France (4), **37**, 903 (1925).

⁴ KAUFFMANN, EGNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 3785 (1913). — LAMMER: Monatsh. Chem. **35**, 177 (1914).

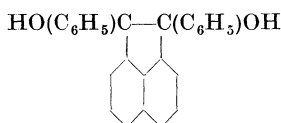
⁵ PREISSECKER: Monatsh. Chem. **35**, 897 (1914).

⁶ THIELE, BÜHNER: Liebigs Ann. **347**, 270 (1906).

⁷ ACREE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2764 (1904).

60. *Dibenzyl(3-oxynaphthyl-2-)carbinol*

3-Oxynaphthoesäure-2-methylester, BenzylMgCl, Ä 3 Stn. kochen. A: 70%.¹

61. *1.2-Dioxy-1.2-diphenylacenaphthen*

5 g Acenaphthenchinon, 60 ccm Ä auf 10,8 g Brombenzol, 1,7 g Mg, 20 ccm Ä 4 Stn. kochen.²

62. *4-Triptylresorcin* (C₆H₅)₃CC₆H₃(OH)₂.

Triptylchlorid, Resorcin zusammenschmelzen.³

63. *4-Triptylbrenzcatechin* (C₆H₅)₃CC₆H₃(OH)₂.

5 g Triphenylcarbinol, 5 g Brenzcatechin, 150 ccm Eg, 25 g H₂SO₄ 24 Stn. stehen. A: gut.⁴

Monomethylaether: Triptylchlorid, Guajacol, SnCl₄.⁵

64. *4.4'-Dioxytetraphenylmethan* (C₆H₅)₂C(C₆H₄OH)₂.

1. 30 g Benzophenonchlorid, 40 g Phenol 1 T 100°. A: 95%.⁶

2. 4-Oxytriphenylcarbinol, Phenol. HCl einl. Oder in Eg 50°. A: gering.⁶

65. *Benzpinakon* (C₆H₅)₂COHCOH(C₆H₅)₂.

1. 10 g Benzophenon, 100 g Essigsäure (5:1) + 20 g Zink rühren, 1/4 St. kochen, abkühlen. Red. mehrmals wiederholen.⁷ Oder + HCl 1 St. kochen. A: fast quant.⁸ Oder mit alk. H₂SO₄ stehen. A: 60%.⁹ Oder 40 g am. Zink, HCl (1:2) + 10 g Benzophenon 2 1/2 St. Wb. A: 7,1 g.¹⁰ Oder Benzophenon, angesäuert. 80proz. A, 15% Zn, 32% Al-Amalgam^{11,12} oder Benzophenon in alk. H₂SO₄ 60° el. red^{12,13}

2. 5 g Benzophenon, 2 g Na, Ä 3 T stehen. A: 3 g.¹⁴

3. Benzophenon in A d. blauviolette Strahlen^{12,15} oder + 1 Tr. Eg, 8—10 T. Iso-propylalkohol 45° 8—10 T Sonnenlicht. A: 94%.^{16,17}

4. 9,1 g Benzophenon + 16,2 g Triphenylmethylbromid, Mg, 30 ccm Ä, 60 ccm Bzl 3 Stn. kochen. A: 93%.^{18,19}

¹ LAMMER: Monatsh. Chem. **35**, 182 (1914).

² BESCHKE: Liebigs Ann. **369**, 200 (1909).

³ v. MEYER, FISCHER: Journ. prakt. Chem. (2), **82**, 524 (1910).

⁴ ZINCKE, WUGK: Liebigs Ann. **363**, 299 (1909).

⁵ BAEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 2629 (1909).

⁶ GOMBERG, JICKLING: Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 2580 (1915).

⁷ M.-J. II, 2, 242 (1903).

⁸ SAGUMENNY: Bull. Soc. chim. France (2), **34**, 329 (1880).

⁹ THÖRNER, ZINCKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 1473 (1877).

¹⁰ STEINKOPF, WOLFRAM: Liebigs Ann. **430**, 134 (1923).

¹¹ BÖESEKEN, COHEN: Ac. Amsterdam Proc. **16**, 91 (1913).

¹² COHEN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **38**, 75 (1919).

¹³ ELBS, BRAND: Ztschr. Elektrochem. **8**, 787 (1902).

¹⁴ ACREE: Amer. chem. Journ. **29**, 606 (1903).

¹⁵ DE FAZI: Gazz. chim. Ital. **45 II**, 6 (1915).

¹⁶ COHEN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **39**, 243 (1920). — Org.-Synth. **14**, 8 (1934).

¹⁷ Org.-Synth. **14**, 8 (1934).

¹⁸ BACHMANN: Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 2761 (1931).

¹⁹ GOMBERG, BACHMANN: Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 240 (1927).

5. 15 g Mg, 100 ccm Ä, 150 ccm Bzl + allm. 42 g Jod. + 54,6 g Benzophenon, 50 ccm Bzl Wb. 15 Min. schütteln. A: 99,6%.¹
6. Mit BeJ_2 + Be, Ä, Bzl. A: 50%.¹
7. 5 g Benzoylameisensäureester, 25 ccm Ä allm. auf 15 g Brombenzol, 3 g Mg, 50 ccm Ä 2 Stn. kochen. A: 8,2 g.²
8. 3 g Benzil, 40 ccm Ä auf 5 g Brombenzol Mg, Br, Ä kurz kochen. A: 5 g.³ Oder mit Benzilsäuremethylester. A: sehr gut. Oder mit Phenylbenzoin. A: 25%. Oder 8 g Oxalester, Ä allm. auf 40 g Brombenzol, 10 g Mg, Ä 1 St. kochen. A: 12 g.^{3, 4}
- 2.2'-Dichlorderivat: 1. 35 g 2-Chlorbenzophenon, A belichten. A: sehr gut.⁵
2. 2-Chlorbenzophenon, Zinkstaub, Essigsäure. A: sehr gut.⁵
- 3.3'-Dichlorderivat: 1. 3-Chlorbenzophenon, A belichten.^{5, 6}
2. 3-Chlorbenzophenon, Zinkstaub, Essigsäure. A: mäßig.^{5, 6}
- 4.4'-Dichlorderivat: 1. Chlorbenzophenon, Zinkstaub, Essigsäure⁷ oder mit Al-Amalgam, 80proz. A⁶ oder in A belichten.⁷ A: gut.
2. Mg, Ä, Bzl + allm. Jod. + Chlorbenzophenon, Bzl 15 Min. Wb. rühren. A: 94%.¹
- 4.4'-Dijodderivat: 4-Jodbenzophenon, Essigsäure, Zinkstaub. A: ausgezeichnet.⁵
- 4.4'-Difluorderivat: 1. 4-Fluorbenzophenon, Essigsäure, Zinkstaub. A: fast quant.⁵
2. 4-Fluorbenzophenon, A 1½ Monate Sonnenlicht oder mehrere Tage ultraviolette Strahlen. A: fast quant.⁵
- 4.4'.4''.4'''-Tetrabromderivat: 4.4'-Dibrombenzophenon, A, Sonnenlicht.⁸

66. α,α -Diphenyl- β,β -bis-(4-oxyphehyl)aethan $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$.

10 g Phenol, 40 ccm mit HCl ges. Eg + 12 g Aethyl (β,β -diphenylvinyl)aether wochenlang stehen.⁹

67. 2-(α -Oxybenzyl)triphenylcarbinol $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COHC}_6\text{H}_4\text{CHOHC}_6\text{H}_5$.

1. 5 g o-Phthalaldehydsäure, Anisol + 8 g Mg, 52 g Brombenzol, Ä (Ä wegkochen) mehrere Stunden 160°. A: fast quant.¹⁰
2. Phenylphthalid auf üb. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä längere Zeit kochen.¹¹

68. 3-(α -Oxybenzyl)triphenylcarbinol $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COHC}_6\text{H}_4\text{CHOHC}_6\text{H}_5$.

5 g Isophthalaldehydsäure, 60 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, Anisol 2 Stn. kochen. A: 12 g.¹⁰

70. α,γ -Diphenyl- β,β -bis-oxyphehylpropan $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$.

Dibenzylketon, 4 Mol Phenol zusammenschmelzen + etwas H_2SO_4 24 Stn. stehen.¹²

71. α,α,α' -Triphenyl- α' -benzylaethylenglykol $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COHCOH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

28,8 g ms-Phenylbenzoin, Ä tropfen auf 7,2 g Mg, 38 g Benzylchlorid, Ä 2 Stn. kochen. A: 65%.¹³

¹ Siehe Note 19 auf S. 705.

² ACREE: Amer. chem. Journ. **50**, 393 (1913).

³ VALEUR: Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 685 (1903). — ACREE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2761 (1904).

⁴ DILTHEY, LAST: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2640 (1904). — ACREE: Amer. chem. Journ. **33**, 190 (1905). ⁵ KOOPAL: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **34**, 158 (1915).

⁶ COHEN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **38**, 115 (1919).

⁷ MONTAGNE: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **26**, 264 (1907).

⁸ MONTAGNE: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **43**, 636 (1924).

⁹ BUTTENBERG: Liebigs Ann. **279**, 331 (1894).

¹⁰ SIMONIS, REMMERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 208 (1915).

¹¹ GUYOT, CATEL: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 1124 (1906).

¹² BOGDANOWSKA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 1274 (1892).

¹³ ORECHOW: Bull. Soc. chim. France (4), **25**, 180 (1919).

72. $\alpha.\alpha.\alpha'.\alpha'$ -Tetraphenyltrimethylenglykol $\text{CH}_2[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}]_2$.

1. Malonsäuredimethylester + üb. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹
2. β -Oxy- β -diphenylpropionsäureester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä 0° .²

73. 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyltetraphenylmethan $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{OH}]_2$.

14 g Benzophenonchlorid, 16 g o-Kresol 3 T Wb. oder mehrere Wochen stehen.³

74. 2-(Oxy-4-methylbenzyl)triphenylcarbinol $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COHC}_6\text{H}_4\text{CHOHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.
p-Tolylphthalid, üb. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, Bzl kochen.⁴

75. $\alpha.\alpha.\alpha'.\alpha'$ -Tetraphenyltetramethylenglykol $\text{HOC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$.

1. 10 g Bernsteinsäureester, Ä + 40 g Brombenzol, 7 g Mg, Ä 0° mehrere Stunden stehen. A: quant.^{5, 6}
2. 10 g Bernsteinsäureanhydrid, Toluol auf 13,4 g Mg, 100 g Brombenzol, Ä (Ä abd.) 1 St. kochen. A: 26%.⁷

76. $\alpha.\alpha'$ -Diphenyl- $\alpha.\alpha'$ -dibenzylaethylenglykol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OHC}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{OHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

1. Desoxybenzoin in A, Toluol, Aethylbenzol belichten.⁸
2. Desoxybenzoin, A, Na-Amalgam (besser als Zn, Säure).⁹ Oder 10 g Desoxybenzoin, 10 g KOH, 70 g A, 20 g Zinkstaub Wb. bis hellgelb. A: 66%.¹⁰
3. Benzil, BenzylMgCl, Ä.¹¹

77. 2,2'-Dimethylbenzpinakon $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OHC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

2-Methylbenzophenon, 80proz. A, Al-Amalgam.¹²

78. 3,3'-Dimethylbenzpinakon $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OHC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

3-Methylbenzophenon, 80proz. A, Al-Amalgam.¹²

79. 4,4'-Dimethylbenzpinakon $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OHC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

1. 4-Methylbenzophenon, 80proz. A, Al-Amalgam.¹²
2. Phenyl-p-tolylketon, A, Zn, H_2SO_4 .¹³ Oder el. red.¹⁴
3. 2,5 g Benzil auf 6 g Bromtoluol, Mg, Ä, 2 Stn. kochen. A: 2,5 g.¹⁵
4. 15 g Mg, 100 ccm Ä, 150 ccm Bzl + allm. 42 g Jod + 55 g 4-Methylbenzophenon, 50 ccm Bzl, 15 Min. Wb. rühren. A: 98%.¹⁶

79 a. 4,4'.4''.4'''-Tetramethylpinakon.

17 g MgJ_2 , 4 g Mg, 21 g 4,4'-Dimethylbenzophenon, 40 ccm Ä, 110 ccm Bzl 10 Min. schütteln. A: 94%.¹⁶

¹ VORLÄNDER, SIEBERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1035 (1906).

² BERBERIANU: Bulet. Chim. pura aplicata, Bukarest **22**, 11 (1913).

³ GOMBERG, VAN STONE: Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 1588 (1916).

⁴ GUYOT, VALLETTE: Ann. Chim. (8), **23**, 378, 393 (1911).

⁵ ACREE: Amer. chem. Journ. **33**, 191 (1905).

⁶ SALKIND, TETERIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1746 (1929).

⁷ HOUBEN, HAIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 1582 (1908).

⁸ PATERNO: Gazz. chim. Ital. **44 I**, 159 (1914). — COHEN: Chem. Weekbl. **13**, 902 (1916).

⁹ LIMPRICHT, SCHWANERT: Liebigs Ann. **155**, 62 (1870). — WISLICENUS, BLANK: Liebigs Ann. **248**, 11 (1889).

¹⁰ SAGUMENNY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**, 1651 (1874).

¹¹ ORECHOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 91 (1914).

¹² COHEN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **38**, 110 (1919).

¹³ THÖRNER, ZINCKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 1476 (1877).

¹⁴ ELBS, BRAND: Ztschr. Elektrochem. **8**, 787 (1902).

¹⁵ ACREE: Amer. chem. Journ. **33**, 189 (1905).

¹⁶ GOMBERG, BACHMANN: Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 240 (1927).

80. *4.4'-Dimethyl-2''-(α -oxy-4-methylbenzyl)triphenylcarbinol* $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_7)_2 \cdot \text{COHC}_6\text{H}_4\text{CHOHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.
p-Tolylphthalid, p-TolylMgBr, Ä + Bzl kochen.¹

81. *α . ζ -Dioxy- α . α . ζ . ζ -tetraphenylhexan* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COH}[\text{CH}_2]_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$.
20,2 g Adipinsäureester auf 9,6 g Mg, 65 g Brombenzol, Ä 2 Stn. Wb.²

82. *4.4'.4''.4'''.Tetramethylbenzpinakon* $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{COHC}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
4.4'-Dimethylbenzophenon, 80proz. A, Al-Amalgam.³

83. *α . α' -Diphenyl- α . α' -bis-(2.4-dimethylphenyl)äthylenglykol* $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)\text{OH} \cdot \text{HO}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$.
2.4-Dimethylbenzophenon el. red.⁴

84. *α . α . α' . α' -Tetrabenzyltetramethylenglykol* $\text{HOC}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \cdot (\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$.
10 g Bernsteinsäureanhydrid auf 13,4 g Mg, 76,6 g Benzylchlorid, Ä. A: 27%.⁵

85. *2.2'-Bis-(α -oxy- α -benzylpropyl)diphenyl* $\text{HOC}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{OH}$.
2.2'-Diphenacetyldiphenyl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.⁶

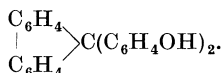
86. *α . α -Diphenyl- β . β -dithymolyäthan* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)) \cdot [\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2\text{OH}_2$.¹
7,5 g Thymol, 5 g Äthyl(β . β -diphenylvinyl)aether, + 10 ccm mit HCl ges. Eg mehrere Tage stehen.⁷

87. *β . η -Dioxy- α . ϑ -diphenyl- β . η -dibenzyl-octan* $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{COH}[\text{CH}_2]_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$.
20,2 g Adipinsäureester auf 9,6 g Mg, 50,6 g Benzylchlorid, Ä. A: 7 g.²

88. *Octamethylbenzpinakon* $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{COH} \cdot \text{HOC}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2]_2$.
2.4.2'.4'.Tetramethylbenzophenon, 80proz. Ä, Al-Amalgam.³

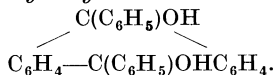
88 a. *1.1.8.8-Tetraphenyl-octandiol* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COH}[\text{CH}_2]_6\text{COH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.
Korksäuremethylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.⁸

89. *9.9-Bis-oxyphenylfluoren*.



9.9-Dichlorfluoren, 2 Mol Phenol erhitzen.⁹

90. *9.10-Dioxy-9.10-diphenyldihydroanthracen*



1. 104 g Anthrachinon, 600 ccm Ä auf 24 g Mg, 165 g Brombenzol, 400 ccm Ä. A: mäßig.¹⁰

¹ Siehe Note 4 auf S. 707.

² BOUVET: Bull. Soc. chim. France (4), 17, 208 (1915).

³ Siehe Note 12 auf S. 707.

⁴ Siehe Note 14 auf S. 707.

⁵ HOUBEN, HAHN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 1584 (1908).

⁶ ZINCKE, TROPP: Liebigs Ann. 363, 308 (1909).

⁷ BUTTENBERG: Liebigs Ann. 279, 332 (1894).

⁸ BERGMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2595 (1930).

⁹ SMEDLEY: Journ. chem. Soc. London 87, 1252 (1905).

¹⁰ HALLER, GUYOT: Bull. Soc. chim. France (3), 31, 798 (1904). — KOVACHE: Ann. Chim. (9), 10, 227 (1918).

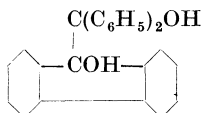
2. Phenylloxanthranol auf C_6H_5MgBr , Ä. A: unter 50%.¹

Monomethylaether: Phenylloxanthranolmonomethylaether + C_6H_5MgBr , Ä. A: fast quant.¹

91. 4,4'-Dioxytetraphenylaethylen $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_4OH)_2$.

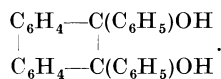
Dimethylaether: 2,4 g 4,4'-Dimethoxybenzophenon, 2,5 g Diphenylketen-Chinolin
3 Stn. 150°. A: 2 g.²

92. α,α -Diphenyl- α',α' -diphenylenaethylenglykol



57 g 9-Oxyfluorencarbonsäure-9-ester, Ä auf 178 g Brombenzol, 30 g Mg, 450 ccm
Ä. A: 82%.³

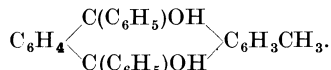
93. 9,10-Dioxy-9,10-diphenyldihydrophenanthren



1. 2 g 2,2'-Dibenzoyldiphenyl, 75 ccm 95proz. A + üb. Zinkstaub, 5 ccm KOH
(2:3) 5 Stn. kochen.⁴

2. 10 g Phenanthrenchinon auf 2,4 g Mg, 20 g Jodbenzol, Ä. A: 1,5 g.⁴

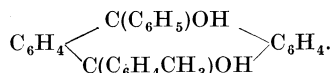
94. 9,10-Dioxy-2-methyl-9,10-diphenyl-dihydroanthracen.



1. 2-Methylanthrachinon + üb. C_6H_5MgBr , Ä + Bzl mehrere Stunden kochen.
A: 95%.⁵

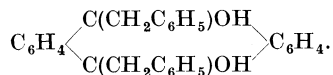
2. 9(10)-Oxy-10(9)-oxo-2-methyl-9-phenyldihydroanthracen, C_6H_5MgBr , Ä.⁵

95. 9,10-Dioxy-9-phenyl-10-p-tolyl-9,10-dihydroanthracen



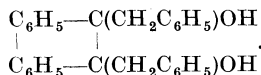
9-Aethylaether: ms-Aethoxy-ms-phenylanthron + p-TolylMgBr, Ä.⁶

96. 9,10-Dioxy-9,10-dibenzoyldihydroanthracen



Anthrachinon, BenzylMgCl, Ä. A: sehr gering.⁷

97. 9,10-Dioxy-9,10-dibenzoyldihydrophenanthren



¹ Siehe Note 10 auf S. 708.

² STAUDINGER, KON: Liebigs Ann. **384**, 101 (1911).

³ MEERWEIN: Liebigs Ann. **396**, 244 (1913).

⁴ WERNER, GROB: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2902 (1904).

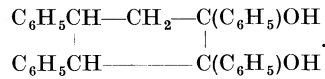
⁵ GUYOT, STAEBLING: Bull. Soc. chim. France (3), **38**, 1106 (1905).

⁶ GUYOT, VALLETTE: Ann. Chim. (8), **23**, 383 (1911).

⁷ PADOVA: Ann. Chim. (8), **19**, 363 (1910).

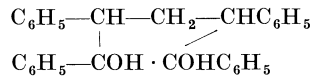
1. Phenanthrenchinon, 4 Mol BenzylMgCl, Ä kühlen, rühren, 1 St. Wb. A: 90%.¹
2. 2,2'-Diphenacetyldiphenyl, 25 T. A, üb. Zinkstaub + allm. $\frac{1}{3}$ Vol. HCl (1:3) oder + 5 ccm KOH (2:3) 4 Stn. Wb.²

98. 1.2.3.4-Tetraphenylcyclopentandiol-1.2



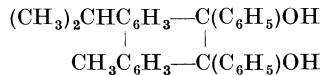
3 g α . β -Diphenyl- α . γ -dibenzoylpropan, 100 g Eg kochen + allm. 25 g Zinkstaub. 40 Stn. kochen. A: 10%.³

99. 1.2.3.4-Tetraphenylcyclopentandiol-2.3



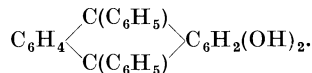
α . γ -Diphenyl- α . γ -dibenzoylpropan + in 8 Stn. 3 T. Zinkstaub, 60 T. Eg. Noch 4 Stn. kochen. A: fast quant. Weniger gut mit 20 T. 5proz. Na-Amalgam in 4 T. 90proz. A. 8 Stn. im CO₂-Strom kochen. A: 35%.⁴

100. Dioxydiphenyldihydroreten



30 g Retenchinon, 130 g Ä in 1 St. auf 11 g Mg, 90 g C₆H₅Br, 165 g Ä 0°. 1 St. kochen. A: 55%.⁵

101. 1.2-Dioxy-9.10-diphenylanthracen



Dimethylaether: 1 g 5.6-Dimethoxy-2-(α -oxybenzyl)triphenylcarbinol, 300 ccm CHCl₃ + mehrere Kubikzentimeter H₂SO₄ rühren.⁶

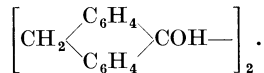
102. (2-Oxyphenyl)di- α -naphthylcarbinol (C₁₀H₇)₂COHC₆H₄OH.

30 g Salicylsäuremethylester + 160 g α -Bromnaphthalin, 20 g Mg, 300 g Ä.⁷

103. Benzaldi- β -naphthol C₆H₅CH(C₁₀H₆OH)₂.

14,4 g β -Naphthol, 5,3 g Benzaldehyd, 80 ccm Eg, 2 ccm rauch. HCl 12 Stn. stehen.⁸

104. Anthrapinakon



1. Anthrachinon, Zinkstaub, wäss. NH₃.⁹
2. 15 g Mg, 100 ccm Ä, 150 ccm Bzl + allm. 42 g Jod. + 50 g Anthron, 50 ccm Bzl 15 Min. Wb. schütteln. A: 83%.¹⁰

¹ ZINCKE, TROPP: Liebigs Ann. **363**, 256 (1908).

² ZINCKE, TROPP: Liebigs Ann. **363**, 309 (1908).

³ AUERBACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 935 (1903).

⁴ CARPENTIER: Liebigs Ann. **302**, 225 (1898).

⁵ HEIDUSCHKA, GRIMM: Arch. Pharmaz. **250**, 37 (1912).

⁶ SIMONIS, REMMERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 210 (1915).

⁷ KAUFFMANN, EGNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 3784 (1913).

⁸ HEWITT, TURNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 203 (1901).

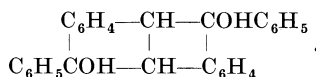
⁹ SCHULZE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 3034 (1885).

¹⁰ GOMBERG, BACHMANN: Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 240 (1927).

105. *Bis-(α -oxybenzhydryl)acetylen* $(C_6H_5)_2COHC:C(C_6H_5)_2OH$.
Benzophenon, AcetylendiMgBr, Ä. A: gut.¹

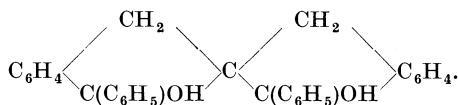
106. *(2-Oxy-3-methylphenyl)di- α -naphthylcarbinol* $(C_{10}H_7)_2COHC_6H_3(CH_3)OH$.
2-Oxy-3-methylbenzoesäuremethylester, α -NaphthylMgBr, Ä.²

107. *Dioxydiphenyldiphensuccindan*



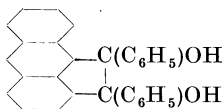
5 g Diphensuccindon in heiß. Bzl auf 1,5 g Mg, 9 g Brombenzol, Ä 5 St. Wb.
A: 7 g.³

108. *Bis-(1-oxy-1-phenylhydrinden-)2.2'-spiran*



2,48 g Bis-(hydrindon-1-)2.2'-spiran, 20 ccm heiß. Bzl auf 0,49 g Mg, 3,14 g Brombenzol, Jod, 20 ccm Ä. 1 St. kochen. A: 75%.⁴

109. *1.2-Dioxy-1.2-diphenyl-3.4-benzoacenaphthen*

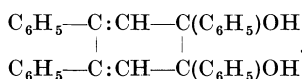


2 g 3.4-Benzoacenaphthenchinon, Bzl auf 0,46 g Mg, 4 g C_6H_5Br , 15 ccm Ä 10 Stn. kochen.⁵

110. α . ϵ -*Bis-(4-oxyphenyl)- γ -(diphenylmethylen-) α . δ -pentadien* $(C_6H_5)_2C:C(CH:CHC_6H_4OH)_2$.

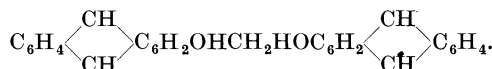
Dimethyläther: Dianisalaceton, Diphenylketen, Toluol kochen. Oder Diphenylketen-Chinolin, Dianisalaceton zusammenschmelzen.⁶

111. *4.5-Dioxy-1.2.4.5-tetraphenyl- $\Delta^{2.6}$ -dihydrobenzol*



2.3-Diphenyl-1.4-dibenzoylbutadien-1.3, Eg, Zinkstaub.⁷

112. *Bis-(2-oxyanthryl-1-)methan*



10 g 2-Oxyanthracen + 70 ccm A, 70 ccm Eg, 5 Tr. rauch. HCl + 15 ccm 40proz. Formalin 60—70° schütteln. A: 72,6%. Oder + 2,5 g KOH, 350 g Wasser Wb + 3 ccm Formalin. A: 53,4%.⁸

¹ DUPONT: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 1524 (1910).

² BERLITZER: Monatsh. Chem. **36**, 208 (1915).

³ BRAND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3074 (1912).

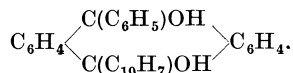
⁴ LUCHS, LOCK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 1438 (1915).

⁵ LIEBERMANN, ZUFFA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 855 (1911).

⁶ STAUDINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 1498 (1908).

⁷ WISLICENUS, LEHMANN: Liebigs Ann. **302**, 205 (1898).

⁸ ULLMANN, URMENYI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 2264 (1912).

113. 9.10-Dioxy-9-phenyl-10- α -naphthyl-dihydroanthracen

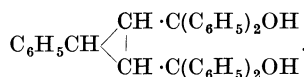
Phenylloxanthranol, α -NaphthylMgBr, Ä oder α -Naphthylloxanthranol, Phenyl-MgBr, Ä.¹

114. $\omega.\omega.\omega'.\omega'$ -Tetraphenyl-*p*-xylenglykol $\text{HO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$.
10 g Terephthalsäuredimethylester allm. auf 45 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, 5,4 g Mg, 150 g Ä.
1 $\frac{1}{2}$ Stn. kochen. A: 25 g.²

115. $\omega.\omega.\omega'.\omega'$ -Tetraphenyl-*o*-xylenglykol $\text{HO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$.
20 g Phthalophenon, 200 ccm Bzl auf 30 g Brombenzol, Mg, 100 ccm Ä. 24 Stn.
Wb. A: 18 g.³

116. $\omega.\omega.\omega'.\omega'$ -Tetraphenyl-*m*-xylenglykol $\text{HO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$.
30 g Isophthalsäuredimethylester, 200 ccm Bzl auf 140 g Brombenzol, Mg,
300 ccm Ä, 4 T kochen. A: 15 g.⁴

117. Di(naphthyl-1-)(3-oxynaphthyl-2-)carbinol $\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{C}(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{OH}$.
10 g 3-Oxynaphthoesäure-2-methylester, Bzl auf 55 g α -Naphthylbromid, 2,5 g
Mg, 0,5 g Jod, 250 ccm Ä. 2 Stn. kochen. A: 70%.⁵

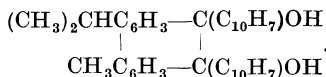
118. 1-Phenyl-2.3-bis-(α -oxybenzhydril)cyclopropan

20 g 1-Phenyl-2.3-dibenzoylcyclopropan auf 7,59 g Mg, Brombenzol, Ä E. K.
A: 42%.⁶

119. Diphenyl-bis-(α -oxynaphthyl)methan $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})_2$.
23,7 g Benzophenonchlorid allm. auf 28,8 g α -Naphthol 50°, 15 Stn. 100°. ⁷

120. $\alpha.\alpha'$ -Diphenyl- $\alpha.\alpha'$ -dinaphthyl-1-aethylenglykol $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OHC}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{OHC}_{10}\text{H}_7$.

Phenyl- α -naphthylketon, Eg, Zinkstaub i. d. K. A: gering.⁸

121. Dioxy-di- α -naphthyl-di-hydroreten

Retenchinon, α -NaphthylMgBr, Ä.⁹

122. $\gamma.\delta$ -Dioxy- $\alpha.\alpha.\gamma.\delta.\zeta.\zeta$ -hexaphenylhexan $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OHC} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)\text{OHCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

$\beta.\beta$ -Diphenylpropiofenon, Eg, Zn.¹⁰

¹ GUYOT, STAEHLING: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 1119 (1905).

² ULLMANN, SCHLAEPFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1468 (1904).

³ SCHLENK, BRAUNS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 727 (1915).

⁴ STARK, GARBEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 663 (1913). — SCHLENK, BRAUNS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 667 (1915).

⁵ LAMMER: Monatsh. Chem. **35**, 184 (1914).

⁶ KOHLER, JONES: Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 1259 (1919).

⁷ CLOUGH: Journ. chem. Soc. London **89**, 773 (1906). — SHRIMPTON: Chem. News **94**, 13 (1906).

⁸ COHEN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **38**, 120 (1919).

⁹ HEIDUSCHKA, GRIMM: Arch. Pharmaz. **250**, 43 (1912).

¹⁰ KOHLER: Amer. chem. Journ. **31**, 644 (1904).

122 a. *Diphenyl-di-biphenylxylylenglykol* $C_6H_5C_6H_4COH(C_6H_5)_2C_6H_4COH \cdot C_6H_5C_6H_4C_6H_5$.
 C_6H_5MgBr , Ä, p-Phenylendibiphenyldiketon.¹

123. *ω.ω'-Dioxy-ω.ω'-tetrakisdiphenyl-p-p-ditolyl* $(C_6H_5C_6H_4)_2COH \cdot C_6H_4C_6H_4C(C_6H_4C_6H_5)_2OH$.

5 g Diphenyldicarbonsäure-4.4'-Dimethylester + 30 g Joddiphenyl, 10 g stark akt. Mg-Pulver, 100 ccm Ä, 100 ccm Bzl 4 Stn. kochen.²

124. *1.12-Dioxyperylen*.

1. 2.2'-Dioxy-1.1'-dinaphthyl $\frac{1}{2}$ St. mit Na_2CO_3 , $AlCl_3$ 150—170°.³

2. 2.2'-Dimethoxy-1.1'-dinaphthyl, $AlCl_3$ erhitzen.⁴

XXXI. Verbindungen mit drei Hydroxylgruppen.

Alkohole.

Methode von GRIGNARD.

α.α-Diphenylglycerin: Glycerinsäuremethylester, C_6H_5MgBr , Ä (29).

α.α-Dibenzylglycerin: Glycerinsäuremethylester, $BenzylMgCl$, Ä (30).

α.γ.δ-Trioxy-β.β-dimethyl-δ.δ-diphenylbutan: α-Oxy-β.β-dimethylbutyrolacton, C_6H_5MgCl , Ä (32).

β.γ-2-Trioxy-β-methyl-δ.ζ-diphenylhexan: α-Oxy-β.δ-diphenyl-γ-valerolacton, CH_3MgJ , Ä (33).

Andere Synthesen.

β-Benzylglycerin: Phenylessigester, Chlormethylaether, $Mg^5 HgCl_2$, Ä (12).

Phenolalkohole.

Methode von GRIGNARD.

Methylphenyl(2.5-dioxyphenyl)carbinol, *2.5-Dimethylaether*: 2.5-Dimethoxybenzophenon, CH_3MgJ , Ä (27).

Aethylphenyl(2.5-dioxyphenyl)carbinol, *2.5-Dimethylaether*: 2.5-Dimethoxybenzophenon, C_2H_5MgBr , Ä (28).

β.δ-Dioxy-β-methyl-δ-phenyl-δ-(4-oxyphenyl)butan, *4-Methylaether*: β-Oxy-β-phenyl-β-(1-Methoxyphenyl)propionsäure, CH_3MgJ , Ä (31).

2.5-Dioxytritanol: 2.5-Dioxybenzoesäureester, C_2H_5MgBr , Ä. *2.5-Dimethylaether*: 2.5-Dimethoxybenzophenon, C_6H_5MgBr , Ä (37).

2.2'-Dioxytritanol, *2.2'-Dimethylaether*: Benzoesäuremethylester, $AnisylMgJ$, Ä (38).

2.4'-Dioxytritanol: 2.4'-Dioxybenzophenon, C_6H_5MgBr , Ä (39).

2.4-Dioxytritanol: 2.4-Dioxybenzophenon, C_6H_5MgBr , Ä. *2.4-Dimethylaether*: 2.4-Dimethoxybenzophenon, C_6H_5MgBr , Ä oder Benzophenon, 2.4-Dimethoxyphenylmagnesiumbromid, Ä (40).

3.4-Dioxytritanol, *3.4-Dimethylaether*: 3.4-Dimethoxybenzophenon, C_6H_5MgBr , Ä (41).

3.5-Dioxytritano, *3.5-Dimethylaether*: 3.5-Dimethoxybenzoesäuremethylester, C_6H_5MgBr , Ä (42).

¹ SCHLENK, BRAUNS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 4061 (1913).

² SCHLENK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1481 (1913). — SCHLENK, BRAUNS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 720 (1915).

³ E. P. 191363 (1923).

⁴ E. P. 165770 (1921).

⁵ Halogenierte Aether mit Halogen in Nachbarstellung zum Sauerstoff geben keine Magnesylverbindungen. GIBSON, JOHNSON: Journ. chem. Soc. London **1930**, 2525.

- 3.3'-Dioxytritanol*: 3.4'-Dioxybenzophenon, C_6H_5MgBr , Ä, *Anisol* (43).
4.4'-Dioxytritanol (Benzaurin), *4.4'-Dimethylaether*: 4-Methoxybenzophenon, 4-MethoxyphenylMgJ, Ä (44).
Bis-(4-oxyphenyl)benzylcarbinol, *4-Methylaether*: 4.4'-Dimethoxybenzophenon, BenzylMgCl, Ä (46).
Phenyl(2.5-dioxyphenyl)benzylcarbinol, *2.5-Dimethylaether*: 2.5-Dimethoxybenzophenon, BenzylMgCl, Ä (48).
(2.5-Dioxyphenyl)dibenzylcarbinol, *2.5-Dimethylaether*: (2.5-Dimethoxyphenyl)benzylketon, BenzylMgCl, Ä (49).
2.3.1'-Trioxy-1-aethylbenzol, *2.3-Dimethylaether*: Dimethoxybenzaldehyd, CH_3MgJ , Ä (3).
2.3.1'-Trioxy-1-propylbenzol, *3-Methylaether*: 2-Oxy-3-methoxybenzaldehyd, C_2H_5MgJ , Ä (6).
3.4.1'-Trioxy-1-propylbenzol, *3.4-Dimethylaether*: 3.4-Dimethoxybenzaldehyd, C_2H_5MgBr , Ä (7).
4.1¹.1²-Trioxy-1-isopropylbenzol, *4-Methylaether*: Oxymethyl(4-methoxyphenyl)keton, CH_3MgJ , Ä (8).
2.5.1'-Trioxysisopropylbenzol, *2.5-Dimethylaether*: 2.5-Dimethoxyacetophenon, CH_3MgJ , Ä (9).
3.4.1'-Trioxysisopropylbenzol, *3-Methylaether*: Vanillinsäureester, CH_3MgJ , Ä (10).
Sym. Dioxybenzpinakon, *Dimethylaether*: p-Anisil, C_6H_5MgBr , Ä (50 a).
p-Oxyphenyl-1-diphenyl-1.2-aethandiol-1.2, *Methylaether*: Benzoin, Anisyl-MgBr, Ä (44 a).
1-p-Anisyl-2.2-diphenylaethandiol-1.2: p-Anisylglykolsäureester, C_6H_5MgBr , Ä (44 b).
 α,γ -Dioxy- α,γ,γ -triphenyl- α -(4-oxyphenyl)propan, *4-Methylaether*: β -Oxy- β -phenyl- β -(4-methoxyphenyl)propionsäureester, C_6H_5MgBr , Ä (54).
Dianisylstyrylcarbinol: p,p'-Dimethoxybenzophenon, Styryl- β -MgBr, Ä.¹

Aus Phenolen (Oxyaldehyden) und Aldehyden mit verdünnter
Lauge.

- 3.4-Dioxybenzylalkohol*: Guajacol, NaOH, Formalin (2).
2.1'.3'-Trioxymesitylen: p-Kresol, NaOH, Formalin (11).
5.2'.4'-Trioxy-1.2.3.4-tetramethylbenzol: 5-Oxy-1.3-dimethylbenzol, NaOH, Formalin (13).
5.6.1'-Trioxy-1-methyl-3-allylbenzol, *5-Methylaether*: Eugenol, NaOH, Formalin (22).
2.4-Dioxybenzhydrol: Resorcin, NaOH, Benzaldehyd (25).
2.1¹.1³-Trioxy-1-(1².1²-dimethopropyl)benzol, *2-Methylaether*: Isobutyraldehyd, 2-Methoxybenzaldehyd, KOH (14).
3.1.1³-Trioxy-1-(1².1²-dimethopropyl)benzol, *3-Aethylaether*: Isobutyraldehyd, 3-Aethoxybenzaldehyd, KOH (15).
4.1¹.1³-Trioxy-1-(1².1²-dimethopropyl)benzol, *4-Aethylaether*: Isobutyraldehyd, 4-Aethoxybenzaldehyd, KOH (16).

Mit Benzophenonchlorid oder Benzophenon.

- 2.4-Dioxytritanol*, *2-Methylaether*: Benzophenonchlorid, Resorcinmonomethylaether. *2.4-Dimethylaether*: Benzophenon, 2.4-DimethoxyphenylMgJ, Ä (40).

¹ ZIEGLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 3008 (1921). A: 40%.

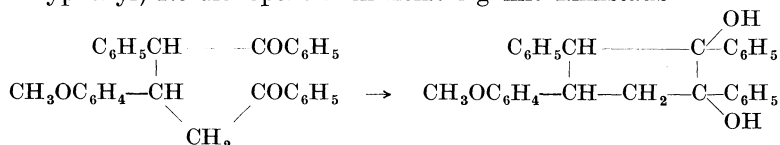
3.4-Dioxytritanol: Benzophenonchlorid, Brenzcatechin, H_2SO_4 . *3-Methyl-aether*: Benzophenonchlorid, Guajacol (41).

Weitere Synthesen.

4.4'-Dioxytritanol: Benzotrichlorid, Phenol oder Benzoylameisensäure, Phenol, H_2SO_4 (44).

o-Kresolbenzein: Benzotrichlorid, o-Kresol (50).

2-(p-Methoxyphenyl)-3.4.5-triphenyl-4.5-dioxycyclopentan: 1.2.5-Triphenyl-3-(p-methoxyphenyl)-1.5-dioxopentan in heiß. Eg mit Zinkstaub¹



Nitroderivate.

2.5.1'-Trioxy-1-ethylbenzol, *1²-Nitroderivat*: 2.5-Dioxybenzaldehyd, Nitromethan, alk. KOH (4).

3.4.1'-Trioxy-1-methylbenzol, *1²-Nitro-3-methylaether*: 3-Methoxy-4-benzoyl-oxybenzaldehyd, Nitromethan, alk. Na-Methylat (5).

Phenole.

Durch Ringschluß.

Phloroglucin: Aceton, Malonylchlorid, $CaCO_3$. β . δ -Dioxocapronsäurechlorid, Wasser, $CaCO_3$ (1).

2.4.6-Triaethylphloroglucin: Butyrylchlorid, $AlCl_3$ (17).

Nach der Methode von GRIGNARD.

3.4.5-Trioxy-1-isopropenylbenzol, *Trimethylaether*: 3.4.5-Trimethoxybenzoesäuremethylester, CH_3MgJ , Å (21).

γ -(3.4.5-Trioxyphenyl-) γ -heptylen, *Trimethylaether*: 3.4.5-Trimethoxybenzoesäuremethylester, $PropylMgJ$, Å (23).

β . δ -Dimethyl- ϵ -(3.4.5-trioxyphenyl-) δ -nonylen: 3.4.5-Trimethoxybenzoesäuremethylester, $IsoamylMgJ$, Å (24).

Weitere Synthesen.

5-Propenyloxyhydrochinon, *Trimethylaether (Asaron)*: Asarylaldehyd, Propionsäureanhydrid, Na-Propionat (18).

Leukoaurin, *Trimethylaether*: Anisaldehyd, Anisol, Eg- H_2SO_4 (36).

Isoleukorosolsäure: α . β -Dichlordiaethylaether, Phenol (47).

5-Allylpyrogallol, *3.5-Dimethylaether*: 3.5-Dimethoxy-2-allyloxybenzol 220° (20).

2.5.4'-Trioxyditan, *4'-Methylaether*: Anisaldehyd, Cyclohexandion-1.4, HCl (26).

3-Oxy-2.6-bis-(4-oxybenzyl-)p-xylol, *3.5-Dibromderivat*: p-Xylenol, 3.5-Dibrom-4-oxybenzylbromid (51).

Sym. Tri-p-anisylbenzol: Anisol, Acetanhydrid, H_2SO_4 .²

¹ DILTHEY, TRÖSKEN, PLUM, SCHOMMER: Journ. prakt. Chem. (2), 141, 331 (1934).

² SCHNEIDER, SEEBACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 2299 (1921). A: 50%.

Nitroderivate.

2.3'.4'-Trioxystilben, 5-Brom-2'-nitrotrimethylaether: 2-Nitro-3.4-Dimethoxybenzaldehyd, 5-brom-2-methoxyphenylessigsäures Na, Acetanhydrid (34).

3.4.4'-Trioxystilben, 2-Nitrotrimethylaether: 2-Nitro-3.4-dimethoxybenzaldehyd, 4-methoxyphenylessigsäures Na, Acetanhydrid (35).

5-Vinylpyrogallol, ω-Nitro-3.5-dimethylaether: 4-Oxy-3.5-dimethoxybenzaldehyd, Nitromethan, Lauge. *ω-Nitrotrimethylaether*. 3.4.5-Trimethoxybenzaldehyd, Nitromethan, Lauge (19).

Beschreibung der Synthesen.

1. *Phloroglucin* $C_6H_3(OH)_3$.

1. Aceton, Malonylchlorid, $CaCO_3$ kochen. A: gering.¹

2. β . δ -Dioxocaprinsäurechlorid, Wasser, $CaCO_3$ kochen. A: quant.¹

2. *3.4-Dioxybenzylalkohol* $HOCH_2C_6H_3(OH)_2$.

Guajacol in etwas über 1 Mol verd. NaOH, 40proz. Formalin stehen, bis Form-aldehydgeruch verschwunden.²

3. *2.3.1'-Trioxy-1-ethylbenzol* $CH_3CHOHC_6H_3(OH)_2$.

2.3-Dimethylaether: 16,6 g 2.3-Dimethoxybenzaldehyd, 200 ccm Ä auf 7,2 g Mg, 42,6 g CH_3J , 250 g Ä E.K. A: 93%.³

4. *2.5.1'-Trioxy-1-ethylbenzol* $CH_3CHOHC_6H_3(OH)_2$.

*l*²-Nitroderivat: 2.5-Dioxybenzaldehyd, Nitromethan, alk. KOH.⁴

5. *3.4.1'-Trioxy-1-ethylbenzol* $CH_3CHOHC_6H_3(OH)_2$.

*l*²-Nitro-3-methylaether: 3-Methoxy-4-benzoyloxybenzaldehyd, Nitromethan, alk. Na-Methylat.⁵

6. *2.3.1'-Trioxy-1-propylbenzol* $CH_3CH_2CHOHC_6H_3(OH)_2$.

3-Methylaether: 2-Oxy-3-methoxybenzaldehyd + 3 Mol C_2H_5MgJ , Ä.⁶

7. *3.4.1'-Trioxy-1-propylbenzol* $C_2H_5CHOHC_6H_3(OH)_2$.

3.4-Dimethylaether: 33 g 3.4-Dimethoxybenzaldehyd, 125 ccm Ä auf C_2H_5MgBr , Ä bei mäßiger Wärme.⁷

8. *4.1'.l*²-*Trioxy-1-isopropylbenzol* $HOCH_2COH(CH_3)C_6H_4OH$.

4-Methylaether: Oxymethyl(4-methoxyphenyl)keton, 2 Mol CH_3MgJ , Ä.⁸

9. *2.5.1'-Trioxy-1-isopropylbenzol* $(CH_3)_2COHC_6H_3(OH)_2$.

2.5-Dimethylaether: 2.5-Dimethoxyacetophenon, CH_3MgJ , Ä. A: gut.⁹

10. *3.4.1'.l*²-*Trioxy-1-isopropylbenzol* $(CH_3)_2COHC_6H_3(OH)_2$.

3-Methylaether: 125 g Vanillinsäureester kühlen, auf 270 g CH_3J , Mg, Ä i. d. K., $\frac{1}{2}$ St. Wb.¹⁰

¹ KOMNENOS: Bull. Soc. chim. France (4), **23**, 452 (1918).

² MANASSE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 2411 (1894).

³ PAULY, BUTLAR: Liebigs Ann. **383**, 284 (1911).

⁴ REMFRY: Journ. chem. Soc. London **99**, 287 (1911).

⁵ D. R. P. 247817 (1910).

⁶ DOUETTEAU: Bull. Soc. chim. France (4), **11**, 655 (1912).

⁷ BÉHAL, TIFFENEAU: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 309 (1908).

⁸ TIFFENEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 1182 (1910).

⁹ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3996 (1904).

¹⁰ BÉHAL, TIFFENEAU: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 733 (1908).

11. *2.1'.3'-Trioxymesitylen* $\text{HOC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})_2$.
100 g p-Kresol, 50 g NaOH, 200 ccm Wasser + 215 ccm 35proz. Formalin 8 T
20°. A: 91%.¹
12. β -Benzylglycerin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$.
1³.1²-Diaethylaether: Phenyllessigester, Chlormethylaethylaether, Mg, etwas MgCl_2 ,
Ä.²
13. *5.2'.4'-Trioxy-1.2.3.4-tetramethylbenzol* $\text{HOC}_6\text{H}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{OH})_2$.
5-Oxy-1.3-dimethylbenzol, 40proz. Formalin, 5proz. NaOH.¹
14. *2.1¹.1³-Trioxy-1-(1².1²-dimethopropyl)benzol* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CHOHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$.
2-Methylaether: 14,4 g Isobutyraldehyd auf 15 g 2-Methoxybenzaldehyd + ber. M.
6,5proz. KOH. 18 Stn. stehen. A: gut.³
15. *3.1.1³-Trioxy-1-(1².1²-dimethopropyl)benzol* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CHOHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$.
3-Aethylaether: 3-Aethoxybenzaldehyd, 2 Mol Isobutyraldehyd + ber. M. 6proz.
alk. KOH 1 T stehen.⁴
16. *4.1¹.1³-Trioxy-1-(1².1²-dimethopropyl)benzol* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CHOHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$.
4-Aethylaether: p-Aethoxybenzaldehyd, 2 Mol Isobutyraldehyd, ber. M. 6proz.
alk. KOH 12 Stn. stehen.⁵
17. *2.4.6-Triaethylphloroglucin* $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_6(\text{OH})_3$.
43 g Butyrylchlorid, 20 g AlCl_3 3 Stn. 60°. ⁶
18. *5-Propenyloxyhydrochinon* $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$.
Trimethylaether (Asaron): 2 g Asarylaldehyd, 3 g Propionsäureanhydrid, 1 g Na-
Propionat Rohr 7 Stn. 150°. A: 60%.⁷
19. *5-Vinylpyrogallol* $\text{CH}_2:\text{CHC}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$.
 ω -Nitro-3.5-dimethylaether: 2 g 4-Oxy-3.5-dimethoxybenzaldehyd, 1 g Nitro-
methan + 2 g KOH, 5 ccm A, 2 ccm Wasser —5° $\frac{1}{4}$ St. stehen. A: 69%.⁸
 ω -Nitrotrimethylaether: 34,4 g 3.4.5-Trimethoxybenzaldehyd, 60 ccm 95proz. A,
Nitromethan + 15 g KOH, 30 ccm Methanol 15 ccm Wasser —5° $\frac{1}{4}$ St. 0°. A:
33,6 g.^{8, 9}
20. *5-Allylpyrogallol* $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$.
3.5-Dimethylaether: 1.5-Dimethoxy-2-allyloxybenzol auf 220°, bis Reaktion be-
ginnt.¹⁰
21. *3.4.5-Trioxy-1-isopropenylbenzol* $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$.
Trimethylaether: 20 g 3.4.5-Trimethoxybenzoesäuremethylester, 100 ccm Ä auf
38 g CH_3J , 6,3 g Mg, Ä mehrere Stunden stehen. A: 12 g.¹¹

¹ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 2532 (1907). — ULLMANN, BRITTNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 2540 (1909).

² SOMMELET: Bull. Soc. chim. France (4), **1**, 404 (1907).

³ HERZOG, KRUG: Monatsh. Chem. **21**, 1104 (1900).

⁴ SUBAK: Monatsh. Chem. **24**, 171 (1903).

⁵ HILDESHEIMER: Monatsh. Chem. **22**, 502 (1901).

⁶ COMBES: Bull. Soc. chim. France (3), **11**, 710 (1894).

⁷ GATTERMANN, EGGERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 290 (1899).

⁸ MAUTHNER: Journ. prakt. Chem. (2), **92**, 199 (1915).

⁹ SPÄTH: Monatsh. Chem. **40**, 144 (1919).

¹⁰ MAUTHNER: Liebigs Ann. **414**, 251 (1917).

¹¹ BOGERT, ISHAM: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 522 (1914).

22. *5.6.1'-Trioxy-1-methyl-3-allylbenzol* $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_2\text{OH})(\text{OH})_2$.
5-Methylaether: 16,4 g Eugenol, 21 g 20proz. NaOH, 20 ccm Wasser, 10 g Formalin
 1 St. 60°. A: 16,4 g.¹
23. *γ -(3.4.5-Trioxyphenyl) γ -heptylen* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$.
Trimethylaether: 20 g 3.4.5-Trimethoxybenzoesäuremethylester, Ä + 6,3 g Mg,
 40 g Propyljodid, Ä.²
24. *β . δ -Dimethyl- ϵ -(3.4.5-trioxyphenyl) δ -nonylen* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}:\text{C} \cdot$
 $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3]\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
Trimethylaether: 18 g 3.4.5-Trimethoxybenzoesäuremethylester + 6 g Mg, 47 g
 Isoamyljodid, Ä. A: 3,5 g.²
25. *2.4-Dioxybenzhydrol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.
 22 g Resorcin, 50 g NaOH, 500 g Wasser schütteln, + 21,2 g Benzaldehyd 1 T
 stehen.³
26. *2.5.4'-Trioxyditan* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.
4'-Methylaether: Anisaldehyd, Cyclohexandion-1.4, Ä + HCl.⁴
27. *Methylphenyl(2.5-dioxyphenyl)carbinol* $\text{CH}_3\text{COH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.
2.5-Dimethylaether: 2.5-Dimethoxybenzophenon, CH_3MgJ , Ä. A: 94%.⁵
28. *Aethylphenyl(2.5-dioxyphenyl)carbinol* $\text{C}_2\text{H}_5\text{COH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.
2.5-Dimethylaether: 24 g 2.5-Dimethoxybenzophenon, 100 ccm Ä auf 4 g Mg,
 20 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, 100 ccm Ä kurz aufkochen. A: 67%.^{5, 6}
29. *α . α -Diphenylglycerin* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COHCHOHCH}_2\text{OH}$.
 5 g Glycerinsäuremethylester, 5 g Mg, 32,1 g Brombenzol, 80 g Ä 1 St. kochen
 A: 60%.^{7, 8}
30. *α . α -Dibenzylglycerin* $(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{COHCHOHCH}_2\text{OH}$.
 5 g Glycerinsäuremethylester + 5 g Mg, 26,5 g Benzylchlorid, Ä + Bzl. A: 15%.⁸
31. *β . δ -Dioxy- β -methyl- δ -phenyl- δ -(4-oxyphenyl)butan* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OH} \cdot$
 $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
4-Methylaether: β -Oxy- β -phenyl- β -(4-methoxyphenyl)propionsäure, CH_3MgJ , Ä
 0°. ⁹
32. *α . γ . δ -Trioxy- β . β -dimethyl- δ . δ -diphenylbutan* $\text{HO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCHOHC}(\text{CH}_3)_2 \cdot$
 CH_2OH .
 α -Oxy- β . β -dimethylbutyrolacton, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹⁰
33. *β . γ -2-Trioxy- β -methyl- δ . ζ -diphenylhexan* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHOHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH} \cdot$
 $\text{OHC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$.
 2 g α -Oxy- β . δ -diphenyl- γ -valerolacton, 40 ccm Ä + 25 g Mg, 12 g CH_3J , 30 ccm
 Ä 4 Stn. kochen. A: 2,06 g.¹¹

¹ MANASSE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 3845 (1902).² Siehe Note 11 auf S. 717.³ POPE, HOWARD: Journ. chem. Soc. London **97**, 79 (1910).⁴ STOLLÉ, MÖRING: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3487 (1904).⁵ KAUFFMANN, GROMBACH: Liebigs Ann. **344**, 55 (1905).⁶ KAUFFMANN, GROMBACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 797 (1905).⁷ PAAL, ZAHN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 1820 (1907).⁸ PAAL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 1570 (1916).⁹ BERBERIANU: Bulet. Chim. pura aplicata, Bukarest **22**, 11 (1913).¹⁰ KOHN, NEUSTÄDTER: Monatsh. Chem. **39**, 298 (1918).¹¹ SPÄTH: Monatsh. Chem. **33**, 1048 (1912).

- 34. 2.3'.4'-Trioxystilben** $\text{HO}C_6H_4\text{CH}:\text{CH}C_6H_5(\text{OH})_2$.
5-Brom-2'-nitrotrimethylaether: 21 g 2-Nitro-3.4-dimethoxybenzaldehyd, 26,7 g 5-brom-2-methoxyphenyllessigsäures Na, 100 ccm Acetanhydrid, Rohr 24 Stn. 100—110°. A: 75%.¹
- 35. 3.4.4'-Trioxystilben** $\text{HO}C_6H_4\text{CH}:\text{CH}C_6H_3(\text{OH})_2$.
2-Nitrotrimethylaether: 2-Nitro-3.4-dimethoxybenzaldehyd, 4-methoxyphenyllessigsäures Na + (6fache Menge des Aldehyds) Acetanhydrid 24 Stn. Rohr 100°. ²
- 36. Leukoaurin** $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_3$.
Trimethylaether: 90 g Anisaldehyd, 150 g Anisol, 400 g Eg 0° allm. + 320 g H_2SO_4 . 8 T stehen. A: 147 g.³
- 37. 2.5-Dioxytritanol** $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COHC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.
 3 g 2.5-Dioxybenzoesäureester, 5 g Ä auf 2 g Mg, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, Ä 2 Stn. Wb. A: 60%.⁴
2.5-Dimethylaether: 30 g 2.5-Dimethoxybenzophenon, 120 ccm Ä allm. auf 5 g Mg, 30 g Brombenzol, 150 ccm Ä. A: 95%.⁵
- 38. 2.2'-Dioxytritanol** $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$.
2.2'-Dimethylaether: o-Jodanisol, Mg, Ä + Benzoesäuremethylester, Ä.⁶
- 39. 2.4'-Dioxytritanol** $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$.
 3 g 2.4'-Dioxybenzophenon, 15 g Ä auf 12 g Brombenzol, 1,2 g Mg, 36 g Ä $\frac{1}{2}$ St. Wb.⁶
- 40. 2.4-Dioxytritanol** $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COHC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.
 2.4-Dioxybenzophenon, Ä auf $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä 0°. ⁴
2-Methylaether: Benzophenonchlorid, Resorcinmonomethylaether.⁷
4-Methylaether: 2-Oxy-4-methoxybenzoesäureester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.⁷
2.4-Dimethylaether: 1. 30 g 2.4-Dimethoxybenzophenon auf 30 g Brombenzol, 4,8 g Mg, Ä kurz kochen. A: 90%.⁸
 2. Benzophenon, 2.4-DimethoxyphenylMgJ, Ä.⁹
- 41. 3.4-Dioxytritanol** $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COHC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.
 24 g Benzophenonchlorid, Brenzcatechin E.K. + 80 ccm H_2SO_4 . 1 St. Wb.¹⁰
3-Methylaether: 24 g Benzophenonchlorid, Bzl Wb; + 30 g Guajacol Wb. bis Ende der HCl-Entw.¹¹
3.4-Dimethylaether: 50 g 3.4-Dimethoxybenzophenon auf 10,5 g Mg, 69 g Brombenzol, Ä.¹⁰
- 42. 3.5-Dioxytritanol** $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COHC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.
3.5-Dimethylaether: 4 g 3.5-Dimethoxybenzoesäuremethylester auf 8 g Brombenzol, 1,9 g Mg, 10 g Ä.¹²

¹ KNORR, HÜRLEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 3501 (1909).² PSCHORR, SEYDEL, STÖNNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 4404 (1901).³ BAeyer, VILLIGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 1197 (1902).⁴ BAeyer: Liebigs Ann. **372**, 82 (1910).⁵ KAUFFMANN, GROMBACH: Liebigs Ann. **344**, 60 (1905).⁶ BAeyer: Liebigs Ann. **354**, 178, 181 (1907).⁷ GOMBERG, JOHNSON: Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 1686 (1917).⁸ KAUFFMANN, PANNWITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1210 (1910).⁹ KAUFFMANN, KIESER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 2335 (1912).¹⁰ SACHS, THONET: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3329 (1904).¹¹ GOMBERG, VAN STONE: Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 1593 (1916).¹² KAUFFMANN, KIESER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 3800 (1913).

43. *3,3'-Dioxytritanol* $C_6H_5COH(C_6H_4OH)_2$.
25 g Brombenzol, 2,5 g Mg, 75 g Ä. Ä abdest. + allm. 5 g 3,4'-Dioxybenzophenon in 100 g heißem Anisol 2 Stn. 150°.¹
44. *4,4'-Dioxytritanol (Benzaurin)* $C_6H_5COH(C_6H_4OH)_2$.
1. Benzotrichlorid, 2 Mol Phenol mehrere Stunden Wb. bis Ende der HCl-Entw.²
2. Benzoylameisensäure, Phenol, H_2SO_4 120°.³
4,4'-Dimethylaether: 4-Methoxybenzophenon, 4-MethoxyphenylMgJ, Ä.⁴
44 a. *p-Oxyphenyl-1-diphenyl-1,2-aethandiol-1,2*.
Methylaether: 75 g Bromanisol, 9,6 g Mg, Ä + allm. 21 g Benzoin 3 Stn. Wb. A: 72%.⁵
44 b. *p-Oxyphenyl-2,2-diphenylaethandiol-1,2*.
Methylaether: 157 g C_6H_5Br , 24 g Mg, Ä + 52,5 g p-Anisylglykolsäureester, Ä 2 Stn. Wb. A: 92%.⁵
46. *Bis-(4-oxyphenyl)benzylcarbinol* $C_6H_5CH_2COH(C_6H_4OH)_2$.
4-Methylaether: 24 g 4,4'-Dimethoxybenzophenon allm. auf 4,8 g Mg, 26 g Benzylchlorid, Ä 2 Stn. Wb. A: 92%.⁶
47. *Isoleukorosolsäure* $HOC_6H_4CH_2CH(C_6H_4OH)_2$.
 α,β -Dichlordiaethylaether, 3 Mol Phenol vorsichtig erwärmen.⁷
48. *Phenyl(2,5-dioxyphenyl)benzylcarbinol* $C_6H_5CH_2COH(C_6H_5)_2C_6H_3(OH)_2$.
2,5-Dimethylaether: 25 g 2,5-Dimethoxybenzophenon, 100 ccm Ä auf 5 g Mg, 25 g Benzylchlorid 150 ccm Ä. Kurz Wb. A: 85%.⁸
49. *(2,5-Dioxyphenyl)dibenzylcarbinol* $(C_6H_5CH_2)_2COHC_6H_3(OH)_2$.
2,5-Dimethylaether: (2,5-Dimethoxyphenyl)benzylketon, BenzylMgCl, Ä.⁸
50. *o-Kresolbenzein* $C_6H_5COH[C_6H_5(CH_3)OH]_2$.
50 g o-Kresol, 46 g Benzotrichlorid Wb. bis Ende der HCl-Entwicklung.⁹
- 50 a. *Sym. Dioxybenzpinakon* $HOC_6H_4C(C_6H_5)OHCOH(C_6H_5)_2C_6H_4OH$.
Dimethylaether: 95 g C_6H_5Br , 18 g Mg, Ä + allm. 27 g p-Anisil 5 Stn. Wb. A: 25 g.¹⁰
51. *3-Oxy-2,6-bis-(4-oxybenzyl)p-xylol* $HOC_6H(CH_3)_2(CH_2C_6H_4OH)_2$.
3,5-Dibromderivat: 5 g p-Xylenol, 14,2 g 3,5-Dibrom-4-oxybenzylbromid 8 Stn. 120°.¹¹
52. α,β,β -*Tris(4-oxyphenyl)propan* $CH_3C(C_6H_4OH)_2CH_2C_6H_4OH$.
5 g Chloraceton, 15,3 g Phenol, 10 ccm rauch. HCl Wb. bis zum Erstarren. A: 50%.¹²
54. α,γ -*Dioxy- α,γ,γ -triphenyl- α -(4-oxyphenyl)propan* $HOC_6H_4COH(C_6H_5) \cdot CH_2COH(C_6H_5)_2$.
4-Methylaether: β -Oxy- β -phenyl- β -(4-methoxyphenyl)propionsäureester, $C_6H_5 \cdot MgBr$, Ä. 0°.¹³

¹ Siehe Note 6 auf S. 719. ² DOEBNER: Liebigs Ann. **217**, 227 (1883).

³ HOMOLKA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 988 (1885).

⁴ KAUFFMANN, PANNWITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 771 (1912).

⁵ AUWERS, RIETZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 3306 (1905).

⁶ ORECHOW: Bull. Soc. chim. France (4), **25**, 178 (1919).

⁷ WISLICENUS, REINHARDT: Liebigs Ann. **243**, 153 (1888).

⁸ Siehe Note 5 auf S. 719. ⁹ DOEBNER, SCHROETER: Liebigs Ann. **257**, 68 (1890).

¹⁰ TIFFENEAU, ORECHOW: Bull. Soc. chim. France (4), **37**, 434 (1925).

¹¹ ORECHOW, TIFFENEAU: Bull. Soc. chim. France (4), **29**, 452 (1921).

¹² LIPPMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 2490 (1912).

¹³ BERBERIANU: Bulet. Chim. pura aplicata, Bukarest **22**, 11 (1913).

XXXII. Tetraoxyverbindungen.

Alkohole.

$\alpha.\beta.\gamma.\delta$ -Tetraoxy- $\alpha.\alpha.\delta.\delta$ -tetraphenylbutan: Dimethyltartrat, C_6H_5MgBr , Ä (45).

Benzoinpinakon: Benzil oder Benzoin el. red. (46).

$\alpha.\beta.\gamma.\delta$ -Tetraoxy- $\alpha.\beta.\gamma.\delta$ -tetracumylbutan: Cuminoin el. red. (47).

Phenolalkohole.

Methode von GRIGNARD.

3.4.5.1'-Tetraoxy-1-ethylbenzol, 3.4.5-Trimethyläther: 3.4.5-Trimethoxybenzaldehyd, CH_3MgJ , Ä (1).

3.4.5.1'-Tetraoxy-1-propylbenzol, 3.4.5-Trimethyläther: 3.4.5-Trimethoxybenzaldehyd, C_2H_5MgJ , Ä (2).

2.4.5.1'-Tetraoxy-1-butylbenzol, 2.4.5-Trimethyläther: Asarylaldehyd, PropylMgJ, Ä (3).

Diaethyl(3.4.5-trioxyphenyl)carbinol: 3.4.5-Trimethoxybenzoesäuremethylester, C_2H_5MgBr , Ä (4).

$\alpha.\delta$ -Dioxy- $\alpha.\delta$ -bis-(4-oxyphenyl)butin, 4.4'-Dimethyläther: Anisaldehyd, AcetylendiMgBr, Ä (26).

2.2'.2''- α -Tetraoxytritan, 2.2'.4''-Trimethyläther: 4-Methoxybenzoesäuremethylester, o-AnisylMgJ, Ä (32). Analog

3.3'.3''- α -Tetraoxytritan (33).

2.2'.4''- α -Tetraoxytritan, 2.2'.4''-Trimethyläther: 2.3.4-Trimethoxybenzophenon, C_6H_5MgBr , Ä (33).

2.4.2'- α -Tetraoxytritan: 2.4.2'-Trimethyläther, 2.4-Dimethoxybenzophenon, 2-MethoxyphenylMgBr, Ä (35).

2.4.4'- α -Tetraoxytritan, 4'-Methyläther: 4-Anisoylresorcin, C_6H_5MgBr , Ä (36).

3.4.5- α -Tetraoxytritan, 3.4.5-Trimethyläther: Trimethylgallussäuremethylester, C_6H_5MgBr , Ä (37).

α -Phenyl- $\alpha.\alpha'$ -bis-(4-oxyphenyl)ethylenglykol, 4-Methyläther: 4.4'-Dimethoxybenzoin, C_6H_5MgBr , Ä (38).

γ -Phenyl- $\alpha.\beta$ -bis-(4-oxyphenyl)propylenglykol, 4.4'-Dimethyläther: 4.4'-Dimethoxybenzoin, BenzylMgCl, Ä (40).

(3.4.5-Trioxyphenyl)dibenzylcarbinol, 3.4.5-Trimethyläther: Trimethyläthergallussäuremethylester, BenzylMgCl, Ä (41).

5.6-Dioxy-2-(α -oxybenzyl)triphenylcarbinol, 5.6-Dimethyläther: Opiansäure, Anisol, C_6H_5MgBr , Ä (50).

Weitere Synthesen.

$\alpha.\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha.\alpha'$ -bis-(4-oxyphenyl)ethylenglykol: p-Oxyacetophenon, Al-Amalgam (20).

$\alpha.\alpha'$ -Bis-(2-oxyethylphenyl)ethylenglykol: Phthalid, Säure, Na-Amalgam (21).

Bis-(4-oxy-2.6-dimethyl-3-oxyethylphenyl)methan: 5-Oxy-1.3-dimethylbenzol, Formalin, NaOH (22).

$\alpha.\alpha'$ -Diphenyl- $\alpha.\alpha'$ -bis-(4-oxyphenyl)ethylenglykol, 4.4'-Dimethyläther: 4-Methoxybenzophenon, Al-Amalgam (49).

2.4.4'- α -Tetraoxydiphenylmethan: Anisaldehyd, Resorcin, NaOH (11).

4.4'. $\alpha.\alpha'$ -Tetraoxydibenzyl, 4.4'-Dimethyläther: Anisaldehyd, Na-Amalgam oder el. red. oder mit A belichten (14).

Phenole.

Durch Kalischmelze.

Dihydrochinon: Hydrochinon, NaOH schmelzen (5).*2.6.2'.6'-Tetraoxydiphenyl*: Resorcin, NaOH schmelzen (6).

Methode von ULLMANN.

3.4.3'.4'-Tetraoxydiphenyl, Tetramethylaether: Jodveratrol, Cu 260° (7).*Dihydrochinon, Tetramethylaether*: Jodhydrochinondimethylaether, Cu 260° (5).

Aus Schwefelverbindungen mit Kupfer, Natrium oder Zink.

2.4.2'.4'-Tetraoxydibenzyl: 2.4-Dioxydithiobenzoessäure mit Na-Amalgam oder Zink in Lauge (12).*3.4.3'.4'-Tetraoxydibenzyl*: Divanillyldisulfid, Cu (13).*Tetrakis(4-oxy-3-methylphenyl)aethylen, Tetramethylaether*: $\text{CS}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{OCH}_3]_2$, Kupfer 210° (53).*Tetrakis(4-oxyphenyl)aethylen*: $\text{CS}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$, Cu 200° (51).

Aus Phenolen mit Formalin.

Methylendiresorcin: Resorcin, Formalin, H_2SO_4 . *Tetramethylaether* analog (8).*Methylendibrenzcatechin*: Brenzcatechin, Formalin mit HCl oder H_2SO_4 (10).*Methylendihydrochinon*: Hydrochinon, Formalin, HCl (9).*Methylendiorescin*: Orcin, Formalin, H_2SO_4 (18).*Methylendikresorcin*: Kresorcin, Formalin, H_2SO_4 (19).*Methylen-bis(4.5.6-trimethylresorcin)*: 4.6-Dioxy-1.2.3-trimethylbenzol, Formalin, H_2SO_4 (23).

Aus Phenolen mit Chloral oder Dichloracetal.

Aethylidendiresorcin, $\beta.\beta.\beta$ -Trichlor-3.3'-dinitrotetramethylaether: 2-Nitroresorcindimethylaether, Chloralhydrat, H_2SO_4 (15).*Aethylendihydrochinon, $\beta.\beta.\beta$ -Trichlortetramethylaether*: Hydrochinondimethylaether, Chloral, Eg- H_2SO_4 (16).*Aethylendibrenzcatechin, $\beta.\beta$ -Dichlortetramethylaether*: Veratrol, Dichloracetal, H_2SO_4 . *$\beta.\beta.\beta$ -Trichlortetramethylaether*: Veratrol, Chloralhydrat, Eg- H_2SO_4 (17). *$\alpha.\alpha$ -Bis-(dioxyphenyl)aethylen*: *$\beta.\beta$ -Dichlorderivat*, Resorcin, Chloral, AlCl_3 (24).

Aus Phenolen durch Oxydation.

Tetraoxydipropenyldiphenyl, Dimethylaether: Isoeugenol, FeCl_3 (27).*Tetraoxydiallyldiphenyl, Dimethylaether*: Eugenol, FeCl_3 (28).

Weitere Synthesen.

Resorcylhydrochinon: Resorcin, Benzochinon im Vak. dest. (5a).*Benzaldiresorcin, 3-Nitroderivat*: Resorcin, m-Nitrobenzaldehyd, 150°. *4-Nitroderivat*: Resorcin, p-Nitrobenzaldehyd, H_2SO_4 oder mit Eg-HCl (30).*Benzaldihydrochinon*: Hydrochinon, Benzaldehyd, HCl. *2-(3-, 4-)Nitroderivat*: Hydrochinon, o-(m-, p-)Nitrobenzaldehyd, H_2SO_4 (29).

Aethyl-bis-(2.5-dioxyphenyl)carbinol, *Tetramethylaether*: 2.5.2'.5'-Tetramethoxybenzophenon, C_2H_5MgBr , Ä (59).

2.5.2'.5'-Tetraoxytritanol, *2.5.2'.5'-Tetramethylaether*: HydrochinondimethylaetherMgJ, Ä, Dimethoxybenzophenon (62).

2.4.2'.4'-Tetraoxytritanol, *2.4.2'.4'-Tetramethylaether*: 2.4-Dimethoxybenzophenon, ResorcyldimethylaetherMgJ, Ä (64).

Methyl-bis-(3.4-dioxyphenyl)carbinol, *3.4-Dimethylaether*: 3.4.3'.4'-Tetramethoxybenzophenon, CH_3MgJ , Ä (58).

Tri-p-anisylglykol: Anisoin, AnisylMgBr, Ä.¹

Weitere Synthesen.

2.4.2'.4'-Tetraoxybenzhydrol: Resorcin, Ameisensäure, HCl (56).

4.3'.4'.5'- α -Pentaoxy-3-aethyliditan, *4.3'.4'.5'-Tetramethylaether*: 4.3'.4'.5'-Tetramethyl-3-aethylbenzophenon, Zinkstaub, Alkali (60).

3.4.3'.4'-Tetraoxytritanol, *3.4-Dimethylaether*: 3.4-Dimethoxybenzophenonchlorid, Brenzcatechin, $AlCl_3$ (63).

Phenole.

3.4.2'.4'.6'-Pentaoxy- α - γ -diphenylpropan, *Pentamethylaether*: Veratrumaldehyd, Trimethoxyacetophenon, KOH (64a).

XXXIV. Hexaoxyverbindungen.

Alkohole.

Methode von GRIGNARD.²

ω . ω -Diphenylsorbit: Gluconsäureacetolacton, C_6H_5MgBr , Ä (73).

ω . ω -Diphenyldulcit: Tetraacetylgalaktonsäurelacton, C_6H_5MgBr , Ä (74).

ω . ω -Dibenzylsorbit: Tetraacetylgluconsäurelacton, BenzylMgCl, Ä (75).

Phenolalkohole.

α . α -Bis-(3.4-dioxyphenyl)aethylenglykol, *3.3'-Dimethylaether*: Vanillin mit Na-Amalgam oder el. red. (70).

α . α . α' . α' -Tetrakis(4-oxyphenyl)aethylenglykol, *4.4'.4'.4'''-Tetramethylaether*: Diaethyloxalat, 4-MethoxyphenylMgBr, Ä (85).

α . α' -Diphenyl- α . α' -bis-(2.5-dioxyphenyl)aethylenglykol, *Tetramethylaether*: 2.5-Dimethoxybenzophenon, Eg, Zn (86).

Phenole.

Aus Phenolen mit Formalin.

Methylendiphloroglucin: Phloroglucin, Formalin mit HCl oder H_2SO_4 . *2.2'-Dimethylaether*: Phloroglucinmonomethylaether, Formalin (67).

Methylendipyrogallol: Pyrogallol, Formalin HCl (68).

Methylen-bis-oxyhydrochinon: Oxyhydrochinon, Formalin, H_2SO_4 (69).

Methylen-bis-methylphloroglucin: Methylphloroglucin, Formalin, H_2SO_4 (71).

Methylen-bis-dimethylphloroglucin: Dimethylphloroglucin, Formalin, HCl (72).

Nach GRIGNARD.

2.4.6.2'.4'. α -Hexaoxytritan, *Pentamethylaether*: ResorcyldimethylaetherMgJ, Ä, Trimethoxybenzophenon (79).

¹ ORECHOW, TIFFENEAU: Bull. Soc. chim. France (4), 29, 455 (1921). A: 65%.

² Siehe Note 1 auf S. 723.

Phenole.

2.4.5.2'.4'.5'-Hexaoxydiphenyl, Hexamethylaether: 5-Bromoxyhydrochinon-trimethylaether, Cu 250°. Oxyhydrochinoncarbonsäure, KOH, Dimethylsulfat. Oxyhydrochinon, NaOH, Dimethylsulfat bei Luftzutritt. *Hexaoethylaether*: Oxyhydrochinontriacetat, KOH, C₂H₅J, Luft (65).

γ.δ-Bis-(2.4.5-trioxyphenyl)-β-hexylen, Hexamethylaether: Asarylaldehyd, C₂H₅MgJ, Ä (76).

β.η-Dimethyl-δ.ε-bis-(2.4.5-trioxyphenyl)-γ-octylen, Hexamethylaether: Asarylaldehyd, IsobutylMgJ, Ä (77).

2.4.5.2'.4'.5'-Hexaoxytritan, Hexamethylaether: Benzaldehyd, Oxyhydrochinon-trimethylaether, Eg-HCl (78).

2.4.6.2'.4'.6'-Hexaoxytritan, Hexamethylaether: Benzaldehyd, Phloroglucin-trimethylaether, HCl. *3''-Nitroderivat*: Phloroglucin, m-Nitrobenzaldehyd 200° (80).

α.α.β-Tris-(2.4-dioxyphenyl)aethan: Hydrochinon, Dichloräther, Essigester. Mit Eg-Zinkstaub (81).

α.β.β-Tris-(2.4-dioxyphenyl)propan: Resorcin, Chloraceton, HCl (82).

Naphthalinderivate.

Hexaoxy(dihydro)dinaphthyl: 1.3.5-Trioxynaphthalin, Wasser, Tierkohle kochen (83).

1.2.3.8-Tetraoxy-1.2-bis-(4-oxyphenyl)acenaphthen, 3.8.4.4'-Tetramethylaether: 2.7-Dimethoxy-1.8-dianisoylnaphthalin, Zinkstaub, KOH (84).

XXXV. Heptaoxyverbindungen.

Phenolalkohole.

2.5.2'.5'.2''.α-Heptaoxytritan, Hexamethylaether: DimethoxyhydrochinonMgJ, Ä, *2.5.2'.5'-Tetramethoxybenzophenon* (89).

Phenole.

2.4.5.2'.4'.5'.2''-Heptaoxytritan, 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethylaether: Salicylaldehyd, Oxyhydrochinontrimethylaether, Eg-HCl (87).

2.4.5.2'.4'.5'.4''-Heptaoxytritan, 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethylaether: 2.4-Dimethoxybenzoesäuremethylester, ResorcyldimethylaetherMgJ, Ä (88).

XXXVI. Octaoxyverbindungen.

Phenolalkohole.

α.α'-Bis-(3.4.5.4'-trioxyphenyl)aethylenglykol, 3.4.5.3'.4'.5'-Hexamethylaether: Trimethoxygallussäureamid, Na-Amalgam (90).

α.β.γ.δ-Tetraoxy-α.β.γ.δ-tetrakis(4-oxyphenyl)butan, 4.4'.4''.4'''-Tetramethylaether: Anisoin el. red. (94).

Phenole.

2.4.5.2'.4'.5'.3''.4''-Octaoxytritan, 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethylaether: Protocatechualdehyd, Oxyhydrochinontrimethylaether, Eg-HCl (91).

2.4.6.2'.4'.6'.3''.4''-Octaoxytritan, Octamethylaether: 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxybenzhydrol, HCl oder Veratrumaldehyd, Phloroglucintrimethylaether, HCl¹ (92).

α.α.β.β-Tetrakis(3.4-dioxyphenyl)aethan, 3.4.3'.4'-Tetramethylaether: Veratrol, Glyoxal-Na-Bisulfit, H₂SO₄ (93).

¹ Vor Licht schützen.

XXXVII. Enneaoxyverbindungen.

2.4.5.2'.4'.5'.2''.4''.5''-Enneaoxytritan, Enneamethylaether: Asarylaldehyd, HCl oder Asarylaldehyd, Oxyhydrochinontrimethylaether, Eg-HCl (95).

Beschreibung der Synthesen.

1. 3.4.5.1'-Tetraoxy-1-aethylbenzol $C_6H_2(OH)_3CHOHCH_3$.
3.4.5-Trimethylaether: 10 g 3.4.5-Trimethoxybenzaldehyd, 50 ccm Bzl allm. auf 1,5 g Mg, 9 g CH_3J , 60 ccm Ä, $\frac{1}{2}$ St. Wb. A: 65%.¹
2. 3.4.5.1'-Tetraoxy-1-propylbenzol $C_6H_2(OH)_3CHOHCH_2CH_3$.
3.4.5-Trimethylaether: 10 g 3.4.5-Trimethoxybenzaldehyd, 50 ccm Bzl auf 1,5 g Mg, 10 g C_2H_5J , 70 ccm Ä 0°, $\frac{1}{2}$ St. Wb. A: 60%.¹
3. 2.4.5.1'-Tetraoxy-1-butylbenzol $CH_3CH_2CH_2CHOHC_6H_2(OH)_3$.
2.4.5-Trimethylaether: Asarylaldehyd, PropylMgJ, Ä.²
4. Diaethyl(3.4.5-trioxyphenyl)carbinol $C_6H_2(OH)_3COH(C_2H_5)_2$.
3.4.5-Trimethylaether: 20 g 3.4.5-Trimethoxybenzoesäuremethylester, 100 ccm Ä auf 6,3 g Mg, 29 g C_2H_5Br , Ä. 4 Stn. stehen. A: 6 g.³
5. Dihydrochinon $C_6H_3(OH)_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$.
Hydrochinon + NaOH schmelzen.⁴
Tetramethylaether: 12 g Jodhydrochinondimethylaether, 12 g Cu 215—260°. A: 93%.⁵
- 5a. Resorcyldihydrochinon $C_6H_3(OH)_2C_6H_3(OH)_2$.
22 g Resorcin, 21,6 g Benzochinon im Vak. bei 250° dest. A: 15,5 g.⁶
6. 2.6.2'.6'-Tetraoxydiphenyl $C_6H_3(OH)_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$.
Resorcin, üb. NaOH schmelzen.⁷
7. 3.4.3'.4'-Tetraoxydiphenyl $C_6H_3(OH)_2C_6H_3(OH)_2$.
3.4.3'.4'-Tetramethylaether: 10 g Jodveratrol, 10 g Cu-Pulver im CO_2 -Strom in $\frac{1}{2}$ St auf 250°, $\frac{1}{4}$ St. 260°. ⁸
8. Methylendiresorcin $(HO)_2C_6H_3CH_2C_6H_3(OH)_2$.
3,5 g 40proz. Formalin auf 10 g Resorcin, 65 g Wasser, 35 g H_2SO_4 , kühlen. 1 St. stehen. A: fast quant.⁹
Tetramethylaether: 1 g Resorcindimethylaether, 2 ccm 35proz. Formalin, 20 ccm A + 5 ccm 50proz. H_2SO_4 10 Stn. Wb.¹⁰
9. Methylendihydrochinon $(HO)_2C_6H_3CH_2C_6H_3(OH)_2$.
50 g Hydrochinon, 200 g Wasser, 34 g 40proz. Formalin, 50 ccm konz. HCl kochen.¹¹

¹ MAUTHNER: Journ. prakt. Chem. (2), **92**, 195 (1915).

² SZÉKI: Nat. Museumshefte Kolozsvar, **4**, Heft (1909).

³ BOGERT, ISHAM: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 524 (1914).

⁴ BARTH, SCHREDER: Monatsh. Chem. **5**, 590 (1884).

⁵ ULLMANN, LOEWENTHAL: Liebigs Ann. **332**, 69 (1904).

⁶ PUMMERER, HUPPMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1446 (1927).

⁷ BENEDIKT, JULIUS: Monatsh. Chem. **5**, 177 (1884).

⁸ SEER, KARL: Monatsh. Chem. **34**, 647 (1913).

⁹ MÖHLAU, KOCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 2887 (1894).

¹⁰ PFEIFFER, GRIMMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 917 (1917).

¹¹ SCHORIGIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **39**, 1105 (1907).

10. *Methylendibrenzcatechin* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.
5 g Brenzcatechin, 50 g Wasser, 1 g 40proz. Formalin + einige Tropfen HCl oder H_2SO_4 kochen.¹
11. *2.4.4'. α -Tetraoxydiphenylmethan* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHOHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.
13,6 g Anisaldehyd, 11 g Resorcin + 25 g NaOH, 250 g Wasser 4 Stn. Wb.²
12. *2.4.2'.4'-Tetraoxydibenzyl* $[-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2]_2$.
10 g 2.4-Dioxydithiobenzoessäure + Na-Am. in sehr verd. NaOH 10 Stn. stehen oder + Zn, 30—40 ccm konz. NaOH 4—5 Stn. Wb.³
13. *3.4.3'.4'-Tetraoxydibenzyl* $[-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2]_2$.
5 g Divanillyldisulfid, 10 g Cu-Pulver, Xylol kochen. A: 1 g.⁴
14. *4.4'. α . α' -Tetraoxydibenzyl* $[-\text{CHOHC}_6\text{H}_4\text{OH}]_2$.
4.4'-Dimethylaether: 1. Anisaldehyd, wenig Wasser, 3proz. Na-Amalg. 24 Stn. schütteln.⁵
2. 5 g Anisaldehyd, 38 ccm A, 5proz. KOH mit Wasser auf 75 ccm. El. red. 2—3 Stn. 1 Amp. Pt- oder Ni-Kath. A: 5 g.⁶
3. Anisaldehyd, A belichten.⁷
15. *Aethylidendiresorcin* $\text{CH}_3\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2]_2$.
 β . β . β -Trichlor-3.3'-dinitrotetramethylaether: 5 g 2-Nitroresorcindimethylaether, Chloralhydrat kühlen, schütteln + allm. 50 ccm H_2SO_4 bis Rotfärbung verschwindet. A: 50%.⁸
16. *Aethylidendihydrochinon* $\text{CH}_3\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2]_2$.
 β . β . β -Trichlortetramethylaether: 35 g Hydrochinondimethylaether, 21 g Chloral, 25 g Eg 0° + allm. 220 ccm H_2SO_4 stehen.⁹
17. *Aethylidendibrenzcatechin* $\text{CH}_3\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2]_2$.
 β . β -Dichlortetramethylaether: 300 g Dichloracetal, 450 g Veratrol 0° allm. in 2500 g H_2SO_4 1,645 einrühren, 2 T stehen.¹⁰
 β . β . β -Trichlortetramethylaether: 13,5 g Veratrol, 8,5 g Chloralhydrat, 10 g Eg, 60 ccm H_2SO_4 .¹¹
18. *Methylendiorcin* $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})_2]_2$.
5 g H_2SO_4 , 145 g Wasser E.K. + 10 g Orcin, 4 g 40proz. Formalin.¹²
19. *Methylendikresorcin* $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})_2]_2$.
Kresorcin, Formalin, H_2SO_4 . A: fast quant.¹³
20. *α . α' -Dimethyl- α . α' -bis-(4-oxyphehyl)aethylenglykol* $[-\text{COH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}]_2$.
20 g p-Oxyacetophenon, viel wäss. Methanol, Al-Amalg. A: 7,5 g.¹⁴

¹ SILBERMANN, OZOROVITZ: Bulet. Chim. pura applicata, Bukarest 17, 41 (1908). — NIERENSTEIN, WEBSTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 81 (1908).

² POPE, HOWARD: Journ. chem. Soc. London 97, 973 (1910).

³ SCHALL: Journ. prakt. Chem. (2), 54, 416 (1896).

⁴ MANCHOT, ZAHN: Liebigs Ann. 345, 328 (1906).

⁵ ROSSEL: Liebigs Ann. 151, 37 (1869).

⁶ TAFEL, SCHEPES: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 2151 (1911).

⁷ CIAMICIAN, SILBER: Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (5), 10 I, 100 (1901).

⁸ KAUFFMANN, FRANCK: Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 4004 (1907).

⁹ KAUFFMANN, BURR: Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 2359 (1907).

¹⁰ FRITSCH: Liebigs Ann. 329, 43 (1903).

¹¹ FEUERSTEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 415 (1901).

¹² MÖHLAU, KOCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 27, 2890 (1894).

¹³ LUTHER: Arch. Pharmaz. 244, 562 (1906).

¹⁴ TUTIN, CATON, HANN: Journ. chem. Soc. London 95, 2122 (1909).

21. α,α' -Bis-(2-oxymethylphenyl)äthylenglykol $[-\text{CHOHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}]_2$.
Phthalid in saurer Lösung + Na-Amalg.¹

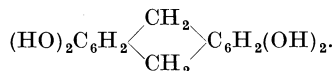
22. Bis-(4-oxo-2,6-dimethyl-3-oxymethylphenyl)methan $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{OH})\text{OH}]_2$.

5-Oxy-1,3-dimethylbenzol, Formalin, wäss. NaOH.²

23. Methylen-bis(4,5,6-trimethylresorcin) $(\text{HO})_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{C}_6(\text{CH}_3)_3(\text{OH})_2$.
4,6-Dioxy-1,2,3-trimethylbenzol, Formalin, 10proz. H_2SO_4 .³

24. α,α -Bis-(dioxypheyl)äthylen $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(:\text{CH}_2)\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.
 β,β -Dichlorderivat: 25 g Resorcin, 200 g CS_2 , 40 g Chloral, 15 g AlCl_3 .⁴

25. 2,3,6,7-Tetraoxy-9,10-dihydroanthracen



Veratrol, Formalin, 70proz. H_2SO_4 Wb. oder 3,4,3',4'-Tetramethoxydiphenylmethan, Formalin, H_2SO_4 .⁵

26. α,δ -Dioxy- α,δ -bis-(4-oxypheyl)butin $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CHOHC}:\text{CCHOHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.
4,4'-Dimethyläther: Anisaldehyd, AcetylendiMgBr, Ä.⁶

27. Tetraoxydipropenyldiphenyl $[-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}:\text{CHCH}_3)(\text{OH})_2]_2$.
Dimethyläther: 20 ccm Isoeugenol, 180 ccm 95proz. A, 40 ccm FeCl_3 1,26, 120 ccm Wasser 24 Stn. stehen. A: fast 5 g.⁷

28. Tetraoxydiallyldiphenyl $[-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2)(\text{OH})_2]_2$.
Dimethyläther: 5 g Eugenol, 10 l Wasser, 20 ccm 26proz. FeCl_3 12 Stn. stehen. A: gut.⁸

29. Benzaldihydrochinon $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2]_2$.
50 g Hydrochinon, 200 ccm A, 24 g Benzaldehyd, 50 ccm konz. HCl im CO_2 -Strom 5 Stn. Wb. A: 50 g.⁹
2-Nitroderivat: 4,4 g Hydrochinon, 3 g o-Nitrobenzaldehyd zusammenschmelzen + $\frac{1}{2}$ ccm H_2SO_4 , 10 H_2O . Analog 3- und 4-Nitroderivat.¹⁰

30. Benzaldiresorcin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2]_2$.
3-Nitroderivat: 11 g Resorcin, 7,5 g m-Nitrobenzaldehyd 150°, rühren.¹¹
4-Nitroderivat: 1. 7 g Resorcin, 4 g p-Nitrobenzaldehyd zusammenschmelzen + H_2SO_4 , 10 H_2O .¹⁰
2. p-Nitrobenzaldehyd, Resorcin, Eg + konz. HCl i. d. K.¹²

31. 3,4,3',4'-Tetraoxytritan $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2]_2$.
3,3'-Dimethyläther: 5 g Guajacol, 2,2 g Benzaldehyd, 10 g Eg E.K. + 60 ccm H_2SO_4 , 10 g Eg. A:30%.¹³

¹ HESSERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 1448 (1877).

² AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 2536 (1907).

³ Siehe Note 13 auf S. 727.

⁴ FRANKFORTER, KRITSCHESKY: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 1521 (1914).

⁵ ROBINSON: Journ. chem. Soc. London **107**, 274 (1915).

⁶ DUPONT: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 715 (1914).

⁷ COUSIN, HÉRISSEY: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 1070 (1908).

⁸ COUSIN, HÉRISSEY: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 1068 (1908).

⁹ SCHORIGIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **39**, 1099 (1907).

¹⁰ SIBONI: Gazz. chim. Ital. **21 II**, 341 (1891). — BERTONI, ZENONI: Gazz. chim. Ital. **21 II**, 331, 335 (1891). ¹¹ VARDA, ZENONI: Gazz. chim. Ital. **21 I**, 180 (1891).

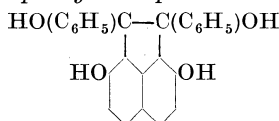
¹² DANKWORTH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4168 (1909).

¹³ MANCHOT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 950 (1910).

32. 2.2'.2''. α -Tetraoxytritan $(\text{HO}\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{COH}$.
2.2'.2''-Trimethylaether: 5,82 g Mg, 65 g o-Jodanisol, 250 ccm Ä + 15,6 g o-Methoxybenzoesäuremethylester mehrere Stunden kochen. A: 65%.¹
33. 2.2'.4''. α -Tetraoxytritan $(\text{HO}\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{COH}$.
2.2'.4''-Trimethylaether: o-Jodanisol, Mg, Ä + p-Methoxybenzoesäuremethylester.¹
Analog 3.3'.3''- α -Tetraoxytritan-3.3'.3''-trimethylaether mit m-Jodanisol, m-Methoxybenzoesäureester.¹
34. 2.3.4. α -Tetraoxytritan $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COHC}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$.
2.3.4-Trimethylaether: 4 g 2.3.4-Trimethoxybenzophenon 200 ccm Ä auf 3,5 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, 0,6 g Mg, 10 ccm Ä.²
Analog 2.4.6. α -Tetraoxytritantrimethylaether mit 2.4.6-Trimethoxybenzophenon.²
35. 2.4.2'. α -Tetraoxytritan $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OHC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.
2.4.2'-Trimethylaether: 2.4-Dimethoxybenzophenon, 2-MethoxyphenylMgBr, Ä.³
36. 2.4.4'. α -Tetraoxytritan $\text{HO}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OHC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.
4'-Methylaether: 4-Anisoylresorcin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.⁴
37. 3.4.5. α -Tetraoxytritan $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COHC}_6\text{H}_4(\text{OH})_3$.
3.4.5-Trimethylaether: Trimethylaethergallussäuremethylester, PhenylMgBr, Ä.⁵
38. α -Phenyl- α . α' -bis-(4-oxyphenyl)aethylenglykol $\text{HO}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.
4-Methylaether: 27 g 4.4'-Dimethoxybenzoin auf 7,2 g Mg, 47 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, Ä. 3 Stn. Wb. A: 80%.⁶
39. Benzaldiorcin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})_2]_2$.
3-Nitroderivat: 7,5 g Orcin, 4,5 g m-Nitrobenzaldehyd + 1 ccm H_2SO_4 , 2 H_2O .⁷
40. γ -Phenyl- α - β -bis-(4-oxyphenyl)propylenglykol $\text{HO}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{OH}\cdot\text{CHOHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.
4.4'-Dimethylaether: 27 g 4.4'-Dimethoxybenzoin allm. auf 7,2 g Mg, 38 g Benzylchlorid, Ä. 3 Stn. Wb. A: 71%.⁸
41. (3.4.5-Trioxyphenyl)dibenzylcarbinol $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{COHC}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$.
3.4.5-Trimethylaether: 6,5 g Mg, 35 g Benzylchlorid, Ä auf 20 g Trimethylaethergallussäuremethylester. A: 22 g.⁵
- 41 a. 2.7.2'.7''-Tetraoxydinaphthyl-1.1'.
2.7-Dioxynaphthalin, Wasser 50° + ber. Menge FeCl_3 . Stehen bis die Lösung gelb, + konz. HCl 24 Stn. stehen. A: gut.⁹
42. 2.7.2'.7''-Tetraoxy(dinaphthyl-1-methan) $(\text{HO})_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH})_2$.
4,2 g 2.7-Dioxynaphthalin, HCl (1:5), 1 g 40proz. Formalin.¹⁰

¹ BAEYER, VILLIGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 3025 (1902).² KAUFFMANN, KIESER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 3800 (1913).³ KAUFFMANN, PANNWITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 773 (1912).⁴ BAEYER: Liebigs Ann. **372**, 90 (1910).⁵ BOGERT, ISHAM: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 520 (1914).⁶ ORECHOW: Bull. Soc. chim. France (4), **25**, 117 (1919).⁷ BERTONI: Gazz. chim. Ital. **21 I**, 169 (1891).⁸ ORECHOW: Bull. Soc. chim. France (4), **25**, 176 (1919).⁹ BRASS, PATZELT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1341 (1937).¹⁰ WOLFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 85 (1893).

43. 1.3.5.8-Tetraoxy-1.2-diphenylacenaphthen



3.8-Dimethylaether: 2 g 2.7-Dimethoxy-1.8-dibenzoylnaphthalin, Zinkstaub, 1 $\frac{1}{2}$ Stn. kochen mit 10 g KOH, 10 ccm Wasser, 90 ccm A. A: fast quant.¹

44. $\alpha.\alpha.\beta.\beta$ -Tetrakis(4-oxyphenyl)aethan [$-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$]₂.

4.4'-Dioxybenzophenon, Wasser, Na-Am., dann + Zinkstaub mehrere Tage stehen.²

45. $\alpha.\beta.\gamma.\delta$ -Tetraoxy- $\alpha.\alpha.\delta.\delta$ -tetraphenylbutan [$-\text{CHOHCOH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$]₂.

20 g Dimethyltartrat, 150 ccm Ä 0° auf 25 g Mg, 160 g C₆H₅Br, Jod, 350 g Ä. 8 Stn. Wb.³

46. Benzoinpinakon [$-\text{COH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CHOHC}_6\text{H}_5$]₂.

Benzil oder Benzoin in alk. NaOH el. red.⁴

47. $\alpha.\beta.\gamma.\delta$ -Tetraoxy- $\alpha.\beta.\gamma.\delta$ -tetracumylbutan [(CH₃)₂CHC₆H₄CHOHCOH·C₆H₄CH(CH₃)₂]₂.

Cuminoin el. red. A: gering.⁵

48. 3.4.3'.4'-Tetraoxytetraphenylmethan (C₆H₅)₂C[C₆H₃(OH)₂]₂.

3.3'-Dimethylaether: 12 g Diphenyldichlormethan, 15 g Guajacol 1 Woche 60—65°. A: gering.⁶

49. $\alpha.\alpha'$ -Diphenyl- $\alpha.\alpha'$ -bis-(4-oxyphenyl)aethylenglykol HOC₆H₄C(C₆H₅)OHC·(C₆H₅)OHC₆H₄OH.

4.4'-Dimethylaether: 4-Methoxybenzophenon, 80proz. A + Al-Am. A: 30%.⁷

50. 5.6-Dioxy-2-[α -oxybenzyl]triphenylcarbinol (C₆H₅)₂COHC₆H₂(OH)₂CHOH·C₆H₅.

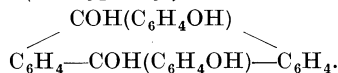
5.6-Dimethylaether: 10 g Opiansäure, Anisol auf 120 g C₆H₅MgBr, Ä, 2 Stn. 160°. A: 90%.⁸

51. Tetrakis(4-oxyphenyl)aethylen (HOC₆H₄)₂C:C(C₆H₄OH)₂.

Tetramethylaether: 1. 5 g 4.4'-Dimethoxydiphenyldichlormethan, 50 ccm Ä längere Zeit mit Hg schütteln. A: gut.⁹

2. 10 g CS(C₆H₄OCH₃)₂ + 40 g Cu-Pulver im CO₂-Strom $\frac{1}{2}$ St. 200—220°. A: quant.^{10, 11}

52. 9.10-Dioxy-9.10-bis-(2-oxyphenyl)dihydroanthracen



2.2'-Dimethylaether: Anthrachinon + [2-Methoxyphenyl]MgBr, Ä.¹²

¹ BESCHKE, BEITLER, STRUM: Liebigs Ann. **369**, 195 (1909).

² BAEYER, BURKHARDT: Liebigs Ann. **202**, 133 (1880).

³ FRANKLAND, TWISS: Journ. chem. Soc. London **85**, 1666 (1904).

⁴ KAUFFMANN: Ztschr. Elektrochem. **4**, 462 (1898).

⁵ LAW: Journ. chem. Soc. London **89**, 1518 (1906).

⁶ GOMBERG, VAN STONE: Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 1594 (1916).

⁷ COHEN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **38**, 126 (1919).

⁸ SIMONIS, REMMERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 209 (1915).

⁹ STAUDINGER, CLAR, CZAKO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1645 (1911).

¹⁰ GATTERMANN, HOSTMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2875 (1895).

¹¹ GATTERMANN, REICK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2874 (1895).

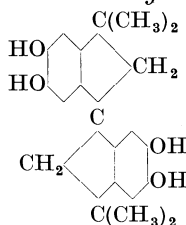
¹² HALLER, COMTESSE: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 1293 (1910).

53. *Tetrakis(4-oxy-3-methylphenyl)aethylen* $[\text{HO}C_6H_3(\text{CH}_3)]_2C:C[C_6H_3(\text{CH}_3)\cdot\text{OH}]_2$.

Tetramethylaether: $\text{CS}[C_6H_3(\text{CH}_3)\text{OCH}_3]_2 + 4 \text{ T. Cu-Pulver im CO}_2\text{-Strom } 1/2 \text{ St. } 210^\circ$. A: quant.¹

54. $\alpha.\alpha.\delta$ -*Tetrakis-(4-oxyphenyl)\beta*-butin $(\text{HO}C_6H_4)_2\text{CHC:CCH}(C_6H_4\text{OH})_2$.
Tetramethylaether: $\beta.\beta$ -Trichlor- $\alpha.\alpha$ -bis-(4-methoxyphenyl)aethan in heiß. alk. HCl an Pb-Kath. el. red.²

54 a. *5.6.5'.6'-Tetraoxy-3.3.3'.3'-tetramethyl-bis-1.1-spirohydrinden-1*.



264 g Brenzcatechin, 285 ccm Aceton, 600 ccm Eg, 480 ccm konz. HCl 48 Stn. Wb. A: 240 g.³

55. *2.4.5.4'-Tetraoxybenzhydrol* $\text{HO}C_6H_4\text{CHOHC}_6H_2(\text{OH})_3$.
Tetramethylaether: 3,5 g Asarylaldehyd, 20 ccm Bzl auf 0,6 g Mg, 6 g Jodanisol, 15 ccm Ä, kühlen.⁴

56. *2.4.2'.4'-Tetraoxybenzhydrol* $[(\text{HO})_2C_6H_3]_2\text{CHOH}$.
Resorcin, Ameisensäure, HCl.⁵

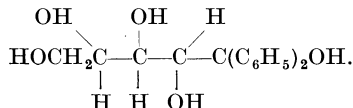
57. *2.6.2'.6'-Tetraoxybenzhydrol* $[(\text{HO})_2C_6H_3]_2\text{CHOH}$.
Tetramethylaether: 25 g Jodresorcindimethylaether, 15 g Ä, 15 g Anisol, 4 g Mg + 3,5 g Ameisensäureester, 5 g Anisol 5 Min. Wb.; + 2 g Ameisensäureester, 5 g Anisol 5 Min. Wb. A: 10 g.⁶

58. *Methyl-bis-(3.4-dioxyphenyl)carbinol* $[(\text{HO})_2C_6H_3]_2\text{COHCH}_3$.
3.4-Dimethylaether: 3.4.3'.4'-Tetramethoxybenzophenon, CH_3MgJ , Ä.⁷

59. *Aethyl-bis-(2.5-dioxyphenyl)carbinol* $[(\text{HO})_2C_6H_3]_2\text{COHC}_2H_5$.
Tetramethylaether: 2.5.2'.5'-Tetramethoxybenzophenon, C_2H_5MgBr , Ä. A: 88%.⁸

60. *4.3'.4'.5'-\alpha*-Pentaoxy-3-aethyldiphenylmethan $\text{C}_2H_5C_6H_3\text{OHCHOHC}_6H_2\cdot(\text{OH})_3$.
4.3'.4'.5'-Tetramethylaether: 4.3'.4'.5'-Tetramethyl-3-aethylbenzophenon + Zinkstaub, Alkali.⁹

61. $\omega.\omega$ -*Diphenylarabit*



¹ Siehe Note 11 auf S. 730.

² BRAND, MATSUI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2949 (1913).

³ BAKER: Journ. chem. Soc. London **1934**, 1678.

⁴ SZÉKI: Nat. Museumshefte, **4**, H. 1 (1909).

⁵ CROSS, BEVAN: Journ. chem. Soc. London **99**, 1455 (1911).

⁶ BAEYER: Liebigs Ann. **372**, 129 (1910).

⁷ VANZETTI: Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (5), **24 II**, 468 (1915).

⁸ KAUFFMANN, GROMBACH: Liebigs Ann. **344**, 76 (1905).

⁹ KOSTANECKI, LAMPE, MARSCHALK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3665 (1907).

6,5 g Triacetyl-arabonsäurelacton, 20 g Bzl allm. auf 4,8 g Mg, 31,4 g C_6H_5Br , 80 g Ä. 2 Stn. Wb. 12 Stn. stehen. A: 16%.¹

62. *2.5.2'.5'-Tetraoxytritanol* $C_6H_5COH[C_6H_3(OH)_2]_2$.

2.5.2'.5'-Tetramethylaether: 1. 5 g Jodhydrochinondimethylaether, 1 g akt. Mg, 100 ccm Ä + 5 g 2.5-Dimethoxybenzophenon, 100 ccm Ä. A: 65%.²

2. 20 g Hydrochinondimethylaether, 15 g Benzotrichlorid, 75 g CS_2 , 20 g $AlCl_3$ kurz Wb.³

63. *3.4.3'.4'-Tetraoxytritanol* $C_6H_5COH[C_6H_3(OH)_2]_2$.

3.4-Dimethylaether: 3.4-Dimethoxybenzophenonchlorid, CS_2 , Brenzcatechin, Ä, $AlCl_3$ 12 Stn. stehen, aufkochen.⁴

64. *2.4.2'.4'-Tetraoxytritanol* $C_6H_5COH[C_6H_3(OH)_2]_2$.

2.4.2'.4'-Tetramethylaether: 9,2 g 2.4-Dimethoxybenzophenon, 200 ccm Ä auf 16 g Jodresorcindimethylaether, 1,1 g akt. Mg, 25 g Ä. $\frac{1}{4}$ St. kochen. A: 4,5 g.⁵

64 a. *3.4.2'.4'.6'-Pentaoxy- α,γ -diphenylpropan* $(HO)C_6H_3CH_2CH_2CH_2C_6H_2(OH)_3$.

3 g Veratrumaldehyd, 3,8 g Trimethoxyacetophenon + allm. 10 g 50proz. alk. KOH 48 Stn. stehen.⁶

65. *2.4.5.2'.4'.5'-Hexaoxydiphenyl* $(HO)_3C_6H_2C_6H_2(OH)_3$.

Hexamethylaether: 1. 5-Bromoxyhydrochinontrimethylaether + 1 T. Cu 250°, langsam auf 270°, $\frac{1}{4}$ St. 270°. ⁷

2. Oxyhydrochinoncarbonsäure-5 + Dimethylsulfat, KOH Wasser 100°. ⁸

3. Oxyhydrochinon-Na, Methanol, 6 Mol Dimethylsulfat, üb. 5proz. NaOH bei Luftzutritt andauernd kochen. A: gering. ⁹

Hexaaethylaether: Oxyhydrochinontriacetat, wäss.-alk. KOH, C_2H_5J an der Luft. ¹⁰

67. *Methylendiphloroglucin* $CH_2[C_6H_2(OH)_3]_2$.

2 Mol Phloroglucin, Wasser (oder Methanol), Formalin + 15% HCl oder H_2SO_4 . ¹¹

2.2'-Dimethylaether: Phloroglucinmonomethylaether, Formalin (2:1) $\frac{3}{4}$ Stn. stehen. ¹¹

68. *Methylendipyrogallol* $CH_2[C_6H_2(OH)_3]_2$.

50 g Pyrogallol, 250 g Wasser, 15 g 40proz. Formalin rühren, + 125 ccm konz. HCl 3 Stn. stehen. A: 16%. ¹²

69. *Methylen-bis-oxyhydrochinon* $CH_2[C_6H_2(OH)_3]_2$.

4,8 g Oxyhydrochinon + 12 g H_2SO_4 , 20 ccm Wasser 0° + 2 g 40proz. Formalin, 10 ccm Wasser einige Minuten stehen. ¹³

¹ PAAL, KINSCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 3549 (1911).

² KAUFFMANN, FRITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 4424 (1908).

³ BAEYER: Liebigs Ann. **372**, 136 (1910).

⁴ SACHS, THONET: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3331 (1904).

⁵ KAUFFMANN, KIESER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 2335 (1912).

⁶ NIERENSTEIN: Journ. chem. Soc. London **117**, 976 (1920).

⁷ FABINYI, SZÉKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 2682 (1910).

⁸ BARGELLINI, MARTEGIANI: Gazz. chim. Ital. **42 II**, 353 (1912).

⁹ SCHÜLER: Arch. Pharmaz. **245**, 263 (1907).

¹⁰ BREZINA: Monatsh. Chem. **22**, 592 (1901).

¹¹ BOEHM: Liebigs Ann. **329**, 270 (1903). — COUNCLER: Chem.-Ztg. **20**, 599 (1896).

¹² KAHL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 144 (1898).

¹³ LIEBERMANN, LINDENBAUM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1176 (1904).

70. α,α -Bis-(3,4-dioxyphenyl)äthylenglykol $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHOHCHOHC}_6\text{H}_3\cdot(\text{OH})_2$.

3,3'-Dimethyläther: 1. Vanillin + Na-Am. in Wasser oder sehr verd. A 8—10 T stehen.¹

2. Vanillin, wäss. A bei möglichst tiefer Temp., Luftabschluß, el. red. A: 45%.²

71. Methylen-bis-methylphloroglucin $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)(\text{OH})_3]_2$.

2 Mol Methylphloroglucin + 30 T. 15proz. H_2SO_4 + Formalin 1 Min. stehen.³

72. Methylen-bis-dimethylphloroglucin $\text{CH}_2[\text{C}_6(\text{CH}_3)_2(\text{OH})_3]_2$.

5 g Dimethylphloroglucin, 80 ccm Wasser + 1,6 ccm 40proz. Formalin + 8 ccm HCl einige Minuten stehen. A: 6 g.⁴

73. ω,ω -Diphenylsorbit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COH}[\text{CHOH}]_4\text{CH}_2\text{OH}$.

Gluconsäureacetolacton, 20 ccm Bzl auf 13 Mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.⁵

74. ω,ω -Diphenyldulcit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COH}[\text{CHOH}]_4\text{CH}_2\text{OH}$.

10 g Tetraacetylgalactonsäurelacton, 40 ccm Bzl auf 14 Mol PhenylMgBr, 99 ccm Ä. Wb. A: 3,7 g.⁶

75. ω,ω -Dibenzylsorbit $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{COH}[\text{CHOH}]_4\text{CH}_2\text{OH}$.

5,5 g Tetraacetylgluconsäurelacton + 4,9 g Mg, 30 g Benzylchlorid, Ä.⁷

76. γ,δ -Bis-(2,4,5-trioxyphenyl) β -hexylen $\text{CH}_3\text{CH}:\text{C}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3]\text{CH}\cdot[\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3]\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Hexamethyläther: 3,5 g Asarylaldehyd, Ä, Bzl auf 0,6 g Mg, 4 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Ä kühlen.⁸

77. β,η -Dimethyl- δ,ε -bis-(2,4,5-trioxyphenyl) γ -octylen $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}:\text{C}\cdot[\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3]\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3]\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Hexamethyläther: Asarylaldehyd, IsobutylMgJ, Ä.⁹

78. 2,4,5,2'.4'.5'-Hexaoxytritan $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3]_2$.

Hexamethyläther: 1 g Benzaldehyd, 3,3 g Oxyhydrochinontrimethyläther, 5 ccm Eg, 5 ccm HCl 1,19 $\frac{1}{2}$ St. schütteln, 24 Stn. stehen. A: 2 g.¹⁰

79. 2,4,6,2'.4'. α -Hexaoxytritan $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OHC}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$.

Pentamethyläther: 3 g Jodresorcindimethyläther, 0,3 g akt. Mg, 5 ccm Ä + 1,2 g Trimethoxybenzophenon, 100 ccm Ä.¹¹

80. 2,4,6,2'.4'.6'-Hexaoxytritan $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3]_2$.

Hexamethyläther: Benzaldehyd, Phloroglucintrimethyläther, A, wenig HCl kochen. A: sehr gut.¹²

3''-Nitroderivat: Phloroglucin (wasserfrei), m-Nitrobenzaldehyd 200—230°.¹³

¹ TIEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 8, 1125 (1875).

² LAW: Journ. chem. Soc. London 89, 1515 (1906).

³ BOEHM: Liebigs Ann. 329, 279 (1903).

⁴ BOEHM: Liebigs Ann. 318, 306 (1903).

⁵ PAAL, HÖRNSTEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 1363, 2825 (1906).

⁶ PAAL, WEIDENKOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 2830 (1906).

⁷ PAAL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 49, 1588 (1916).

⁸ FABINYI, SZÉKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 1220 (1906).

⁹ SZÉKI: Nat. Museumshefte 4, H. 1 (1909).

¹⁰ SZÉKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 1476 (1911).

¹¹ KAUFFMANN, KIESER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 3801 (1913).

¹² KOSTANECKI, LAMPE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 4019 (1906).

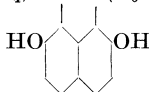
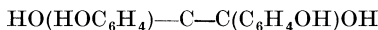
¹³ BERTONI: Gazz. chim. Ital. 21 I, 173 (1891).

81. $\alpha.\alpha.\beta$ -*Tris(2.5-dioxyphenyl)aethan* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2]_2$.
33 g Hydrochinon, 14 g Dichloraether, 88 g Essigester bis zum starken Schäumen erhitzen, + Eg, etwas Zinkstaub kochen. A: 33 g.¹

82. $\alpha.\beta$ -*Tris(2.4-dioxyphenyl)propan* $[(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.
Resorcin + konz. HCl oder HCl, Eg 0° + Chloraceton.²

83. *Hexaoxy(dihydro)dinaphthyl* $(\text{HO})_3\text{C}_{10}\text{H}_6\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH})_3$.
1.3.6-Trioxynaphthalin, Wasser + Tierkohle (wiederholt neue Kohle) kochen.³

84. *1.2.3.8-Tetraoxy-1.2-bis-(4-oxyphenyl)acenaphthen*



3.8.4.4'-Tetramethylaether: 2 g 2.7-Dimethoxy-1.8-dianisoylnaphthalin, Zinkstaub, 10 g KOH, 10 ccm Wasser, 90 ccm A 1 $\frac{1}{2}$ Stn. kochen. A: fast quant.⁴

85. $\alpha.\alpha.\alpha'.$ -*Tetrakis(4-oxyphenyl)aethylenglykol* $(\text{HOC}_6\text{H}_4)_2\text{COHCOH}.$
 $(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$.

4.4'.4''.4'''-Tetramethylaether: 4 Mol 4 MethoxyphenylMgBr, Ä, Diaethylalat.⁵

86. $\alpha.\alpha'$ -*Diphenyl- $\alpha.\alpha'$ -bis-(2.5-dioxyphenyl)aethylenglykol* $[(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3].$
 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COHCOH}(\text{C}_6\text{H}_5)[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2]$.

2.5.2'.5'-Tetramethylaether: 10 g 2.5-Dimethoxybenzophenon, 60 ccm Eg 3 Stn. kochen + allm. 30 g Zinkstaub. A: 76%.⁶

87. *2.4.5.2'.4'.5'.2''-Heptaoxytritan* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3]_2$.

2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethylaether: 1,2 g Salicylaldehyd, 3,3 g Oxyhydrochinontrimethylaether, konz. HCl, Eg.⁷

88. *2.4.5.2'.4'.5'.4''-Heptaoxytritan* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3]_2$.

2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethylaether: 11 g 2.4-Dimethoxybenzoesäuremethylester, 30 ccm Ä auf 4,0 g akt. Mg, 40 g Jodresorcindimethylaether, 80 g Ä. A: 40%.⁸

89. *2.5.2'.5'.2''. α -Heptaoxytritan* $[(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3]_3\text{COH}$.

Hexamethylaether: 2 g Joddimethoxyhydrochinon, 0,3 g akt. Mg, 33 ccm Ä + 2 g 2.5.2'.5'-Tetramethoxybenzophenon, Ä kurz kochen. A: 76%.⁹

90. $\alpha.\alpha'$ -*Bis-(3.4.5-trioxyphenyl)aethylenglykol* $[\text{—CHOHC}_6\text{H}_2(\text{OH})_3]_2$.

3.4.5.3'.4'.5'-Hexamethylaether: Trimethoxygallussäureamid, Na-Am.¹⁰

91. *2.4.5.2'.4'.5'.3''.4''-Octaoxytritan* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3]_2$.

2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethylaether: 1,3 g Protocatechualdehyd, 3,3 g Oxyhydrochinontrimethylaether, 5 ccm Eg, HCl 1,19 24 Stn. stehen. A: gut.¹¹

¹ WISLICENUS, SIEGFRIED: Liebigs Ann. **243**, 185 (1888).

² LIPPMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 2490 (1912).

³ MEYER, HARTMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 3953 (1905).

⁴ BESCHKE: Liebigs Ann. **369**, 196 (1909).

⁵ BOUVET: Bull. Soc. chim. France (4), **17**, 209 (1915).

⁶ KAUFFMANN, GROMBACH: Liebigs Ann. **344**, 54 (1905).

⁷ Siehe Note 10 auf S. 733.

⁸ KAUFFMANN, KIESER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 2336 (1912).

⁹ KAUFFMANN, FRITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 4426 (1908).

¹⁰ HEFFTER, CAPELLMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 3638 (1905).

¹¹ SZÉKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1479 (1911).

92. 2.4.6.2'.4'.6'.3''.4''-Octaoxytritan $[(HO)_3C_6H_4]_2CHC_6H_3(OH)_2$.

Octamethylaether: 1. 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxybenzhydrol, A, + einige Tropfen HCl kochen.¹

2. Veratrumaldehyd, 2 Mol Phloroglucintrimethylaether, A, HCl kochen. Vor Licht schützen.¹

93. $\alpha.\alpha.\beta.\beta$ -Tetrakis-(3.4-dioxyphenyl)aethan $[(HO)_2C_6H_3]_2CHCH \cdot [C_6H_3(OH)_2]_2$.

3.4.3'.4'-Tetramethylaether: 10 g Veratrol, 10 g Glyoxal-Na-Bisulfit, 34 g 70proz. H_2SO_4 schütteln, + allm. 10 g H_2SO_4 10 Min. Wb.²

94. $\alpha.\beta.\gamma.\delta$ -Tetraoxy- $\alpha.\beta.\gamma.\delta$ -tetrakis(4-oxyphenyl)butan $[-C(C_6H_4OH) \cdot OHCHOHC_6H_4OH]_2$.

4.4'.4''-Tetramethylaether: Anisoin in alk. alkal. Lösung el. red. A: 40%.³

95. 2.4.5.2'.4'.5'.2''.4''-Enneaoxytritan $[(HO)_3C_6H_2]_3CH$.

Enneamethylaether: 1. 5 g Asarylaldehyd, 15 ccm 25proz. HCl 3 Stn. Wb. A: 3 g.⁴

2. 1,6 g Asarylaldehyd, 3,3 g Oxyhydrochinontrimethylaether, 5 ccm HCl 1,19, 5 ccm Eg 24 Stn. stehen. A: gut.⁵

¹ KOSTANECKI, LAMPE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 4020 (1906).

² ROBINSON: Journ. chem. Soc. London **107**, 273 (1915).

³ LAW: Journ. chem. Soc. London **89**, 1517 (1906).

⁴ FABINYI, SZÉKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 2676 (1910).

⁵ SZÉKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1479 (1911).

Drittes Kapitel.
Oxoverbindungen.

I. Cycloparaffinaldehyde.

Methode von GRIGNARD.

Hexahydrobenzaldehyd: CyclohexylMgCl, Ä, Diaethylformamid. Cyclohexyl-MgBr, Ä, Orthoameisensäureester. *Diaethylacetal*: CyclohexylMgCl, Ä, Orthoameisensäureester (3).

Hexahydro-m-toluyllaldehyd: 1-Methylcyclohexyl-3-MgBr, Ä, Orthoameisensäureester (5).

Hexahydro-p-toluyllaldehyd: 1-Methylcyclohexyl-4-MgBr, Ä, Orthoameisensäureester (6).

Aethylcyclohexylacetaldehyd: C₂H₅MgBr, Ä, Cyclohexylidenacetaldehyd (20).

1-Formylcyclohexen-3: 1-Cyclohexen-3-MgBr, Ä, Orthoameisensäureester (8).

Camphanaldehyd: PinenMgCl, Ä, Ameisensäuremethylanilid (16).

Durch Ringverengung.

Cyclopropylformaldehyd: Cyclobutanol, CrO₃, H₂SO₄ (1).

Cyclopentylformaldehyd: α-Jodcyclohexanol-1, wäss. AgNO₃. Oder Dehydratation von Cyclohexenol mit MgBr₂-Aetherat, mit ThO₂ oder Phthalsäureanhydrid bei 330° (2).

3-Methyl-1-formylcyclopentan: 4(3)-Jod-1-methylcyclohexanol-3(4) wäss. AgNO₃ (4).

1-Formylcyclopenten-1: Cyclohexen, Osmium, Sauerstoff (7).

Durch Ringschluß (Ringbildung).

1-Formylcyclopenten-1: Adipindialdehyd, Wasser 110°. Acrolein el. red. (7).

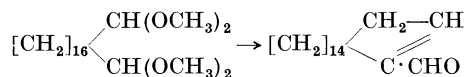
1-Formylcyclohexen-3: Butadien, Acrolein (8).

α und β-Cyclocitral: Citral, Anilin, H₂SO₄ (9).

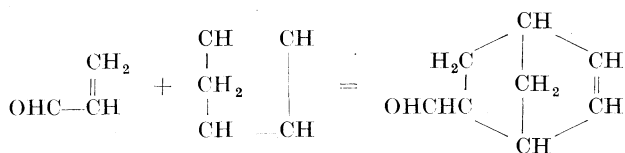
α-Cyclocitrylidenpropionaldehyd: α-Citrylidenpropionaldehyd, H₂SO₄ (17).

1.1.5-Trimethyl-2-formylcyclohexadien-2.4: Methylbutenal, NaNH₂ (19).

Cycloheptadecen-1-aldehyd-1: Octadecan-1.8-diacetal, Bzl, Benzolsulfosäure. Analog *Cyclopentadecen-1-aldehyd-1* (21).

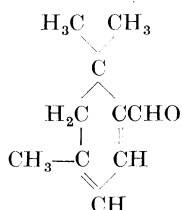


Endomethylen-2.5-tetrahydrobenzaldehyd: Acrolein, Cyclopentadien (10).



Dihydro-o-toluyaldehyd: Crotonaldehyd, Piperidin, Eg 15 Min. Wb.¹

2.2.4-Trimethylcyclohexadien-4.6-aldehyd:



2 Mol Methylbutenal, NaNH₂, Ä.²

2.5-Endoäthylen-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd: Δ^{1.3}-Dihydrobenzol, Acrolein (11).

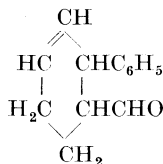
Methyl-6-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd: Butadien, Crotonaldehyd (12).

Dimethyl-3.6-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd: Isopren, Crotonaldehyd (13).

Dimethyl-3.4-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd: 2.3-Dimethylbutadien, Acrolein (14).

Endomethylen-2.5-methyl-6-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd: Cyclopentadien, Crotonaldehyd (15).

2-Phenyl-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd:



α-Phenylbutadien, Acrolein.³

Δ^{4a.5a}-Dodecahydrophenanthren-9-al: Di-Δ^{1.1}-cyclohexanyl, Acrolein 50–60°.⁴

Weitere Synthesen.

Hexahydrobenzaldehyd: Cyclohexan, CO, HCl, AlCl₃ unter Druck (3).⁵

α-Campholenaldehyd: Campher, Wasser, A im Sonnenlicht (18).

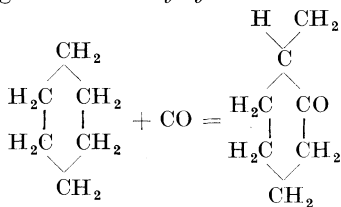
¹ FISCHER, HULTZSCH, FLAIG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 370 (1937).

² FISCHER, HULTZSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 1726 (1935).

³ LEHMANN, PAASCHE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 1146 (1935).

⁴ GRUBER, ADAMS: Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 2555 (1935).

⁵ Wahrscheinlicher liegt hier *1-Methylcyclohexanon-2* vor:

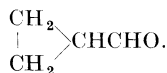


HOPFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 483 (1932).

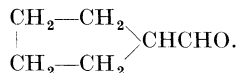
Meyer, Synthese I.

Beschreibung der Synthesen.

1. Cyclopropylformaldehyd

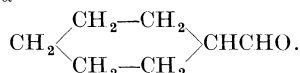
Cyclobutanol, CrO₃, H₂SO₄.¹

2. Cyclopentylformaldehyd

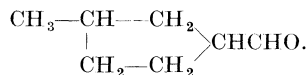


1. 2-Jodcyclohexanol-1(methylether) + konz. wäss. AgNO₃.²
2. 2 Mol MgBr₂ Aetherat auf Cyclohexenoxyd, Ä. Ä abdest. A: 34%. Oder mit ThO₂ oder Phthalsäureanhydrid bei 330°.³

3. Hexahydrobenzaldehyd

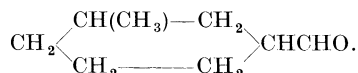
CyclohexylMgCl, Ä, Diaethylformamid, Wasser.⁴Diaethylacetal: CyclohexylMgCl, Ä + Orthoameisensäureester. A: sehr gut.^{5, 6}

4. 3-Methyl-1-formylcyclopentan

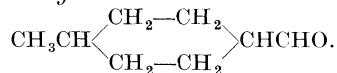


1. 4-Jod-1-methylcyclohexanol-3 oder 3-Jod-1-methylcyclohexanol-4 + konz. wäss. AgNO₃.²
2. CyclohexylMgBr, Ä + 1/2 Äquiv. Orthoameisensäureester. A: 73%.⁷
3. 800 g Cyclohexan, 500 g AlCl₃, 10 at HCl, 150 at CO aufpressen. 48 Stn. stehen. A: 50 g.⁸

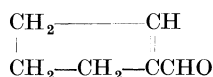
5. Hexahydro-m-tolylaldehyd

3-Brom-1-methylcyclohexan, Mg, Ä 0° + Orthoameisensäureester, Ä. Mit verd. HCl vers.⁹ A: 25%.

6. Hexahydro-p-tolylaldehyd

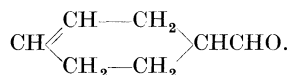
88 g 4-Brom-1-methylcyclohexan, 12 g Mg, 3 Vol. Ä, 75 g Toluol. Ä abdest. + 74 g Orthoameisensäureester. Vers. m. verd. HCl.¹⁰¹ DEMJANOW, DOJARENKO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 43 (1908).² TIFFENEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **159**, 772 (1914).³ BEDOS: Compt. rend. Acad. Sciences **188**, 962 (1929); **189**, 255 (1929).⁴ BOUVEAULT: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 1327 (1904).⁵ SABATIER, MAILHE: Bull. Soc. chim. France (3), **38**, 79 (1905).⁶ WOOD, COMLEY: Journ. Soc. chem. Ind. **42**, 429 (1923).⁷ WOOD, COMLEY: Journ. Soc. chem. Ind. **42**, 429 (1923).⁸ HOPFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2742 (1931).⁹ TSCHITSCHIBABIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 851 (1904).¹⁰ HARDING, HAWORTH, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **93**, 1974 (1908).

7. 1-Formylcyclopenten-1

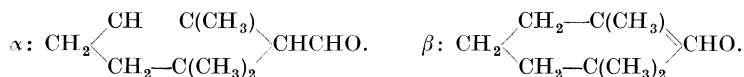


1. Cyclohexen, Aceton + koll. Os, Sauerstoff schütteln.¹
2. Adipindialdehyd, 6 T. Wasser 5 Stn. 110°.²
3. Acrolein el. red. A: 20%.³

8. 1-Formylcyclohexen-3

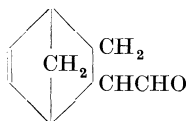


1. 8 g 3-Bromcyclohexen-1, 1,2 g Mg, 20 g Ä. Ä abdest. + 7 g Toluol, 6 g Ortho-ameisensäureester. Vers. m. HCl (1:4). A: 0,2 g.⁴
2. 4 g Butadien, 4 g Acrolein Rohr 1 St. 100°. A: gut.⁵

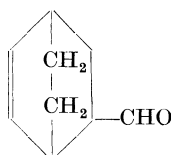
9. α - und β -Cyclocitral

45 g Citral, 54 g Anilin allm. in 400 g H₂SO₄ —15° einrühren. A: 15%.⁶

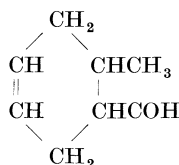
10. Endomethylen-2.5-tetrahydrobenzaldehyd



10 g Acrolein, 15 ccm Ä, 14 g Cyclopentadien mehrere Stunden stehen. A: 95%.⁵

11. 2.5-Endoäthylen- Δ^3 -tetrahydrobenzaldehyd

7 g $\Delta^{1.3}$ -Dihydrobenzol, 10 g Acrolein Rohr 3½ Stn. 100°. A: 3 g.⁷

12. Methyl-6- Δ^3 -tetrahydrobenzaldehyd

5 g Butadien, 13 g Crotonaldehyd Rohr 5 Stn. 150°.⁸

¹ WILLSTÄTER, SONNENFELD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 2814 (1914).

² WOHL, SCHWEITZER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 896 (1906).

³ READ, FREER: Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 1403 (1926).

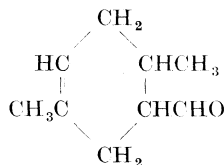
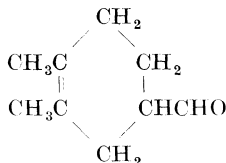
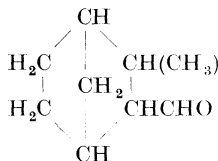
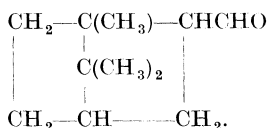
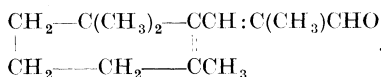
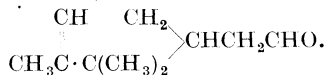
⁴ SOBECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1040 (1910).

⁵ DIELS, ALDER: Liebigs Ann. **460**, 117 (1928).

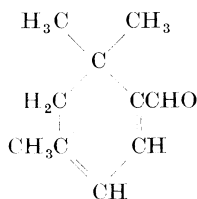
⁶ NEUBERG, KERP: Biochem. Ztschr. **92**, 120 (1918).

⁷ DIELS, ALDER: Liebigs Ann. **478**, 137 (1930).

⁸ DIELS, ALDER: Liebigs Ann. **470**, 81 (1929).

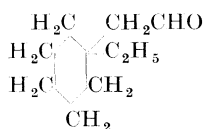
13. *Dimethyl-3.6-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd*8 g Isopren, 12 g Crotonaldehyd Rohr 5 Stn. 150°. ¹14. *Dimethyl-3.4-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd*2.3-Dimethylbutadien, Acrolein Rohr 3 Stn. 100°. A: gut. ²15. *Endomethylen-2.5-methyl-6-Δ³-tetrahydrobenzaldehyd*8 g Crotonaldehyd, 10 g Cyclopentadien 4 Stn. Rohr 100°. ²16. *Camphanaldehyd*100 g Pinen-HCl, 13 g Mg, 100 g Ä + 25 g Ameisensäuremethylanilid 5 Stn. kochen. Zers. mit HCl. A: 60 g Bisulfitverbindung. ²17. *α-Cyclocitrylidenpropionaldehyd*α-Citrylidenpropionaldehyd i. d. K. + 60proz. H₂SO₄ schütteln, einige Minuten 50—60°. ³18. *α-Campholenaldehyd*125 g Campher, 460 g Wasser, 625 cem A belichten. A: gering. ⁴¹ Siehe Note 8 auf S. 739.² HOUBEN, DOESCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4578 (1907); **43**, 3436 (1910).³ BARBIER: Compt. rend. Acad. Sciences **144**, 1443 (1907).⁴ CIAMICIAN, SILBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1341 (1910).

19. 1.1.5-Trimethyl-2-formylcyclohexadien-2.4



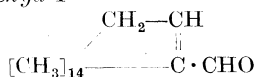
30 g Methylbutenal, 50 ccm Ä im N₂-Strom + 1 g NaNH₂ 20 Min. stehen. A: 13,2 g.¹

20. Äthylcyclohexylacetaldehyd



2 Mol C₂H₅MgBr, Ä allm. auf Cyclohexylidenacetaldehyd 0°. 12 Stn. stehen, 1/2 St. Wb.²

21. Cycloheptadecen-1-aldehyd-1



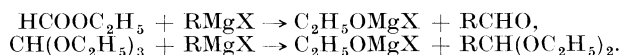
10 g Octadecan-1.8-diacetal, 10 l Bzl + krist. Benzolsulfosäure 21 Stn. kochen. A: 2 g.

Analog Cyclopentadecen-1-aldehyd-1 aus 10 g Hexadecan-1.16-diacetal. A: 0,6 g.³

II. Aromatische Aldehyde.

Methode von GRIGNARD.

Mit überschüssigem Ameisensäureester, besser Orthoameisensäureester und GRIGNARDverbindungen entstehen Aldehyde bzw. leicht verseifbare Acetale.⁴



Benzaldehyd: C₆H₅MgBr, Ä mit Ameisensäure, Ameisensäureester, oder besser Orthoameisensäureester. *p-Bromderivat*: p-BromphenylMgBr, Ä, Orthoameisensäureester. Analog *p-Chlorderivat* (1).

Phenylacetaldehyd: BenzylMgHal, Ä mit Ameisensäure, Ameisensäuremethyl-ester, Orthoameisensäureester (2).

o-Tolylaldehyd: o-TolylMgBr, Ä, Ameisensäureester oder *Aethoxymethylen* (3).

p-Tolylaldehyd: p-TolylMgBr, Ä, Orthoameisensäureester (4).

o-Tolylacetaldehyd: o-TolylMgJ, Ä, *Aethoxyacetal* (6).

m-Tolylacetaldehyd: analog (7).

2.5-Dimethylbenzaldehyd: p-XylylMgBr, Ä, Ameisensäureester (9).

¹ FISCHER, LÖWENBERG: Liebig's Ann. **494**, 275 (1932).

² RUPE, MESSNER, KAMBLI: Helv. chim. Acta **11**, 452 (1928).

³ STOLL, ROUVÉ: Helv. chim. Acta **20**, 525, (1937).

⁴ GATTERMANN, MAFFEZZOLI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 4152 (1903). — TSCHITSCHIBABIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 186 (1904). — BODROUX: Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 92, 700 (1904). Die Reaktion gelingt auch, aber weniger gut, mit freier Ameisensäure. ZELINSKY: Chem.-Ztg. **28**, 304 (1904). — HOUBEN: Chem.-Ztg. **29**, 667 (1905).

Dimethylphenylacetaldehyd: DimethylbenzylMgCl, Ä, Orthoameisensäureester (12a).

p-Cuminaldehyd: p-CumylMgBr, Ä, Orthoameisensäureester (15).

p-Cumylacetaldehyd: CymylMgCl, Ä, Orthoameisensäureester (16).

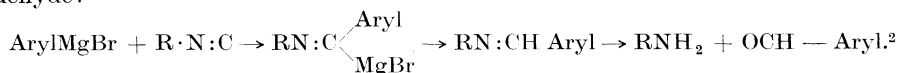
p-tert. Butylbenzaldehyd: tert. ButylphenylMgBr, Ä, Orthoameisensäureester (18).

Pentamethylbenzaldehyd: PentamethylphenylMgBr, Ä, Ameisensäureester (20).

α-Naphthaldehyd: α-NaphthylMgBr, Ä, Orthoameisensäureester (35).

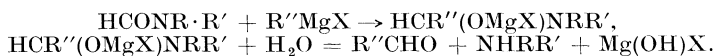
β-Naphthaldehyd: analog (36).

Bei der Einwirkung von *Isonitrilen*¹ auf Magnesyilverbindungen tritt Anlage-
rung ein. Mit Säuren entstehen dann Aldehydimidderivate und weiterhin Al-
dehyde:



Benzaldehyd: C₆H₅MgBr, Ä, Methylcarbylamin (1).

Mit *disubstituierten Formamiden*,³ nicht aber mit Formamid, wo die Acidität
der NH₂-Gruppe die Reaktion verhindert,⁴ werden Aldehyde nach dem fol-
genden Schema erhalten:



Benzaldehyd: C₆H₅MgBr, Ä mit Methylformanilid oder Aethoxymethylen-
anilin (1).

Phenylacetaldehyd: BenzylMgHal, Ä, Ameisensäurediaethylamid (2).

o-Toluyaldehyd: o-TolylMgBr, Ä, Aethylformanilid (3).

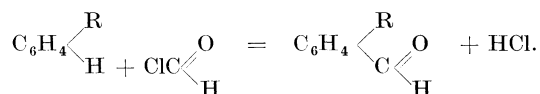
Hydrozimtaldehyd: β-PhenaethylMgCl, Ä, Diaethylformamid (5).

α-Naphthaldehyd: α-NaphthylMgBr, Ä, Aethoxymethylenanilin (35).

β-Naphthaldehyd: analog (36).

Kohlenoxydmethode von GATTERMANN, KOCH.⁵

Die ursprüngliche Ausführungsform des Verfahrens besteht darin, bei
Gegenwart von AlCl₃ auf den Kohlenwasserstoff ein Gemisch von CO und HCl
einwirken zu lassen, das sich wie das im freien Zustande nicht beständige Chlorid
der Ameisensäure verhält:



Arbeitet man nach der Vorschrift der Autoren bei niedriger Temperatur, so
gelingt es nicht, das Benzol selbst zur Reaktion zu bringen, man kann es viel-
mehr mit Vorteil als Verdünnungsmittel anwenden. Bei höherer Temperatur und
ebenso unter Druck⁶ gelingt auch die Synthese des Benzaldehyds, noch leichter,

¹ SACHS, LOEVY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 874 (1904).

² Die Reaktion scheint indes nicht allgemeingültig zu sein. GILMAN, HECKERT:
Bull. Soc. chim. France (4), **43**, 224 (1928).

³ Ameisensäurediaethylamid: BODROUX: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 585,
1327 (1904). — TSCHITSCHIBABIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 186 (1904).

⁴ BOUVEAULT: Compt. rend. Acad. Sciences **137**, 987 (1903).

⁵ GATTERMANN, KOCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1622 (1897); **31**, 1149 (1898). —
GATTERMANN: Liebigs Ann. **347**, 349 (1906). ⁶ D. R. P. 281 212 (1914).

wenn man dem AlCl_3 kleine Mengen von *Titanchlorid*,¹ *Nickelchlorid* oder — wie das meist üblich ist — *Kupferchlorür*² zusetzt. Die Ausbeute kann auch besser werden, wenn man *Aluminiumbromid* anwendet.^{3, 4}

Ausführung der Reaktion.⁵

In einem mit Ein- und Ableitungsrohr, sowie einem Glasrührer versehenen, weithalsigen Gefäße versetzt man den Kohlenwasserstoff (evtl. unter Verdünnung mit Benzol⁶) unter Kühlung durch Wasser mit dem feinpulverisierten Aluminiumchlorid und Kupferchlorür, in Mengen, die für die verschiedenen Substanzen wechseln. Bei geeigneten Temperaturen (meist 10—50°) leitet man unter Rühren CO und HCl ein, wobei man den Kohlenoxydstrom doppelt so rasch gehen läßt, als den Salzsäurestrom. Das AlCl_3 muß frisch aus Al und HCl bereitet sein; käufliche Produkte geben wesentlich schlechtere Ausbeuten.

Das Ende der Reaktion (bei Anwendung von 50 g Kohlenwasserstoff meist nach 4—8 Stn.) gibt sich gewöhnlich dadurch zu erkennen, daß die Masse so dickflüssig wird, daß der Rührer kaum mehr bewegt werden kann.

Man versetzt vorsichtig mit Eis und destilliert mit Wasserdampf. Dann wird der Aldehyd über die Bisulfitverbindung gereinigt.

Es entsteht immer nur ein einziger Aldehyd und die Aldehydgruppe tritt fast immer in die Parastellung zu einer Seitenkette.

p-Xylol gibt aber schon unter 50° durch Methylwanderung *m*-Xylaldehyd.⁷

Benzaldehyd: Benzol mit AlCl_3 , CO, HCl unter Druck,⁸ oder mit AlCl_3 , Titanchlorid oder mit AlBr_3 (AlCl_3), Cu_2Cl_2 . *p*-Chlorbenzaldehyd: Chlorbenzol, HCl, CO, AlCl_3 unter Druck (1).

p-Tolualdehyd: Toluol, CO, HCl, AlCl_3 unter Druck oder mit Titanchlorid unter Druck (4).

2.4-Dimethylbenzaldehyd: *m*- oder *p*-Xylol, AlCl_3 , Cu_2Cl_2 , CO, HCl (8).

3.4-Dimethylbenzaldehyd: *o*-Xylol, AlCl_3 , Cu_2Cl_2 , HCl, CO (10).

2.4.6-Trimethylbenzaldehyd: Mesitylen, AlCl_3 , Cu_2Cl_2 , HCl, CO (11).

2.4.5-Trimethylbenzaldehyd: Pseudocumol mit Benzol verdünnt, AlCl_3 , Cu_2Cl_2 , CO, HCl (12).

p-Cuminaldehyd: Cumol mit Benzol verdünnt, AlCl_3 , CO, HCl, Cu_2Cl_2 (15).

p-Diphenylaldehyd: Diphenyl, mit Benzol verdünnt, AlCl_3 , CO, HCl, Cu_2Cl_2 (37).

Hydrindenaldehyd: Hydrinden, mit Benzol verdünnt, AlCl_3 , Cu_2Cl_2 , CO, HCl (31).

p-Cyclohexylbenzaldehyd: Cyclohexylbenzol, Benzol, AlCl_3 , Cu_2Cl_2 , CO, HCl (19).

ar. Tetralin- β -aldehyd: Tetralin, AlCl_3 , Cu_2Cl_2 , CO, HCl (30).

Andere Ausführungsformen des Kohlenoxydverfahrens.

An Stelle von gasförmigem CO können Metallverbindungen verwendet

¹ E. P. 334009 (1930).

² SMIRNOFF: Liebigs Ann. **347**, 351 (1897). — Org.-Synth. 12, 80 (1932).

³ Siehe Note 5 auf S. 742. ⁴ HEY: Journ. chem. Soc. London **1935**, 72.

⁵ Siehe auch GATTERMANN: Praxis, 19. Aufl., 318 (1925).

⁶ Andere Verdünnungsmittel, wie CS_2 , sind untauglich, weil bei ihrer Anwendung das Cu_2Cl_2 sich in dem Reaktionsgemisch nicht auflöst, wodurch die Synthese unmöglich gemacht wird.

⁷ FRANCESCONI, MUNDICI: Gazz. chim. Ital. **32** II, 467 (1902). — GATTERMANN: Liebigs Ann. **347**, 374 (1905).

⁸ Bei Anwendung von *Nitrobenzol* als Lösungsmittel für AlCl_3 reagieren CO und HCl auch ohne Druck mit aromatischen Kohlenwasserstoffen. D. R. P. 403489 (1925).

werden, die leicht Kohlenoxyd abgeben: *Nickelcarbonyl*,¹ oder besser *Eisen-carbonyl*.^{2, 3}

Benzaldehyd: Benzol, Ni-Carbonyl, AlCl_3 (1)

p-Toluyaldehyd: Toluol, Ni-Carbonyl, AlCl_3 oder mit Fe-Carbonyl, AlCl_3 , HCl (4).

2.4-Dimethylbenzaldehyd: m-Xylol, Ni-Carbonyl, AlCl_3 (8).

2.4.6-Trimethylbenzaldehyd: Mesitylen, AlCl_3 , Ni-Carbonyl (11).

Verfahren von SCHOLL.⁴

Aus Kohlenwasserstoff, Knallquecksilber ($\text{C:N}\cdot\text{O})_2\text{Hg} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und *wasserhaltigem* AlCl_3 entstehen Aldoxime (und freie Aldehyde). Wasserfreies Aluminiumchlorid bildet hauptsächlich Nitrile. Man verwendet ein Gemisch von AlCl_3 , $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{aq}$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Benzaldehyd: Benzol, Knallquecksilber, wasserh. AlCl_3 (1).

o-Toluyaldehyd: Toluol, Knallquecksilber, wasserh. AlCl_3 (3).

p-Toluyaldehyd: ebenso (4).

2.4-Dimethylbenzaldehyd: analog (8).

2.5-Dimethylbenzaldehyd: analog (9).

3.4-Dimethylbenzaldehyd: analog (10).

2.4.5-Trimethylbenzaldehyd: analog (11).

Bildung von Aldehyden durch Kondensation von Kohlenwasserstoffen mit formylierten sek. Aminen (Formylmethylanilin) in Gegenwart von AlCl_3 und Zersetzen der Kondensationsprodukte mit Wasser. F. P. 648069 (1929). — D. R. P. 519444 (1931), 519806 (1931).

Blausäuremethode von GATTERMANN.⁵

Aromatische Kohlenwasserstoffe werden unter der Einwirkung von Blausäure, Salzsäure und AlCl_3 in Aldimine verwandelt, wobei als Zwischenprodukt Chlormethylenformamidin $\text{HN}:\text{CHN}:\text{CHCl}$ anzunehmen ist:



Die Aldimine lassen sich leicht in die zugehörigen Aldehyde umwandeln. Wenn man, wie GATTERMANN,⁶ bei höchstens 40° arbeitet, tritt das Benzol selbst nicht in Reaktion, kann vielmehr als Lösungsmittel für die Darstellung anderer Aldehyde als des Benzaldehyds dienen. Letzterer entsteht aber bei höherer Temperatur (100°). Die Ausbeute wird durch Vermehrung des Aluminiumchlorids erhöht. Jedenfalls muß freies AlCl_3 vorhanden sein. Die Ausbeuten sind aus dem Verhältnis 2 HCN:1 Kw zu berechnen.⁷

Benzaldehyd: Benzol, HCl, HCN, AlCl_3 (1).

p-Toluyaldehyd: analog (4).

2.4-Dimethylbenzaldehyd: analog (8).

3.4-Dimethylbenzaldehyd: analog (10).

2.5-Dimethylbenzaldehyd: analog (9).

2.4.5-Trimethylbenzaldehyd: analog (11).

¹ DEWAR, JONES: Journ. chem. Soc. London **85**, 213 (1904).

² WOLF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1766 (1928).

³ Von Wichtigkeit ist hier die Verwendung wirksamen Aluminiumchlorids.

⁴ SCHOLL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 3498 (1899). — SCHOLL, KAČER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 324 (1903).

⁵ D. R. P. 99568 (1897). — FRANCESCO, MUNDICI: Gazz. chim. Ital. **32 II**, 477 (1902).

⁶ GATTERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 1766 (1898).

⁷ HINKEL, AYLING, MORGAN: Journ. chem. Soc. London **1932**, 2793.

Modifikationen der Blausäuremethode.¹

1. Man suspendiert 1 Mol AlCl_3 in Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol oder $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ ² und fügt langsam bei 0° mit P_2O_5 getr. HCN zu,³ schüttelt und versetzt nach 15 Min. mit dem Kohlenwasserstoff. Nach 15 Min. erwärmt man auf zirka 70° und leitet mit P_2O_5 getrocknete HCl ein.

2.4.6-Trimethylbenzaldehyd: Mesitylen in $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ bei 80°.

p-Aethylbenzaldehyd: Aethylbenzol in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ bei 100°.

Diphenyl-4-aldehyd: Diphenyl, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ bei 75°.

α -Naphthaldehyd: Naphthalin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ bei 70°.

1-Methyl-4-naphthaldehyd: 1-Methylnaphthalin, o-Dichlorbenzol bei 75°.

1.6-Dimethyl-4-naphthaldehyd: 1.6-Dimethylnaphthalin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ bei 70°.

2.6-Dimethyl-1-naphthaldehyd: 2.6-Dimethylnaphthalin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 70°.

1.2.3.4-Tetrahydro-6-naphthaldehyd: Tetralin, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, 75°.⁴

Hydrinden-5-aldehyd: Hydrinden, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, 80°.

Anthracen-9-aldehyd: Anthracen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 70°.

Phenanthren-9-aldehyd: Phenanthren, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 50°.

Acenaphthen-3-aldehyd: Acenaphthen, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, 80°.

Fluoren-2-aldehyd: Fluoren, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 70°.

2. Mit *Chlormethylenformamidin*.

Benzaldehyd: Bzl, Chlormethylenformamidin, HCl in $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, 65°.

Diphenyl-4-aldehyd: Diphenyl in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ oder o-Dichlorbenzol, Chlormethylenformamidin, AlCl_3 , 80°.⁵

α -Naphthaldehyd: Naphthalin, Chlormethylenamidin, 70°.

Acenaphthen-3-aldehyd: Acenaphthen, Chlormethylenformamidin, 50°.

Fluoren-2-aldehyd: Fluoren, Chlormethylenformamidin, 50°.

Weitere Synthesen mittels AlCl_3 .

Halogenhaltige Aldehyde, wie Chloral, liefern unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid Aldehyde.

Phenylacetaldehyd, *Dichlorhydrochlorid*: Benzol, Chloral; AlCl_3 (2).

Ähnlich:

2.4.6-Trimethylbenzaldehyd: Mesitylen, Chlormethylendibenzoat, AlCl_3 (11).

Synthesen durch Umlagerung.

Phenyldiaethylacetaldehyd: Phenyldiaethylglykol, verd. H_2SO_4 kochen (13).

Phenyldipropylacetaldehyd: Phenyldipropylglykol, verd. H_2SO_4 kochen (14).

Diphenylbutanal: Aethylhydrobenzoin, 50proz. Oxalsäure (32).

Triphenyl-1.2.2-propanal-3: Triphenyl-1.1.3-propandiol-1.2, 50proz. Oxalsäure kochen (33).

Triphenylacetaldehyd: Phenylhydrobenzoin, verd. H_2SO_4 (34).

Hydrindenaldehyd: α , β -Tetrahydronaphthylenglykoljodhydrin, AgNO_3 (31).

Diphenylpropanal: Methylhydrobenzoin, 50proz. Oxalsäure kochen (31a).

Synthesen durch Ringschluß.

Inden-2-aldehyd: Hydrozimtcarbonsäurealdehyd, 10proz. H_2SO_4 (29).

¹ HINKEL, AYLING, BEYNON: Journ. chem. Soc. London 1936, 339.

² $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ begünstigt die Reaktion, erhöht aber die Neigung zu Polymerisationen und Kondensationen. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ liefert bei 100° auch etwas *p-Chlorbenzaldehyd*.

³ Bildung von AlCl_3 , 2 HCN. ⁴ Ausbeute gering, wegen Verharzung.

⁵ In $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ entsteht *Diphenyl-4,4'-dialdehyd*.

Weitere Synthesen.

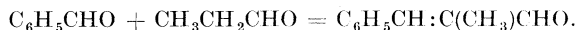
9-Formylfluoren: Fluoren, Ameisensäureester, *Kaliumacetyl*at, \ddot{A} (38).

4-Benzhydrylbenzaldehyd: Terephthalaldehyd, Benzol, H_2SO_4 (41).

Ungesättigte Aldehyde.

Methode von MILLER, KINKELIN.¹

Kondensation eines aromatischen und eines aliphatischen oder aromatischen Aldehyds:



Als Kondensationsmittel können verdünnte Lauge, Diaethylamin, Piperidin, Na-Aethylat, Acetanhydrid oder HCl dienen.

Zimtaldehyd: Benzaldehyd, Acetaldehyd mit Lauge, Na-Aethylat oder Salzsäure. *4-Chlorderivat*: 4-Chlorbenzaldehyd, Acetaldehyd, Diaethylamin. *2-Nitroderivat*: o-Nitrobenzaldehyd, Acetaldehyd, Acetanhydrid. *3-Nitroderivat*: m-Nitrobenzaldehyd, Acetaldehyd, verd. NaOH. *4-Nitroderivat*: p-Nitrobenzaldehyd, Acetaldehyd, 25proz. methylalk. KOH, Acetanhydrid (21).

α -Benzalpropionaldehyd: Benzaldehyd, Propionaldehyd, verd. NaOH (22).

4-Methylzimtaldehyd: p-Toluylaldehyd, Acetaldehyd, verd. NaOH (23).

α' -Aethylzimtaldehyd, *3-Nitroderivat*: m-Nitrobenzaldehyd, Butyraldehyd, verd. NaOH (24).

α -Amyl- β -phenylacrolein: Benzaldehyd, Heptanal, verd. NaOH (25).

α -Phenylzimtaldehyd: Benzaldehyd, Phenylacetaldehyd (39).

β -Styrylacrolein: Benzaldehyd, Crotonaldehyd, verd. NaOH oder Zimtaldehyd, Acetaldehyd, NaOH, Piperidin. *2-Nitroderivat*: o-Nitrozimtaldehyd, Acetaldehyd, verd. NaOH (28).

7-Phenylheptatrienal: Phenylpentadienal, Acetaldehyd, NaOH, Piperidin (28a).

11-Phenylundecapentaenal: Zimtaldehyd, Crotonaldehyd, Piperidin. Daneben wenig *15-Phenylpentadecaheptaenal* (49).

α -Benzylzimtaldehyd: Benzaldehyd, Hydrozimtaldehyd (40).

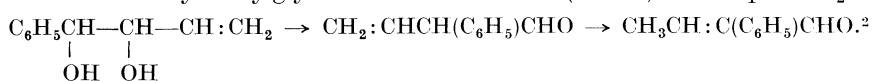
Weitere Synthesen.

p-Allylbenzaldehyd: p-BromMgAllylbenzol, \ddot{A} , Orthoameisensäureester (26).

p-Propenylbenzaldehyd: analog (26).

Phenylpropionaldehyd: Phenylacetylen-Na, Ameisensäureester. Phenylacetylen, CH_3MgJ (oder C_2H_5MgBr), \ddot{A} kochen, + Orthoameisensäureester kochen (27).

α -Phenylcrotonaldehyd: Durch Dehydratisierung und Umlagerung beim Kochen von Phenylaethylglykol mit Ameisensäure (5 Min.) oder 50proz. H_2SO_4 .



Dialdehyde.

Methode von ULLMANN.

Diphenyldialdehyd-2.2': o-Jodbenzaldehyd, Cu-Pulver 210° (43).

Diphenyldialdehyd-4.4': p-Jodbenzaldehyd, Cu-Pulver 260° (44).

¹ MILLER, KINKELIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 525 (1886).

² TIFFENEAU, WEILL: Compt. rend. Acad. Sciences **200**, 217 (1935).

Diphenyldiacetaldehyd-4.4', *Bis-dimethylacetal*: 2-Jodphenylacetaldehyddimethylacetal, Cu-Pulver 235—260° (45).

4.4'-Dimethyldiphenyldialdehyd-2.2': (6-Jod-3-methylbenzal)anilin, Cu-Pulver 210° (46).

6.6'-Dimethyldiphenyldialdehyd-2.2': (2-Jod-3-methylbenzal)anilin, Cu 160° (47).

Durch Ringsprengung.

Hydrozimtcarbonsäuredialdehyd: Δ^1 -Dialin, Ozon. Dann Zinkstaub (42).

9.9'-Diformyldifluorenyl-9.9': 9-Formylfluoren, Eg-FeCl₃ (48).

Beschreibung der Synthesen.

1. Benzaldehyd C₆H₅CHO.

1. 100 g Bzl, 45 g AlCl₃, etwas HCl einl. 40—50° + CO, mehrere Stunden einl., schütteln unt. 90 at. A: 30 g.¹ Oder 100 g AlCl₃, 1 g *Titanchlorid*, 190 g Bzl Rühr-aut. 30—35° + CO bis konst. 60 at.²

2. 60 g Bzl, 60 g AlBr₃, 12 g Cu₂Cl₂ + CO, HCl (2:1), erst Wasserkühlung, dann 5 Stn. 20°. A: 90%.³ Oder mit AlCl₃, Cu₂Cl₂ 7 Stn. 45° + CO, HCl.⁴

3. 4 Mol Bzl, 1 Mol Ni-Carbonyl, 4 Mol AlCl₃ mehrere Tage stehen. Mit Wasser zers. A: 20%.⁵

4. 150 g Bzl, 90 g Knallquecksilber 43—45° in 40 Min. + 120 g AlCl₃, 15 g AlCl₃ + 6 H₂O, 15 g Al(OH)₃. 3 Stn. stehen. A: 68% Oxim + 1,2 g Aldehyd.⁶

5. C₆H₅MgBr, Ä + Ameisensäure⁷ oder + 3 Mol Ameisensäureester —50°.⁸ Besser + 1/2 Äqu. Orthoameisensäureester. A: 93,3%.⁹

6. 6 g C₆H₅MgBr, Ä + 2 g Methylcarbylamin, Ä 0° 12 Stn. stehen.¹⁰ Oder + Methylformanilid,¹¹ oder + Aethoxymethylenanilin kurz kochen. A: 46%.¹²

7. Benzol, HCl, HCN, AlCl₃ 100°.¹³

p-Chlorbenzaldehyd: 1. p-ChlorphenylMgBr, Ä, Orthoameisensäureester. A: 64%.¹⁴ Analog *p-Brombenzaldehyd*. A: 40%.¹⁵

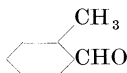
2. Chlorbenzol, HCl, CO, AlCl₃ unter Druck.¹

2. Phenylacetaldehyd C₆H₅CH₂CHO.

BenzylMgHal, Ä + 2 Mol Ameisensäure,¹⁶ Ameisensäuremethylester,¹⁶ Orthoameisensäureester (A: 55%)⁹ oder Ameisensäurediaethylamid.¹⁵

Dichlorhydrochlorid: 20 g Chloral, 100 g Bzl + allm. 4 g AlCl₃.¹⁷

3. *o*-Toluylaldehyd



¹ D. R. P. 281212 (1914).

² E. P. 334009 (1930).

³ GATTERMANN: Liebigs Ann. **347**, 351 (1906).

⁴ HEY: Journ. chem. Soc. London **1935**, 72.

⁵ DEWAR, JONES: Journ. chem. Soc. London **85**, 213 (1904).

⁶ SCHOLL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 3498 (1899).

⁷ ZELINSKY: Chem.-Ztg. **28**, 304 (1904).

⁸ GATTERMANN, MAFFEZZOLI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 4152 (1903).

⁹ WOOD, COMLEY: Journ. chem. Soc. Ind. **42**, 429 (1923).

¹⁰ SACHS, LOEVY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 875 (1904).

¹¹ BOUVEAULT: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 1327 (1904).

¹² MONIER, WILLIAMS: Journ. chem. Soc. London **89**, 275 (1906).

¹³ HINKEL, AYLING, MORGAN: Journ. chem. Soc. London **1932**, 2793.

¹⁴ BODROUX: Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 92 (1904).

¹⁵ BODROUX: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 585 (1904). — TSCHITSCHIBABIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 186 (1904). — BOUVEAULT: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 1327 (1904).

¹⁶ HOUBEN: Chem.-Ztg. **29**, 667 (1905).

¹⁷ FRANKFORTER, KRITSCHESKY: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 1517 (1914).

1. 22 g Ameisensäureester, 50 g Ä auf -50° . + 17,1 g o-Bromtoluol, 2,4 g Mg, 40 g Ä. A: 45%.¹

2. o-TolylMgBr, Ä + Aethoxymethylen kurz kochen. A: 54%.² Oder mit Aethylformanilid.³

Synaldoxim: Toluol, Knallquecksilber, + AlCl_3 , $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{ aq}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$.⁴

4. p-Toluylaldehyd



1. CO 40° , 50 at auf 100 g Toluol, 45 g AlCl_3 , HCl. Mehrere Stunden schütteln. A: 85%.⁵ Oder 100 g AlCl_3 , 1 g Titanchlorid, 190 g Toluol $30\text{--}35^\circ$ Rühraut. + CO bis konstant 60 at.⁶

2. 200 g Toluol, 30 g Cu_2Cl_2 , 267 g AlCl_3 20° rühren, HCl, CO 7 Stn. einl. A: 55%.⁷ Mit AlBr_3 , Cu_2Cl_2 A: 75%.⁸

3. Toluol, HCN, HCl, AlCl_3 .⁹ Bei 100° A: quant.¹⁰

4. 4 Mol Toluol, 4 Mol AlCl_3 , 1 Mol Ni-Carbonyl mehrere Tage stehen. A: 16%.¹¹

5. 17,5 g $\text{Fe}(\text{CO})_5$, 30 g Toluol, 45 g AlCl_3 $40\text{--}45^\circ$ rühren 3 Stn. HCl einl. A: 16 g.¹²

6. 3 Mol p-TolylMgBr, Ä, 1 Mol Orthoameisensäureester 6 Stn. Wb. A: 65%.¹³

Synaldoxim: Toluol, Knallquecksilber, AlCl_3 , $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{ aq}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$.⁴

5. Hydrozimaldehyd $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$.

β -PhenaethylMgCl, Ä + Diaethylformamid. A: gut.¹⁴

6. o-Tolylacetaldehyd $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CHO}$.

70 g Aethoxyacetal + 9,96 g Mg, 88 g o-Jodtoluol, Ä (bei 100° konz.) 18 Stn. $145\text{--}150^\circ$. A: 8 g.¹⁵

7. m-Tolylacetaldehyd $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CHO}$.

50 g Aethoxyacetal + 66 g m-Jodtoluol, 7,32 g Mg, Ä (bei 110° konz.) 16 Stn. $150\text{--}160^\circ$. A: 18,7 g.¹⁵

8. 2,4-Dimethylbenzaldehyd $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO}$.

1. 30 g m-Xylol, 45 g AlCl_3 , 4 g Cu_2Cl_2 $40\text{--}50^\circ$ 5 Stn. HCl, CO einl. A: 20 g.¹⁶ Ebenso aus p-Xylol.^{16, 17}

2. m-Xylol, HCN, HCl, AlCl_3 .¹⁹ A: bei 100° quant.¹⁰

3. 4 Mol m-Xylol, 1 Mol Ni-Carbonyl, 4 Mol AlCl_3 mehrere Tage stehen. A: 20%.¹¹

Synaldoxim: m-Xylol, Knallquecksilber, AlCl_3 , $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{ aq}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$.⁴

9. 2,5-Dimethylbenzaldehyd $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO}$.

1. 250 g p-Xylol, AlCl_3 + HCN, HCl. A: 45 g.^{12, 4}. A: bei 100° 85%.¹⁰

2. 18,5 g Brom-p-xylol, 2,4 g Mg, 30 ccm Ä -50° auf 30 ccm Ameisensäureester, 30 ccm Ä -60° . A: 45%.¹⁸

Synaldoxim: p-Xylol, AlCl_3 , $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{ aq}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$.⁴

¹ Siehe Note 8 auf S. 747.

² Siehe Note 12 auf S. 747.

³ BOUVEAULT: Compt. rend. Acad. Sciences **137**, 987 (1903).

⁴ SCHOLL, KAČER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 324 (1903).

⁵ Siehe Note 1 auf S. 747.

⁶ Siehe Note 2 auf S. 747.

⁷ Org.-Synth. **12**, 80 (1932).

⁸ GATTERMANN: Liebigs Ann. **347**, 352 (1906).

⁹ D. R. P. 99568 (1897).

¹⁰ Siehe Note 13 auf S. 747.

¹¹ Siehe Note 5 auf S. 747.

¹² WOLF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1766 (1928).

¹³ Siehe Note 15 auf S. 747.

¹⁴ Siehe Note 11 auf S. 747.

¹⁵ SPÄTH: Monatsh. Chem. **36**, 7 (1915).

¹⁶ GATTERMANN: Liebigs Ann. **347**, 372 (1906).

¹⁷ FRANCESCONI, MUNDICI: Gazz. chim. Ital. **32 II**, 477 (1902).

¹⁸ GATTERMANN: Liebigs Ann. **393**, 219 (1912).

10. *3,4-Dimethylbenzaldehyd* $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO}$.

1. 50 g o-Xylol, 75 g AlCl_3 , 8 g Cu_2Cl_2 $35^\circ + 8$ Stn. HCl, CO einl., rühren. A: 40 g.¹
 2. o-Xylol, HCN, HCl, AlCl_3 .² Bei 100° A: 85%.³
- Oxim*: o-Xylol, Knallquecksilber, AlCl_3 , $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{ aq}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$.⁴

11. *2,4,6-Trimethylbenzaldehyd* $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CHO}$.

1. 10 g Chlormethylendibenzoat, 5 g Mesitylen, wenig Bzl, AlCl_3 .⁵
 2. 30 g Mesitylen, 50 g AlCl_3 , 3 g Cu_2Cl_2 $50^\circ + 8$ Stn. CO, HCl einl. A: 80%.¹
 3. Mesitylen, $\text{AlCl}_3 + \text{HCN}$, HCl.² A: bei 100° 85%.⁶
 4. 24 g Mesitylen, 4 Mol AlCl_3 , 1 Mol Ni-Carbonyl 6 Stn. 100° . A: 2 g.⁷
- Synoxim*: 40 g Mesitylen, 20 g Knallquecksilber, 24 g AlCl_3 , 7 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{ aq}$, 5 g $\text{Al}(\text{OH})_3$. A: 3,5 g.⁴

12. *2,4,5-Trimethylbenzaldehyd* $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CHO}$.

20 g Pseudocumol, 10 g Bzl, 75 g AlCl_3 , 8 g Cu_2Cl_2 $0^\circ + \text{CO}$, HCl rühren bis zäh. A: 14 g.¹

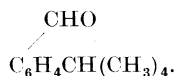
12a. *Dimethylphenylacetaldehyd*: DimethylbenzylMgCl, Ä, Orthoameisensäureester. Analog *Homologe*.⁸

13. *Phenyldiaethylacetaldehyd* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHO}$.

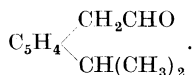
50 g Phenyldiaethylglykol + 150 g H_2SO_4 , 450 ccm Wasser rühren, 6 Stn. kochen.⁹

14. *Phenyldipropylacetaldehyd* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CHO}$.

30 g Phenyldipropylglykol, 100 g H_2SO_4 (1:2) 5 Stn. kochen.⁹

15. *p-Cuminaldehyd*

1. $\frac{1}{2}$ Mol p-Bromcumol, Mg, Ä + 65 g Orthoameisensäureester 6 Stn. Wb. Mit 5n- HCl vers. A: 33%.¹⁰
2. 30 g Cumol, 30 g Benzol, 45 g AlCl_3 , 4 g Cu_2Cl_2 15° , zu Ende 30° . A: gut.¹¹

16. *p-Cumylacetaldehyd*

$\frac{1}{2}$ Mol CymylMgCl, Ä, 100 ccm Toluol, Ä abdest., + 0,35 Mol Orthoameisensäureester $\frac{1}{2}$ St. rühren A: 30%.¹²

17. *Diisopropylbenzaldehyd*: Cuminal, Isopropylchlorid, AlCl_3 , Cu_2Cl_2 ¹³ oder Cumol, CO¹⁴ oder Diisopropylbenzol, AlCl_3 , Cu_2Cl_2 , CO.¹⁴

¹ GATTERMANN: Liebigs Ann. **347**, 368 (1906). ² D. R. P. 99568 (1897).

³ TSCHITSCHIBABIN, ELGASIN, LENGOLD: Bull. Soc. chim. France (4), **43**, 240 (1928). ⁴ SCHOLL, KAČER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 327 (1903).

⁵ WENZEL: Monatsh. Chem. **35**, 968 (1914).

⁶ HINKEL, AYLING, MORGAN: Journ. chem. Soc. London **1932**, 2793.

⁷ DEWAR, JONES: Journ. chem. Soc. London **85**, 219 (1904).

⁸ F. P. 657691 (1927). Siehe auch BERT: Compt. rend. Acad. Sciences **186**, 699 (1928).

⁹ TIFFENEAU, LÉVY: Bull. Soc. chim. France (4), **33**, 740, 752 (1923).

¹⁰ BERT: Bull. Soc. chim. France (4), **37**, 1406 (1925).

¹¹ GATTERMANN: Liebigs Ann. **347**, 380 (1906).

¹² BERT: Bull. Soc. chim. France (4), **37**, 1588 (1925).

¹³ E. P. 293703 (1928).

¹⁴ F. P. 655958 (1929).

18. *p*-tert. Butylbenzaldehyd.

25 g tert. Butylphenylbromid, 3 g Mg, Jod, 3 Vol. Ä auf 20 g Orthoameisensäureester $\frac{1}{2}$ St. Wb. A: 40%.¹

19. *p*-Cyclohexylbenzaldehyd.

65 g Cyclohexylbenzol, 30 g Bzl, 70 g AlCl₃, 10 g Cu₂Cl₂ + CO, HCl 15 Stn. einl. A: 16%.²

20. Pentamethylbenzaldehyd.

PentamethylphenylMgBr, Ä, Ameisensäureester. A: 34%.³

21. Zimtaldehyd C₆H₅CH:CHCHO.

10 g Benzaldehyd, 15 g Acetaldehyd, 900 g Wasser, 10 g 10proz. NaOH schütteln, 10 T 30° stehen.⁴ Auch mit Na-Aethylat⁵ oder HCl-Gas.⁶

4-Chlorderivat: 20 g 4-Chlorbenzaldehyd, 10 g Acetaldehyd, 100 ccm A + 8 Tr. Diaethylamin 24 Stn. stehen + 5 Tr. Diaethylamin 72 Stn. stehen. A: 40%.⁷

2-Nitroderivat: 50 g o-Nitrobenzaldehyd + etwas üb. 2 Mol Acetaldehyd, Methanol, Acetanhydrid 1 St. kochen. A: 40 g.⁸

3-Nitroderivat: 100 g m-Nitrobenzaldehyd, 2 l Methanol, 4 l Wasser, 35 g Acetaldehyd, 70 g 10proz. NaOH 12 Stn. stehen. A: 50%.^{8, 9}

4-Nitroderivat: 50 g p-Nitrobenzaldehyd, 100 g Acetaldehyd 0° + 25proz. methylalk. KOH bis Lösung schütteln. + Acetanhydrid, Aldehyd wegekochen. A: 45 g.¹⁰

22. α -Benzalpropionaldehyd C₆H₅CH:C(CH₃)CHO.

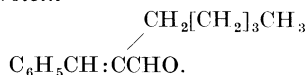
100 g Benzaldehyd, 1 l A, 5 l Wasser + 58 g Propionaldehyd, 70 g 10proz. NaOH 24 Stn. stehen.¹¹

23. 4-Methylzimtaldehyd CH₃C₆H₄CH:CHCHO.

20 g Acetaldehyd, 14 g 10proz. NaOH auf 20 g p-Toluylaldehyd, 160 g A, 800 g Wasser. 8 T stehen, 24 Stn. 30°. A: 30%.¹¹

24. α -Aethylzimtaldehyd C₆H₅CH:C(C₂H₅)CHO.

3-Nitroderivat: m-Nitrobenzaldehyd, Butyraldehyd + verd. NaOH.¹²

25. α -Amyl- β -phenylacrolein

10,6 g Benzaldehyd, 11,4 g Heptanal, 100 ccm A, 500 ccm Wasser + 7 ccm 10proz. NaOH 2 T stehen.¹³

¹ Siehe Note 12 auf S. 749.

² BRAUN, IRMISCH, NELLES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1473 (1933).

³ CLÉMENT: Compt. rend. Acad. Sciences **202**, 425 (1936).

⁴ PEINE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 2117 (1884).

⁵ GRAEBE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 657 (1887).

⁶ CHIOZZA: Liebigs Ann. **97**, 351 (1856).

⁷ STRAUS: Liebigs Ann. **393**, 311 (1912).

⁸ MÖLLAU, ADAM: Ztschr. Farb. **5**, 377 (1906).

⁹ KINKELIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 484 (1885).

¹⁰ FECHT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3898 (1907).

¹¹ MILLER, KINKELIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 526 (1886).

¹² MILLER, ROHDE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 1838 (1889).

¹³ RUTOWSKI, KOROLEW: Journ. prakt. Chem. (2), **119**, 273 (1928). — Russ. P. 44928 (1935).

26. *p*-Allylbenzaldehyd $\text{OHCC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.

p-BromMgAllylbenzol, Ä + Orthoameisensäureester. Analog *p*-Propenylbenzaldehyd: $\text{OHCC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHCH}_3$.¹

27. Phenylpropionaldehyd $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{CCHO}$.

1. 22 g Phenylacetylen, 4,6 g Na, 100 ccm Ä 2 Stn. kochen. Auf -5° , + 20 g Ameisensäureester. Langsam auf 20° , + 13 g Eg. A: 13,75 g.^{2, 3}

2. Phenylacetylen + CH_3MgJ (oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$), Ä 24 Stn. kochen. + Ger. Üb. Orthoameisensäureester 24 Stn. kochen. A: 75%.³

28. β -Styrylacrolein $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCH}:\text{CHCHO}$.

1. 100 g Benzaldehyd, 400 ccm 90proz. A, 30 ccm 30proz. NaOH rühr., in 3 Stn. + 55 g Crotonaldehyd, 400 ccm 70proz. A, 1 St. rühren 11° . A: 20%.⁴

2. 250 g Zimtaldehyd, 500 ccm A, 250 g 50proz. Acetaldehyd -10° + 250 g 5proz. NaOH, + 5 ccm Piperidin 3 Stn. 15° . A: 20%.⁵

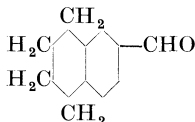
2-Nitroderivat: 9—10 ccm 6proz. NaOH auf 5 g o-Nitrozimtaldehyd + allm. 40 g Acetaldehyd bis alkal.⁶

28a. 7-Phenylheptatrienal $\text{C}_6\text{H}_5[\text{CH}:\text{CH}]_3\text{CHO}$.

25 g Phenylpentadienal, 100 ccm A, 25 g 50proz. Acetaldehyd -10° + 25 ccm kalte, 7proz. NaOH, 0,5 ccm Piperidin $\frac{1}{2}$ St. 15° .⁵

29. Inden-2-aldehyd.

10 g Hydrozimtcarbonsäurealdehyd, 10 g 10proz. H_2SO_4 $\frac{1}{2}$ St. Wb. A: 50%.⁷

30. ar.-Tetralin- β -aldehyd

100 g Tetralin, 100 g AlCl_3 15,2 g Cu_2Cl_2 rühren, 6 Stn. HCl, CO bei $20-35^\circ$ einl. A: 2 g.⁸

31. Hydrindencarbonsäurealdehyd.

1. α,β -Tetrahydronaphthylenglykoljodhydrin + AgNO_3 , Ä.⁹

2. 10 g Hydrinden, 40 g Bzl, 16 g AlCl_3 , 4 g Cu_2Cl_2 20° 5 Stn. + CO, HCl. A: 25%.¹⁰

31a. Diphenylpropanal.

10 g Methylhydrobenzoin, 100 ccm 50proz. Oxalsäure 5 Stn. kochen. A: 70%.¹¹

32. Diphenylbutanal.

10 g Aethylhydrobenzoin, 100 ccm 50proz. Oxalsäure 5 Stn. kochen. A: 8 g.¹¹

¹ QUELET: Compt. rend. Acad. Sciences **182**, 1283 (1926).

² BRACHIN: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 1165 (1906).

³ MOUREU, DELANGE: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 1332 (1904).

⁴ KUHN, WINTERSTEIN: Helv. chim. Acta **12**, 496 (1929).

⁵ ENGELBERG: Diss. Berlin. 1914. — VORLÄNDER, E. FISCHER, KUNZE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 1284 (1925). — KUHN, WINTERSTEIN: Helv. chim. Acta **11**, 87 (1928).

⁶ EINHORN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 2026 (1884).

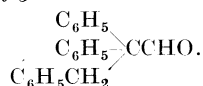
⁷ BRAUNS, ZABEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 2139 (1923).

⁸ BRAUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 1709 (1922).

⁹ TIFFENEAU, ORECHOW: Compt. rend. Acad. Sciences **170**, 465 (1920).

¹⁰ GATTERMANN: Liebigs Ann. **347**, 385 (1906).

¹¹ LÉVY: Bull. Soc. chim. France (4), **29**, 871 (1921).

33. *Triphenyl-1.2.2-propanal-3*

18 g Triphenyl-1.1.3-propandiol-1.2, 250 ccm 50proz. Oxalsäure 6 Stn. kochen. A: 30%.¹

34. *Triphenylacetaldehyd* (C₆H₅)₃CCHO.

Phenylhydrobenzoin, 40proz. H₂SO₄.²

35. *α-Naphthaldehyd* C₁₀H₇CHO.

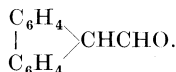
- 20 g α-Bromnaphthalin, 25 g Mg, Jod, Ä 24 Stn. stehen, Ä abdest. + 300 ccm Toluol kochen, 10 ccm Orthoameisensäureester eintropfen, 1 St. stehen. A: 70%.^{3, 4}
- 5 g α-Bromnaphthalin, 0,6 g Mg, J, 90 ccm Ä + 3,6 g Aethoxymethylenanilin, wenig Ä 1/2 St. kochen, rühren. A: 50%.⁵

36. *β-Naphthaldehyd* C₁₀H₇CHO.

- 20 g β-Bromnaphthalin, 2,4 g Mg, J, 60 ccm Ä + 8 g Orthoameisensäureester 1/2 St. kochen. A: 50%.⁶
- Mit Aethoxymethylenanilin wie bei α-Naphthaldehyd.⁵

37. *p-Phenylbenzaldehyd* C₆H₅C₆H₄CHO.

10 g Diphenyl, 40 g Bzl 6—8 Stn. bei 20°, später bis 40° + 15 g AlCl₃, 2 g Cu₂Cl₂. + CO, HCl einleiten. A: 30%.⁷

38. *9-Formylfluoren*

20 g Fluoren, 10 g Ameisensäureester + 4,7 g K, A, Ä mehrere Stunden stehen. A: über 90%.⁸

39. *α-Phenylzimaldehyd* C₆H₅CH:C(C₆H₅)CHO.

53 g Benzaldehyd, 60 g Phenylacetaldehyd kühlen. 12 Stn. stehen. A: 32 g.⁹ Oder mit verd. KOH schütteln.¹⁰

40. *α-Benzylzimaldehyd* C₆H₅CH:C(CH₂C₆H₅)CHO.

Benzaldehyd, Hydrozimaldehyd.¹¹

41. *4-Benzhydrylbenzaldehyd* (C₆H₅)₂CHC₆H₄CHO.

Terephthalaldehyd, überschüss. Bzl, H₂SO₄ Rohr 10 Stn. 100°.¹²

¹ LÉVY, LAGRAVE: Bull. Soc. chim. France (4), **41**, 837 (1927).

² DANILOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **51**, 97 (1919).

³ KIKKOJI: Biochem. Ztschr. **35**, 67 (1911).

⁴ TSCHITSCHIBABIN, ELGASIN, LENGOLD: Bull. Soc. chim. France (4), **43**, 240 (1928).

⁵ GATTERMANN: Liebigs Ann. **393**, 227 (1912).

⁶ TSCHITSCHIBABIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 447 (1911).

⁷ GATTERMANN: Liebigs Ann. **347**, 381 (1906).

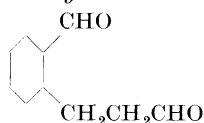
⁸ WISLICENUS, RUSS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 2719 (1910).

⁹ BURTON: Journ. chem. Soc. London **1932**, 748.

¹⁰ MEERWEIN: Journ. prakt. Chem. (2), **97**, 281 (1918).

¹¹ SCHORIGIN, ISSAGULIANZ, MATSCHINSKAJA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 389 (1933).

¹² OPPENHEIMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 2028 (1886).

42. *Hydrozimtcarbonsäuredialdehyd.*

20 g *A'*-Dialin, 80 g Eg 0° + 7—10proz. Ozon, 10 Stn. einleiten, + 80 g A 0° + allm. 20 g Zinkstaub. A: 40%.¹

43. *Diphenyldialdehyd-2.2'* OHCC₆H₄C₆H₄CHO.

12 g o-Jodbenzaldehyd, 12 g Cu-Pulver 210—220°.²

44. *Diphenyldialdehyd-4.4'* OHCC₆H₄C₆H₄CHO.

5 g p-Jodbenzaldehyd, 5 g Cu-Pulver 260°.³

45. *Diphenyldiacetaldehyd-2.2'* OHCC₆H₄C₆H₄CH₂CHO.

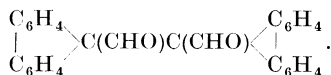
Bis-dimethylacetal: 10 g 2-Jodphenylacetaldehyddimethylacetal, 10 g Cu-Pulver 235—260°. A: 82,3%.⁴

46. *4.4'-Dimethyldiphenyldialdehyd-2.2'* OHCC₆H₃(CH₃)C₆H₃(CH₃)CHO.

5 g (6-Jod-3-methylbenzal)anilin, 5 g Cu-Pulver im H₂-Strom 210°.⁵

47. *6.6'-Dimethyldiphenyldialdehyd-2.2'* OHCC₆H₃(CH₃)C₆H₃(CH₃)CHO.

5 g (2-Jod-3-methylbenzal)anilin, 5 g Cu-Pulver 160°.⁶

48. *9.9'-Diformyldifluorenyl-9.9'*

9-Formylfluoren + überschüss. 50proz. FeCl₃ (in Eg) kochen. A: 70%.⁷

49. *11-Phenylundecapentaenal* C₆H₅[CH : CH]₅CHO.

130 g Zimtaldehyd, 105 g Crotonaldehyd, 5 g Piperidin, 5 g Eg in N₂. Anfangs kühlen, 12 Stn. stehen. A: 4,5 g. Daneben wenig *15-Phenylpentadecaheptaenal* C₆H₅[CH : CH]₇CHO.⁸

III. Cycloparaffinketone.

Ringketone.

Bei der trockenen Destillation⁹ der Salze¹⁰ höherer aliphatischer Dicarbonsäuren oder beim Leiten der Säuren über erhitzte Metalloxyde^{11, 12} entstehen

¹ BRAUNS, ZOBEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 2139 (1923).

² MAYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2304 (1911).

³ ULLMANN, LOEWENTHAL: Liebigs Ann. **332**, 77 (1904).

⁴ WEITZENBÖCK: Monatsh. Chem. **34**, 214 (1913).

⁵ MAYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1111 (1912).

⁶ MAYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 409 (1914).

⁷ WISLICENUS, RUSS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 2733 (1910).

⁸ KUHN, WALLENFELS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1331 (1937).

⁹ Eventuell im CO₂- oder H₂-Strom. ZELINSKY, RUDEWITSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 1342 (1895).

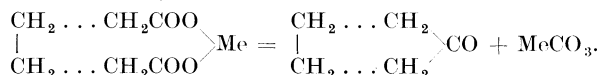
¹⁰ Eventuell unter Zusatz von *Natronkalk*. KIPPING: Journ. chem. Soc. London **67**, 350 (1895). — WALLACH, KEMPE: Liebigs Ann. **329**, 94 (1903). — KÖTZ, SCHWARZ: Liebigs Ann. **357**, 212 (1907).

¹¹ Oder *metallisches Eisen* oder *Zink*. D. R. P. 256 622 (1913).

¹² Oder beim Destillieren des Gemisches von Säure und Metalloxyd. Um die Säure fein verteilen zu können, löst man sie in Aether, der dann vor der Destillation vertrieben wird. ZELINSKY, REFORMATSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2944 (1895).

cyclische Ketone. Mit Vorteil werden dabei Metalle der 3. und 4. Gruppe des periodischen Systems benutzt, vor allem *Thorium*, *Cer*, *Yttrium* und *Thallium*¹ (*Methode von Ruzicka*). Bei der Vakuumdestillation² der polymethylen-carbonsauren Salze bei ca. 300° gelangt man zu cyclischen Ketonen mit bis zu 34 C-Atomen. Bei Systemen mit 9 und 10 Ringgliedern sind die Ausbeuten schlecht.³

Methylgruppen (und α - β -Doppelbindungen) in α - oder β -Stellung verhindern in den höheren Reihen die Ringschlußreaktion⁴ vollkommen oder nahezu. Weiter entferntes Methyl oder Doppelbindung außer α - β sind ohne Einfluß. Die summarische Reaktionsgleichung ist:



Als Zwischenprodukt ist das Säureanhydrid anzunehmen.⁵ Man kann (in den niederen Reihen) auch die *Anhydride ohne Zusätze* destillieren.^{6, 7, 8}

Die große Bildungstendenz des 5-Rings geht auch daraus hervor, daß *Cyclopentanon* in guter Ausbeute bei der Destillation von bernsteinsaurem Calcium entsteht.

Cyclopentanon: Adipinsäure mit BaO, BaCO₃, Ba(OH)₂, ThO₂, Urannitrat, FeSO₄, MnO. Oder durch Destillation von adipinsäurem Ca oder Zn. Destillation von bernsteinsaurem Ca (1).

Pimelinketon: pimelinsaures Ca oder Pimelinsäure über CaO, oder Pimelinsäureanhydrid dest. (3).

1-Methylcyclopentanon-2: α -Methyladipinsäure, CaO oder α -Methyladipinsäureanhydrid dest. (4).

1-Methylcyclopentanon-3: β -Methyladipinsäure, CaO, MnO, Zn oder ohne Katalysator dest. Oder das Anhydrid dest. (5).

Suberon: korksäures Ca oder Th, oder Korksäure, Fe oder Korksäureanhydrid dest. (8).

1-Methylcyclohexanon-2: α -Methylpimelinsäure, CaO dest. (9).

1-Methylcyclohexanon-3: β -Methylpimelinsäure, CaO dest. (10).

1-Methylcyclohexanon-4: γ -Methylpimelinsäure, CaO. dest. (11).

1.1-Dimethylcyclopentanon-2: α - α -Dimethyladipinsäureanhydrid dest. (12).

1.1-Dimethylcyclopentanon-3: β - β -dimethyladipinsäures Ca oder Anhydrid dest. (13).

1.3-Dimethylcyclopentanon-2: α - α' -Dimethyladipinsäure, CaO dest. (14).

Azelainketon: azelainsäures Th Vak. dest. (21).

1.1-Dimethylcyclohexanon-3: β - β -Dimethylpimelinsäure oder Anhydrid, oder Ca-Salz dest. (25).

¹ Anwendung von *Erbium*-, *Lanthan*-, *Didym*-, *Uransalzen*. Schw. P. 119619 bis 119622 (1927), 120150 (1927). — Ruzicka, Stoll: Helv. chim. Acta 16, 496 (1933); 17, 1308 (1934). — D. R. P. 256622 (1913). — Harries, Wagner: Liebigs Ann. 410, 36 (1915). ² Unter Zugabe wärmeleitender Metallspäne.

³ Bei den niederen Gliedern (5- bis 7-Ring) ist die Bildungstendenz der Ringketone am größten (A: 50—94%), fällt dann rasch auf ein Minimum (C₁₀ nur 0.2%) und steigt dann wieder auf einige Prozente. Ruzicka: Helv. chim. Acta 9, 499 (1926).

⁴ Ruzicka und Schöler: Helv. chim. Acta 11, 689 (1928); 15, 1459 (1932).

⁵ Bamberger: Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 3517 (1910). — Kalnin: Helv. chim. Acta 11, 996 (1928).

⁶ Montemartini: Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (5), 5 II, 228 (1893). — Blanc: Bull. Soc. chim. France (4) 3, 779 (1908).

⁷ Bouveault, Blanc: Compt. rend. Acad. Sciences 147, 1314 (1908).

⁸ Bouveault, Locquin: Bull. Soc. chim. France (4), 3, 448 (1908).

1.3-Dimethylcyclohexanon-2: α,α' -Dimethylpimelinsäuresaures Ca, Natronkalk Vak. dest. (28).

1-Methoethylcyclopentanon-2: α -Isopropyladipinsäureanhydrid dest. (31).

1.1.3-Trimethylcyclopentanon-2: α,α,α' -trimethyladipinsäures Ca, Natronkalk, oder Anhydrid dest. (33).

1-Methoethylcyclopentanon-3: β -Isopropyladipinsäureanhydrid dest. (34).

1.1.2-Trimethylcyclopentanon-3: α,β,β -Trimethyladipinsäure, CaO dest. (35).

Cyclononanon: sebacinsäures Th oder Sebacinsäure, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dest. (39).

1.1.4-Trimethylcyclohexanon-3: α,β',β' -Trimethylpimelinsäureanhydrid dest. (48).

1.2.4-Trimethylcyclohexanon-3: α,β,α' -Trimethylpimelinsäure, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dest. (49).

1-Methyl-3-methoethylcyclopentanon-2: α -Methylisopropyladipinsäureanhydrid dest. (50).

1.3-Diaethylcyclopentanon-2: α,α' -Diaethyladipinsäure dest. (52).

p-Menthanon-3: β -methyl- α -isopropylpimelinsäures Ca, Natronkalk dest. (60).

1.3-Diaethylcyclohexanon-2: α,α' -Diaethylpimelinsäure, Kalk dest. (61).

1-Methyl-3-isobutylcyclopentanon-4: β -Methyl- α -isobutyladipinsäure, CaO dest. (66).

Cyclodecanon: nonan-1.9-dicarbonsäures Th Vak. dest. Analog *Cycloundecanon bis Cyclooctadecanon*, *Methylcyclopentadecanone*, *Dimethylcyclotridecanon* auch mit Ce-, Er-, La-, Di-, UO_2 -, Y-Salzen (78).

Cyclononadecanon: octadecandicarbonsäures Th dest. (78).

Cycloheikosanon: eikosan-1.20-dicarbonsäures Y dest. *Cyclononakosanon*: octakosan-1.28-dicarbonsäures Y im Vak. dest. (78).

Cyclotricosanon: dokosandicarbonsäures Ce im Vak. dest. (78).

7-Methylcyclopentadecanon: 7-methyltetradecanon-1.4-dicarbonsäures Ce im Vak. dest. (78).

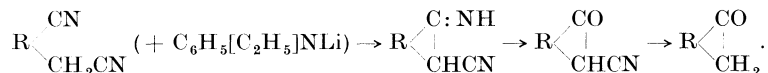
1-Methylcycloctetradecan-4-on: 3-methyltridecan-1.13-dicarbonsäures Y erhitzen.¹

1-Methylcyclopentadecan-4-on: 3-methyltetradecan-1.14-dicarbonsäures Th erhitzen.¹ Analog:

1-Methylcyclopentadecan-5-on.¹

Methode von ZIEGLER.^{2,3}

Durch Cyclisation der entsprechenden Dinitrile mittels *Phenyläthyl-lithiumamid* als Kondensationsmittel und Verseifen des Reaktionsproduktes werden die höheren Ketone mit Ausbeuten erhalten, die oft um mehr als eine Zehnerpotenz höher sind, als die nach dem Verfahren von Ruzicka erhältlichen.



Dipropylketon: 47,5 ccm aether. 1,06-n-Li-Phenyllösung, 4 g Diaethylamin rühren -10° . + 3 Mol Butyronitril 5 Min. rühren, $\frac{1}{2}$ St. kochen. Mit Wasser zers. α -Butyrylbutyronitril $\frac{1}{2}$ Stn. mit 70proz. H_2SO_4 kochen. A: 78%. Oder 0,26 Mol Aethylanilin, 100 ccm Ä, 13 ccm 10-n-Li-Butyl + 0,2 Mol Butyronitril 1 St. kochen. A: 90%. Analog mit höheren Nitrilen.

¹ Ruzicka, Schinz, Pfeiffer: Helv. chim. Acta 11, 691 (1928).

² Ziegler, Eberle, Ollinger: Liebigs Ann. 504, 94 (1933).

³ Siehe auch den Vortrag von Ziegler: „Über Ringschluß-Reaktionen“. Ber. Dtsch. chem. Ges. 67 A, 139 (1934).

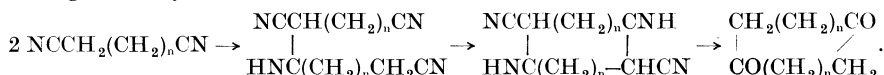
Suberon: aus Korksäurenitril, Li-Diaethylamid. A: schlecht.¹ (Cyansuberon 71%, mit Li-Aethylanilin A: 90%.)

Cyclooctanon: 0,2 Mol Azelainsäuredinitril, 500 ccm Ä in 130 Stn. in Li-Aethylanilin einfließen lassen. Cyancyclooctanon mit 48proz. HBr verseifen. Daneben 2,9-Dicyan-1,8-diketocyclohexadecan, daraus *1,8-Diketocyclohexadecan*.

Cyclopentadecanon (Exalton): 0,2 Mol 1,14-Dicyantetradecan + Li-Aethylanilin (aus 40 ccm 10-n-Li-butyl, 93 g Aethylanilin, 3 l Ä) in 14 × 24 Stn. A: 44%. Daneben *Cyclotriacontandion*: A: 18% und *cyclisches Triketon* C₄₅.

Cycloheptadecanon: analog. A: 52%. Daneben *Tetracontandion*. A: 18%.

Die Diketone entstehen infolge einer primären, bimolekularen Verkettung mit nachfolgender Cyclisation:



Bei den Cyclisationen aus den Dinitrilen schwanken die notwendigen Ä-Mengen zwischen 2—13 l für 10 g Substanz. Das Reaktionsvolumen wird durch Abzapfen von Ä konstant erhalten. Nach beendigter Reaktion mit viel W. versetzen, filtrieren, mit Ä waschen. Mit Dampf abblasen, Rückstand in CHCl₃ aufnehmen, eindampfen, mit 70proz. H₂SO₄ 6 Stn. im CO₂-Strom kochen.

Cycloheptacosanon C₂₁H₄₀O. A: 70%.

Cyclodocosanon C₂₂H₄₂O. A: 83%.

Cyclotricosanon C₂₃H₄₄O. A: 65%.

Cyclotetracosanon C₂₄H₄₆O. A: 74%.

Cyclopentacosanon C₂₅H₄₈O. A: 64,4%.

Cyclohexacosanon C₂₆H₅₀O. A: 67,9%.

Cyclooctacosanon C₂₈H₅₄O. A: 86,5%.

Cyclononacosanon C₂₉H₅₆O. A: 75,6%.

Cyclotritriacontanon C₃₃H₆₄O. A: 68%.²

Synthesen durch Alkylierung.

1-Methylcyclohexanon-2: 2-Chlorcyclohexanon-1, CH₃MgHal, Ä (9).

1,1-Dimethylcyclopentanon-2: 1-Methylcyclopentanon-2, NaNH₂, Ä, CH₃J (12).

1-Aethylcyclohexanon-2: 2-Chloreyclohexanon-1, C₂H₅MgHal, Ä (22).

1,1-Dimethylcyclohexanon-2: 1-Methylcyclohexanon-2, NaNH₂, Ä, CH₃J (24).

1,2-Dimethylcyclohexanon-3: 1-Methylcyclohexanol-3-on-2, CH₃MgJ, Ä (27).

1,3-Dimethylcyclohexanon-2: 1-Methylcyclohexanon-2-oxalylsäure-3-ester-Na, CH₃J (28).

1,3-Dimethylcyclohexanon-4: 1-Methylcyclohexanon-4, NaNH₂, CH₃J (29).

1,4-Dimethylcyclohexanon-2: 1-Methylcyclohexanon-3-oxalylsäureester-Na, CH₃J (30).

1,2,4-Trimethylcyclopentanon-3: 1,3-Dimethylcyclopentanon-4, NaNH₂, CH₃J (36).

1-Methoethylcyclohexanon-2: 2-Chlorcyclohexanon-1, IsopropylMgHal, Ä (42).

1-Methyl-3-ethylcyclohexanon-2: 1-Methylcyclohexanon-2, NaNH₂, C₃H₅J (43).

1-Methyl-3-ethylcyclohexanon-4: 1-Methylcyclohexanon-4, C₂H₅J, NaNH₂ (44).

¹ Die Verseifung des Cyansubérons verläuft nicht glatt.

² ZIEGLER, HECHELHAMMER: Liebigs Ann. 528, 114 (1937).

1-Methyl-4-äthylcyclohexanon-3: 1-Methylcyclohexanon-3-Na, C_2H_5J oder 1-Methylcyclohexanon-3, Oxalester, Na-Aethylat + C_2H_5J . Verseifen (45).

1.1.3-Trimethylcyclohexanon-2: 1.1-Dimethylcyclohexanon-2, $NaNH_2$, CH_3J (46).

1.3.5-Trimethylcyclohexanon-2: 1.3-Dimethylcyclohexanon-4, $NaNH_2$, CH_3J (47).

1.1.3.3-Tetramethylcyclopentanon-2: 1.1-Dimethyl(1.1.3-trimethyl)cyclopentanon-2, $NaNH_2$, CH_3J (54).

1.1.3.4-Tetramethylcyclopentanon-2: 1.2.4-Trimethylcyclopentanon-3, $NaNH_2$, CH_3J (55).

1-Methyl-4-propylcyclohexanon-3: 1-Methylcyclohexanon-3-Na, Propyljodid (57).

p-Menthanon-3: 1-Methylcyclohexanon-3, $NaNH_2$, Isopropyljodid (60).

1.1.4.4-Tetramethylcyclohexanon-2, 1'.1'-Dichlorderivat: 1'.1'-Dichlor-1.1.3-trimethylcyclohexen-3-on-2, CH_3MgJ , Å (63).

1.1.3.3-Tetramethylcyclohexanon-2: 1.1.3-Trimethylcyclohexanon-2, $NaNH_2$, CH_3J (64).

1.1.3.5-Tetramethylcyclohexanon-2: 1.3.5-Trimethylcyclohexanon-2, $NaNH_2$, CH_3J (65).

1.1.2.4.4-Pentamethylcyclopentanon-5: 1.1.3.4-Tetramethylcyclopentanon, $NaNH_2$, CH_3J (67).

1-Methyl(4²-methopropyl)cyclohexanon-3: 1-Methylcyclohexanon-3-Na, Isobutyljodid (69).

2-Methyl-p-menthanon-3: Menthon-Na, CH_3J (70).

1-Methyl-1.3-diaethylcyclohexanon-2: 1-Methylcyclohexanon-2, $NaNH_2$, C_2H_5J (71).

1-Methyl-2.4-diaethylcyclohexanon-3: 1-Methylcyclohexanon-3, $NaNH_2$, C_2H_5J (72).

1-Methyl-3.5-diaethylcyclohexanon-4: 1-Methyl-3-äthylcyclohexanon-4, $NaNH_2$, C_2H_5J (73).

1.1.2.5.5-Pentamethylcyclohexanon-6: 1-Methylcyclohexanon-3, $NaNH_2$, CH_3J (74).

1.1.3.3.5-Pentamethylcyclohexanon-2, 1.1.3.5-Tetramethylcyclohexanon-2, $NaNH_2$, CH_3J (75).

2-Äthylmenthon: Menthon-Na, C_2H_5J . Analog die *Homologen* (79).

1.1-Dipropylcyclohexanon-3: Cyclopentanol-1-carbonsäure-1-methylester, PropylMgBr, Å (80).

2.2-Dimethylmenthon: Menthon, $NaNH_2$, CH_3J (81).

1.1-Dimethyl-4.4-diaethylcyclohexanon-2, 1'.1'-Dichlorderivat: 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-äthylcyclohexen-3-on-2, C_2H_5MgJ , Å (82).

1-Propyl-1-butrylcyclopentan: Cyclopentanol-1-carbonsäure-1-methylester, PropylMgBr, Å (83).

1-Methyl-1.3.3-triaethylcyclohexanon-2: 1-Methyl-1.3-diaethylcyclohexanol-2, $NaNH_2$, C_2H_5J (85).

3-Methyl-1.1.5-triaethylcyclohexanon-6, 2-Methyl-1.1.5.5-tetramethylcyclohexanon-5, 5-Methyl-1.1.3.3-tetraethylcyclohexanon-2 analog. (85).

1-Methylcyclopentadecan-2-on: Cyclopentadecanon, $NaNH_2$, CH_3J (85 a).

Durch Ringerweiterung.

Mit Diazomethan gibt Cyclohexanon in Aether-Methanol hauptsächlich *Cycloheptanon* neben *Cyclooctanon*.¹ *Cycloheptanon* selbst reagiert nicht mit Diazo-

¹ MOSETTIG, BURGER: Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 3463 (1930). — D. R. P. 579309 (1933).

methan. Mit Diazoethan in Ä, 24 Stn. stehen, mit Methanol als Katalysator entsteht α -Methylcyclohexanon. Cyclopentanon, Diazomethan liefern vorwiegend Cycloheptanon, daneben etwas Cyclohexanon. α -Chlorcyclohexanon, Diazomethan fast quantitativ α -Chlorcycloheptanon, mit Diazoethan entsteht hauptsächlich Methylchlorcycloheptanon.¹

Cyclopentanon: Methylencyclobutanchlorhydrin oder Methylencyclobutandibromid, Wasser PbO (1).

1.1-Dimethylcyclopentanon-2: β -Cyclobutylpropylalkohol oder Dimethylcyclobutylcarbinol, Chromsäuregemisch (12).

Azelainketon: 1-Aminomethylcycloheptan, NaNO₂, Eg. Mit Eg-CrO₃ ox. (21).

1.1-Dimethylcyclohexanon-2: 1-(α -Oxyisopropyl)cyclopentanol-1, wäss. Oxalsäure dest. (24).

1.1-Diaethylcyclohexanon-2: Diaethyl(1-oxycyclopentyl)carbinol, H₂SO₄ (62).

Durch Ringbildung.

Suberon: 1.4-Dibrombutan, Acetondicarbonsäureester (8).

Durch Ringsprengung.

1.1.2.2-Tetramethylcyclopentanon-4: 2.2.3.3-Tetramethylbicyclo[-0.1.2.]pentanol-1-on-5 oder 4-Bromderivat, Na-Amalgam (53).

Nach GRIGNARD.

Cyclopentanon: ButylendiMgBr, Ä + CO₂ (1).

Pimelinketon: PentamethylendiMgBr, Ä mit CO₂ (3).²

Extracyclische Ketone.

Methode von GRIGNARD.

Methylcyclopropylketon: Cyclopropancarbonsäurenitril, CH₃MgBr, Ä (2).

Methylcyclobutylketon: Cyclobutancarbonsäureamid, CH₃MgJ, Ä (6).

Aethylcyclopropylketon: Cyclopropylecyanid, C₂H₅MgBr, Ä. Oder γ -Brom-(Chlor)butyronitril, C₂H₅MgBr, Ä (7).

Isopropylcyclopropylketon: Cyclopropylecyanid, IsopropylMgBr, Ä (16).

Propylcyclopropylketon: Cyclopropylecyanid, PropylMgBr, Ä (17).

Hexahydroacetophenon: Hexahydrobenzoylchlorid, CH₃MgJ, Ä (23).

1-Methyl-1-acetylcyclopentan: 1-Methylcyclopentancarbonsäurechlorid, CH₃·MgJ, Ä (32).

Valerylcyclopropan: Cyclopropylecyanid, ButylMgBr, Ä (37).

Isovalerylcyclopropan: Cyclopropylecyanid, IsobutylMgBr, Ä (38).

Cyclohexylacetone: Cyclohexylacetylchlorid, CH₃MgJ, Ä (41).

Butyrylcyclopentan: Cyclopentanol-1-carbonsäure-1-methylester, PropylMgBr, Ä (51).

Isoamylcyclopropylketon: Cyclopropylecyanid, IsoamylMgBr, Ä (56).

Butyrylcyclohexan: Hexahydrobenzoylchlorid, PropylMgBr, Ä (58).

1-Methyl-4-acetylcyclohexan: (4-Methylcyclohexyl)acetylchlorid, CH₃MgJ, Ä (59).

Isohexylcyclopropylketon: Cyclopropylecyanid, IsohexylMgBr, Ä (68).

Tetramethyl-2-acetylcyclopentan: Campholsäurechlorid, CH₃MgJ, Ä (76).

¹ GIRAITIS, BULLOCK: Journ. Amer. chem. Soc. 59, 951 (1937).

² BrMg(CH₂)₅MgBr + CO₂ → BrMg(CH₂)₅COOMgBr → (CH₂)₅ > CO + MgO + MgBr₂. GRIGNARD, VIGNON: Compt. rend. Acad. Sciences 144, 1358 (1907). — BRAUN, SOBECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 1921 (1911).

Mit Zinkalkylen.

- Methylcyclobutylketon*: Cyclobutancarbonsäurechlorid, $Zn(CH_3)_2$ (6).
Aethylcyclobutylketon: Cyclobutancarbonsäurechlorid, $Zn(C_2H_5)_2$ (15).
1-Methyl-1-acetylcyclopentan: 1-Methylcyclopentancarbonsäure-1-chlorid, $Zn(CH_3)_2$ (32).
Aethylcyclohexylketon: Hexahydrobenzoylchlorid, $Zn(C_2H_5)_2$ (40).
Tetramethyl-2-acetylcyclopentan: Campholsäurechlorid, $Zn(CH_3)_2$ (76).
1-Methyl-3-isopropyl-1-acetylcyclopentan: Fencholsäurechlorid, $Zn(CH_3)_2$ (77).
1.1.2.5-Tetramethyl-2-propionylcyclopentan: Campholsäurechlorid, $Zn(C_2H_5)_2$ (84).

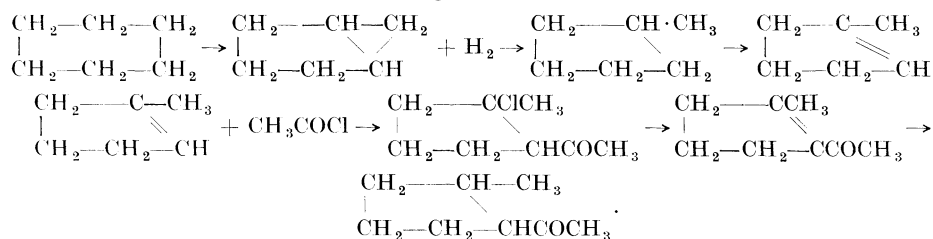
Durch Destillation von Carbonsäuresalzen usw.

- Methylcyclobutylketon*: cyclobutancarbonsaures Ca, $Ca(OH)_2$ dest. (6).
Hexahydroacetophenon: hexahydrobenzoesaures Ba, Ba-Acetat dest. (23).
Cyclohexylacetone: cyclohexylelessigsäures Ca, Ca-Acetat dest. (41).
Aethylcyclobutylketon: Cyclobutancarbonsäure, Propionsäure über $MnO + ZnO$ 410° (15).

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.¹

- Cyclopentylmethylketon*: Cyclopentan, Acetylchlorid, $AlCl_3$ (19).
1-Methyl-2-acetylcyclopentan: Methylcyclopentan, Acetylchlorid, $AlCl_3$ (20).
 Oder Cyclohexan, Acetylchlorid, $AlCl_3$.^{1,2}
2.3-Dimethyl-1-acetylcyclopentan: Methylcyclohexan, $AlCl_3$, Acetylchlorid³ (26).

Die Reaktion läßt sich durch folgendes Schema erklären:



Durch Ringschluß.

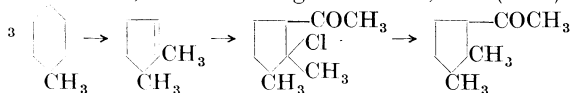
- Methylcyclopropylketon*: 5-Brompentanon-2, KOH dest. (2).
1-Methyl-2-propionylcyclopropan: Aethyl(γ -chlorbutyl)keton, alk. NH_3 oder KOH (18).

Durch Ringverengung.

- 1.1-Methylacetylcyclopentan*: Dimethylcyclohexandiol verd. H_2SO_4 (20 a).

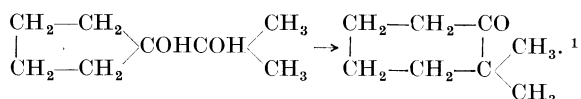
¹ UNGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 467 (1932). — HOPF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2739 (1931); **65**, 482 (1932). — E. P. 327 411 (1930). — NENITZESCU, JONESCU: Liebigs Ann. **491**, 189 (1931).

² Mit $AlCl_3 + 3\% FeCl_3$ verläuft die Reaktion zwischen Cyclohexan und Acetylchlorid etwas anders, als mit reinem $AlCl_3$. Es entstehen 62,4% ungesättigtes Keton (statt 8,7—53,7%). Mit $AlBr_3$ entsteht ausschließlich ungesättigtes Keton, mit $AlCl_3$ 85,1%, wenn man Cyclohexan auf die Verbindung $AlCl_3-CH_3COCl$ einwirken läßt. ZELINSKY, TARASSOWA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 1251 (1932). — WERTYPOVOCH, FIRLA: Liebigs Ann. **500**, 287 (1933).

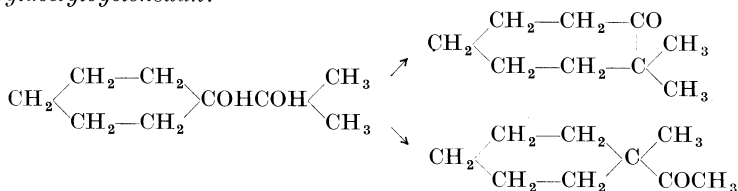


Durch Ringerweiterung.

2.2-Dimethylcyclohexanon: Durch Verschiebung einer Methylengruppe und Pinakolinumlagerung aus 1-Isopropylcyclopentan-1.6-diol:



2.2-Dimethylcycloheptanon: entsteht zu einem Drittel neben zwei Dritteln *1.1-Methylacetylcyclohexan*:²



Verbindungen mit Brückenbindung.

Durch Destillation von Säureanhydriden oder Erhitzen von Salzen.

Man arbeitet zweckmäßig im CO₂-Strom.

Norcampher: homonorcamphersaures Pb 100° (3).

Bicyclo[-1.2.3-]octanon-6: Cyclohexancarbonsäure-1-essigsäure-3, Ca(OH)₂ dest. (10).

Methylnorcampher: methylhomonorcamphersaures Pb dest. (16).

Campher: homocamphersaures Pb oder Ca, oder Anhydrid dest. (45).

Durch Alkylierung.

Fenchosantenon: 1-Methylbicyclo[-1.2.2-]heptanon, NaNH₂, CH₃J (69).

α-Methylcampher: Campher, NaNH₂, CH₃J. Analog *α-Aethyl-*, *α.α'-Dimethyl-*, *α-Propyl-*, *3.3-Dipropyl-*, *α-Isoamyl-*, *α-Heptylcampher* (48, 56).

Aethylthujon: Thujon, NaNH₂, C₂H₅J. Analog *Dimethylthujon*, *Propylthujon* (49).

Weitere Synthesen.

α-Isoamylcampher: Campher, Na, prim. Isoamylalkohol (48).

α-Propylcampher: Campher, Na-Propylat (56).

Camphenon: Diazocampher (mit Cu) erhitzen (61).

Verbindungen mit zwei Ringsystemen.

α-Oxo-α.β-dicyclopropylaethan: CyclopropylmethylMgBr, Ä, Cyclopropylcyanid (15).

Dicyclobutylketon: cyclobutancarbonsaures Ca, Ca(OH)₂ glühen (27).

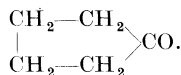
1-Cyclopentylcyclopentanon-2: Cyclopentanon im H₂-Strom über Ni bei 125° (44).

2'-Oxo-2.3'-dimethyldicyclopentyl: 1-Methylcyclopentanon-2, Wasserstoff, Ni 150° (51).

¹ MEERWEIN, UNKEL: Liebigs Ann. **376**, 152 (1910). Aus as. Diaethyltetramethylenglykol entstehen analog *2.2-Diaethylcyclohexanon* und *1.1-Aethylpropionylcyclopentan*. MEERWEIN: Liebigs Ann. **396**, 226 (1913).

² MEERWEIN: Liebigs Ann. **396**, 205 (1913). — TARBOURIECH: Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 75 (1913).

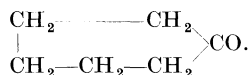
Beschreibung der Synthesen.

1. *Cyclopentanon*

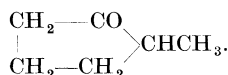
1. Bernsteinsaures Ca dest. A: gut.¹ Adipinsaures Ca bei 340° dest. A: 30%.² Adipinsaures Zn dest. A: über 50%.³
2. 10 g Methylencyclobutanchlorhydrin, 25 g PbO, 50 ccm Wasser 4 Stn. kochen. A: 60%.⁴ Auch mit Methylencyclobutandibromid A: gut.⁵
3. 200 g Adipinsäure + 10 g BaCO₃ 290—300°. A: 94%.⁶ + 10 g krist. Ba(OH)₂ in 1½ Stn. auf 290°, in 2 Stn. dest. A: 83%.^{7, 8, 9} Mit 1% Thoriumoxydhydrat A: 90%.⁸ Mit Urannitrat A: 85%.⁹ FeSO₄ A: über 90% (schäumt, unbequem).⁹ Mit MnO im CO₂-Strom bei 350° A: 80%.¹⁰ 2100 g Adipinsäure, 35 g BaO in 16 Stn. dest. A: 87%.¹¹
4. ButylendiMgBr, Ä + CO₂.¹²

2. *Methylcyclopropylketon*

1. 5-Brompentanon-2 auf konz. KOH, 100—112°, dest. A: fast quant.¹³
2. Cyclopropancarbonsäurenitril + CH₃MgBr, Ä. A: 40%.^{14, 15}

3. *Pimelinketon*

1. Pimelinsaures Ca dest. A: 32%. Oder 20 g Pimelinsäure, 40 g Kalk. A: 50%.¹⁶
2. Pimelinsäureanhydrid dest. A: fast quant.¹⁷
3. PentamethylendiMgBr, Ä + CO₂.¹⁸

4. *1-Methylcyclopentanon-2*

1. α-Methyladipinsäure, Kalk dest.^{17, 19}
2. α-Methyladipinsäureanhydrid 220°. A: fast quant.^{17, 19}

¹ METZNER, VORLÄNDER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 1885 (1898).

² HOLLEMAN, VAN DER LAAR, SLIGER: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **24**, 23 (1905).

³ GODCHOT, BEDOS: Compt. rend. Acad. Sciences **182**, 393 (1926).

⁴ DEMJANOW, DOJARENKO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 2732 (1922).

⁵ GUSTAVSON, BULATOW: Journ. prakt. Chem. (2), **56**, 93 (1897).

⁶ BOEDKER: Journ. Pharm. Chim. (8), **15**, 225 (1932).

⁷ Org.-Synth. I, 187 (1932).

⁸ ZELINSKY, SCHUIKIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2183 (1929).

⁹ D. R. P. 256622 (1913). — HARRIES, WAGNER: Liebigs Ann. **410**, 36 (1915).

¹⁰ SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 987 (1914).

¹¹ VAVON, APCHÉ: Bull. Soc. chim. France (4), **43**, 667 (1928).

¹² BRAUN, SOBECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1921 (1911).

¹³ ROSANOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **48**, 174 (1915).

¹⁴ BRUYLANTS: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **28**, 186 (1909).

¹⁵ BRUYLANTS: Bull. Soc. chim. Belg. **36**, 153, 519 (1927). Analog *Butyl-, Amyl-, Phenyl-, Benzylcyclopropylketon*.

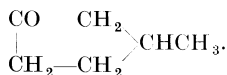
¹⁶ WISLICENUS, MAGER: Liebigs Ann. **275**, 357 (1893). — BAEYER: Liebigs Ann. **278**, 101 (1893).

¹⁷ BLANC: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 779 (1908).

¹⁸ GRIGNARD, VIGNON: Compt. rend. Acad. Sciences **144**, 1359 (1907).

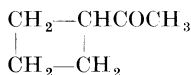
¹⁹ MONTEMARTINI: Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (5), **5 II**, 228 (1896).

5. 1-Methylcyclopentanon-3



- 10 g β -Methyladipinsäure, 30 g CaO dest. A: 37%.¹ Mit 50 g Zinkstaub 270 bis 280°. A: 81%.² Oder über MnO bei 350°. A: ausgezeichnet.⁸ Oder ohne Kat. 290—295°, dann 300—305°. A: 77%.^{2, 3, 4}
- β -Methyladipinsäureanhydrid dest. A: fast quant.⁵

6. Methylcyclobutylketon



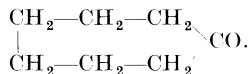
- Cyclobutancarbonsäures $\text{Ca} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ dest.⁶
- 18 g Cyclobutancarbonsäurechlorid sehr langsam auf 15 g $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, 50 g Ä unter 30° $\frac{1}{2}$ St. stehen. A: 11,6 g.⁷
- 40 g Cyclobutancarbonsäureamid auf 3 Mol CH_3MgJ , Ä. 6 Stn. kochen. A: über 25 g.⁸

7. Aethylcyclopropylketon



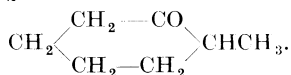
- Cyclopropyleyanid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: 67%.^{9, 10}
- 37 g γ -Brombuttersäurenitril + 12 g Mg, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, Ä. A: 12 g.¹¹ Auch mit γ -Chlorbutyronitril.¹²

8. Suberon



- Korksäures Ca in inert. Gasstrom dest. A: 34%.^{13, 14} Oder bei 10 mm Druck. A: 30%.¹⁵
- Korksäureanhydrid 250°, dann dest. A: fast quant.⁵
- Korksäure + Fe-Mehl 320—325°. A: gut.² Th -Salz Vak. 350—400° dest.¹⁶
- 1,4-Dibrombutan auf Acetondicarbonsäureester. A: gering.¹⁷

9. 1-Methylcyclohexanon-2



- 42 g α -Methylpimelinsäure, 110 g CaO dest. A: 15 g.¹⁸
- 2-Chlorcyclohexanon-1 + CH_3MgHal , Ä.¹⁹

¹ ZELINSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2489 (1902).

² D. R. P. 256 622 (1913).

³ Siehe Note 10 auf S. 761.

⁴ VOGEL: Journ. chem. Soc. London **1931**, 911. ⁵ Siehe Note 17 auf S. 761.

⁶ COLMAN, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **51**, 229 (1887).

⁷ PERKIN, SINCLAIR: Journ. chem. Soc. London **61**, 47 (1892).

⁸ ZELINSKY, GUTT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2432 (1908).

⁹ Siehe Note 14 auf S. 761.

¹⁰ Siehe Note 15 auf S. 761.

¹¹ BRUYLANTS: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **28**, 238 (1909).

¹² BOOCERÉ: Bull. Acad. Roy. Belg. **32**, 26 (1923).

¹³ Siehe Note 16 auf S. 761.

¹⁴ DAY, KON, STEVENSON: Journ. chem. Soc. London **117**, 643 (1920).

¹⁵ GODCHOT: Compt. rend. Acad. Sciences **171**, 1387 (1920).

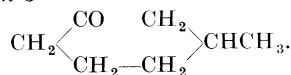
¹⁶ GODCHOT, CANQUIL: Chim. et Ind. **29**, Sond.-Nr. 6b (1933).

¹⁷ BRAUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1792 (1913).

¹⁸ ZELINSKY, GENEROSOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 731 (1896).

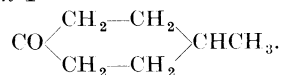
¹⁹ BOUVEAULT, CHEREAU: Compt. rend. Acad. Sciences **142**, 1087 (1906).

10. 1-Methylcyclohexanon-3



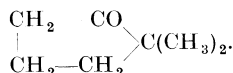
2 g β -Methylpimelinsäure, 5 g CaO dest.¹

11. 1-Methylcyclohexanon-4



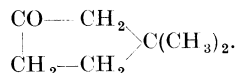
γ -Methylpimelinsäure, CaO dest.¹

12. 1.1-Dimethylcyclopentanon-2



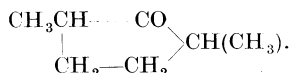
1. α,α -Dimethyladipinsäureanhydrid dest. A: fast quant.²
2. β -Cyclobutylpropylalkohol oder Dimethylcyclobutylcarbinol, Chromsäuregemisch.³
3. 1-Methylcyclopentanon-2, NaNH_2 , Ä + CH_3J .⁴

13. 1.1-Dimethylcyclopentanon-3



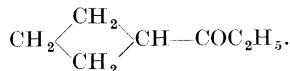
1. β,β -Dimethyladipinsäures Ca dest.⁵
2. β,β -Dimethyladipinsäureanhydrid dest. A: fast quant.²

14. 1.3-Dimethylcyclopentanon-2



13 g α,α' -Dimethyladipinsäure, 25 g CaO dest. A: 70%.⁶

15. Äthylcyclobutylketon



1. 50 g Cyclobutancarbonsäurechlorid auf 100 g Ä, 30 g Zinkaethyl in CO_2 . Ev. kühlen. A: gut.⁷
2. 30 g Cyclobutancarbonsäure, 67 g Propionsäure über $\text{MnO} + \text{ZnO}$ 410—420°. A: 50,6%.⁸

16. Isopropylcyclopropylketon



Cyclopropylecyanid, IsopropylMgBr, Ä. A: 60%.⁹

¹ EINHORN, EHRET: Liebigs Ann. **295**, 186 (1897).

² BLANC: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 479 (1904).

³ KISHNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 1215 (1910).

⁴ HALLER, CORNUBERT: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 300 (1914).

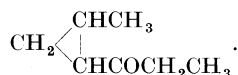
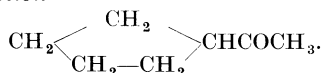
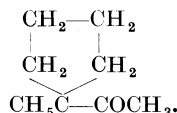
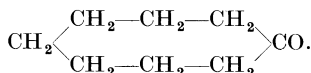
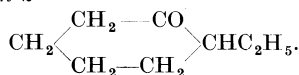
⁵ WALLACH, SCHEUNERT: Liebigs Ann. **324**, 110 (1902).

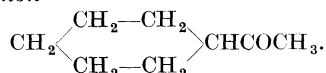
⁶ NOYES, KYRIAKIDES: Journ. Amer. chem. Soc. **32**, 1065 (1910).

⁷ PERKIN, SINCLAIR: Journ. chem. Soc. London **61**, 51 (1892).

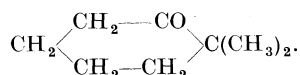
⁸ ZELINSKY, KASANSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1101 (1927).

⁹ BRUYLANTS: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **28**, 190 (1909).

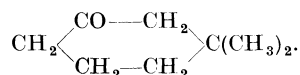
17. *Propylcyclopropylketon*Cyclopropancarbonylnitril, PropylMgBr, Ä.^{1, 2}18. *1-Methyl-2-propionylcyclopropan*Aethyl(γ -Chlorbutyl)keton + alk. NH₃ kochen oder + KOH 140—150°.³19. *Cyclopentylmethylketon*380 g Cyclopentan, 300 g AlCl₃ 0° + 150 g Acetylchlorid 2 T stehen.⁴20. *1-Methyl-2-acetylcyclopentan*200 ccm Methylcyclopentan, 60 g AlCl₃; 30 g Acetylchlorid mehrere Stunden stehen.^{4, 5, 6}20 a. *1-Methyl-1-acetylcyclopentan*16 g Dimethylcyclohexandiol, 50 ccm Wasser, etwas H₂SO₄ Rohr 3 Stn. 150 bis 160°.⁷21. *Azelainketon*1. Aminomethylcycloheptan, Eg, NaNO₂. Mit CrO₃, Eg ox.⁸2. Azelainsaures Th Vak. dest. 350—400°. A: 20%.⁹22. *1-Aethylcyclohexanon-2*2-Chlorcyclohexanon-1 + C₂H₅MgHal, Ä.¹⁰¹ MICHIELS: Bull. Soc. chim. Belg. **24**, 396 (1910).⁹ BRUYLANTS: Bull. Soc. chim. Belg. **36**, 519 (1927).³ WOHLGEMUTH: Ann. Chim. (9), **2**, 441 (1914); **3**, 142 (1915).⁴ NENITZESCU, CUNTUNIARI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 810 (1932).⁵ HOPFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2742 (1931).⁶ UNGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 467 (1932).⁷ NAMETKIN, DELEKTORSKAJA: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **55**, 514 (1924).⁸ WALLACH: Liebigs Ann. **353**, 327 (1907).⁹ GODCHOT, CANQUIL: Chim. et Ind. **29**, Sond.-Nr. 6b (1933).¹⁰ BOUVEAULT, CHEREAU: Compt. rend. Acad. Sciences **142**, 1087 (1906).

23. *Hexahydroacetophenon*

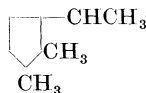
1. Hexahydrobenzoesaures Ba, Ba-Acetat dest.¹
2. Hexahydrobenzoylchlorid $-10^\circ + \text{CH}_3\text{MgJ}$, Ä. A: 60%.²

24. *1.1-Dimethylcyclohexanon-2*

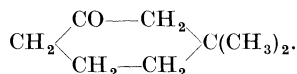
1. 1-(α -Oxyisopropyl)cyclopentanol-1, wäss. Oxalsäure dest.³
2. 1-Methylcyclohexanon-2, NaNH_2 , Ä + CH_3J Wb.⁴ A: 46%.

25. *1.1-Dimethylcyclohexanon-3*

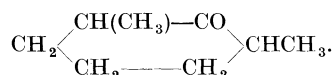
1. β . β -Dimethylpimelinsäure oder Ca-Salz + Natronkalk dest.⁵
2. β . β -Dimethylpimelinsäureanhydrid dest.²

26. *2.3-Dimethyl-1-acetylcyclopentan*

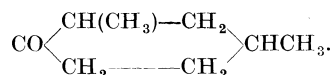
1000 ccm Methylcyclohexan, 800 g AlCl_3 , 400 g Acetylchlorid 24 Stn. stehen.⁷

27. *1.2-Dimethylcyclohexanon-3*

10 g 1-Methylcyclohexanol-3-on-2, 30 ccm Ä 0° auf 1,9 g Mg, 11,1 g CH_3J , 35 ccm Ä.⁸

28. *1.3-Dimethylcyclohexanon-2*

1. 10 g α . α' -dimethylpimelinsäures Ca, 10 g Natronkalk 400 mm dest. A: 40%.⁹
2. 1-Methylcyclohexanon-2-oxalylsäure-3-ester-Na + CH_3J Wb. bis neutral.¹⁰

29. *1.3-Dimethylcyclohexanon-4*

1-Methylcyclohexanon-4, NaNH_2 , Ä kochen, + CH_3J Wb.¹¹

¹ HELL, SCHAAL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4163 (1907).

² DARZENS, ROST: Compt. rend. Acad. Sciences **153**, 773 (1911).

³ MEERWEIN: Liebigs Ann. **405**, 143 (1914).

⁴ HALLER: Compt. rend. Acad. Sciences **170**, 700 (1920).

⁵ LESER: Bull. Soc. chim. France (3), **21**, 547 (1899). — WALLACH, KÖHLER: Liebigs Ann. **339**, 111 (1905). ⁶ Siehe Note 2 auf S. 763.

⁷ NENITZESCU, CIORĂNESCU, CANTUNIARI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 277 (1937).

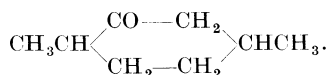
⁸ KÖTZ, BLENDERMANN, SIRRINGHAUS, ROSENBAACH: Liebigs Ann. **400**, 65 (1913).

⁹ KIPPING: Journ. chem. Soc. London **67**, 350 (1895).

¹⁰ WALLACH: Liebigs Ann. **397**, 197 (1913).

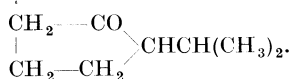
¹¹ HALLER: Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 739 (1908).

30. 1.4-Dimethylcyclohexanon-2



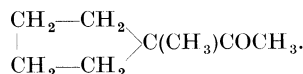
100 g 1-Methylcyclohexanon-3, 125 g Oxalester E.K. + 20 g Na, 400 ccm A. A im Vak. abdest. im H₂-Strom, + 130 g CH₃J Wb. bis neutral.^{1, 2}

31. 1-Methoethylcyclopentanon-2



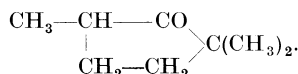
α -Isopropyladipinsäureanhydrid dest.³

32. 1-Methyl-1-acetylcyclopentan



29,2 g 1-Methylcyclopentancarbonsäure-1-chlorid + 31,1 g CH₃J, 5,7 g Mg, 100 ccm Ä —15°. A: 15 g. Mit Zn(CH₃)₂ A: gering.⁴

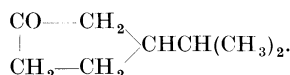
33. 1.1.3-Trimethylcyclopentanon-2



1. α,α,α' -Trimethyladipinsäureanhydrid dest.³ Oder das Ca-Salz + 1 T. Natronkalk dest.⁵

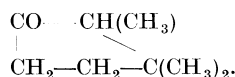
2. 1.1-Dimethylcyclopentanon-2, NH₂Na, Ä kochen, + CH₃J kochen.⁶

34. 1-Methoethylcyclopentanon-3



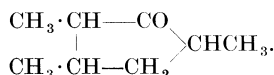
β -Isopropyladipinsäureanhydrid dest.⁷

35. 1.1.2-Trimethylcyclopentanon-3



α,β,β -Trimethyladipinsäure, 2 T. Kalk dest.⁸

36. 1.2.4-Trimethylcyclopentanon-3



1.3-Dimethylcyclopentanon-4, NaNH₂, Ä, CH₃J Wb.⁹

¹ Siehe Note 10 auf S. 765.

² KÖTZ, BLENDERMANN, MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3704 (1912).

³ BLANC: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 782 (1908).

⁴ MEERWEIN: Liebigs Ann. **405**, 172 (1914); **417**, 264 (1918).

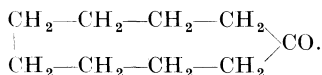
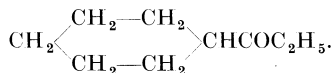
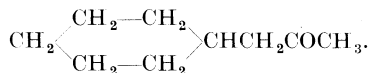
⁵ WALLACH, KEMPE: Liebigs Ann. **329**, 94 (1903).

⁶ HALLER, CORNUBERT: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 300 (1914).

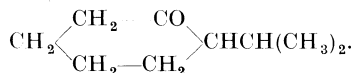
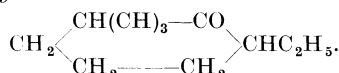
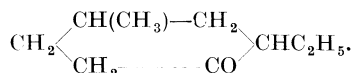
⁷ BOUVEAULT, BLANC: Compt. rend. Acad. Sciences **147**, 1314 (1908).

⁸ NOYES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 55 (1900).

⁹ HALLER, CORNUBERT: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 1619 (1914).

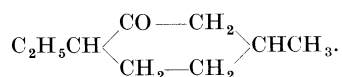
37. *Valerylcyclopropan*Cyclopropancarbonsäurenitril, ButylMgBr, Ä.¹38. *Isovalerylcyclopropan*Cyclopropancarbonsäurenitril, IsobutylMgBr, Ä.¹39. *Cyclononanon*Sebacinsäure + üb. frisch gelöschtem Kalk dest. A: sehr gering. *Th*-Salz dest. A: 3%.²40. *Aethylcyclohexylketon*Hexahydrobenzoylchlorid + 2 Mol Zn (C₂H₅)₂.³41. *Cyclohexylacetone*

1. Cyclohexylessigsäures Ca + Ca-Acetat dest.⁴
2. Cyclohexylacetylchlorid —10° + CH₃MgJ, Ä.⁵

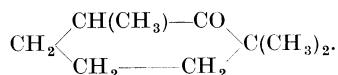
42. *1-Methoethylcyclohexanon-2*2-Chloreyclohexanon-1 + IsopropylMgHal, Ä.⁶43. *1-Methyl-3-ethylcyclohexanon-2*1-Methylcyclohexanon-2, NaNH₂, Ä + C₂H₅J.⁷44. *1-Methyl-3-ethylcyclohexanon-4*1-Methylcyclohexanon-4, NaNH₂, Ä, C₂H₅J Wb.⁸

- ¹ MICHELS: Bull. Soc. chim. Belg. **24**, 396 (1910).
- ² WILSTÄTTER, KAMETAKA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3876 (1907). — RUIZICKA, BRUGGER: Helv. chim. Acta **9**, 389 (1926).
- ³ SCHARWIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 2864 (1897).
- ⁴ WALLACH: Liebigs Ann. **353**, 300 (1907).
- ⁵ DARZENS, ROST: Compt. rend. Acad. Sciences **153**, 775 (1911).
- ⁶ BOUVEAULT, CHEREAU: Compt. rend. Acad. Sciences **142**, 1087 (1906).
- ⁷ HALLER: Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 182 (1913).
- ⁸ HALLER: Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 741 (1913).

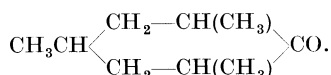
45. 1-Methyl-4-ethylcyclohexanon-3

1. 1-Methylcyclohexanon-3-Na, Ä, C₂H₅J Wb.¹2. 1-Methylcyclohexanon-3, Oxalester, Na-Aethylat + C₂H₅J 12 Stn. kochen. Mit 10proz. NaOH kochen.²

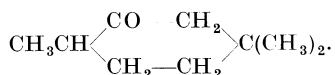
46. 1.1.3-Trimethylcyclohexanon-2

1.1-Dimethylcyclohexanon-2, NaNH₂, Ä + CH₃J kochen.³

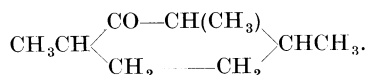
47. 1.3.5-Trimethylcyclohexanon-2

1.3-Dimethylcyclohexanon-4, NaNH₂, Ä + CH₃J kochen.¹

48. 1.1.4-Trimethylcyclohexanon-3

 $\alpha.\beta'.$ -Trimethylpimelinsäureanhydrid dest.⁴

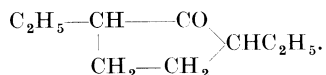
49. 1.2.4-Trimethylcyclohexanon-3

16 g $\alpha.\beta.\alpha'$ -Trimethylpimelinsäure, Ä + 40 g Ca(OH)₂, Ä verjagen, dest. A: 13 g.⁵50. 1-Methyl-3-methoxyethylcyclopentanon-2 (CH₃)[(CH₃)₂CH]C₅H₆O.
 α -Methyl- α -isopropyladipinsäureanhydrid dest.⁴ ⁶

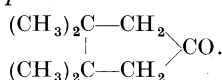
51. Butyrylcyclopentan

Cyclopentanol-1-carbonsäure-1-methylester, PropylMgBr, Ä.⁷

52. 1.3-Diaethylcyclopentanon-2

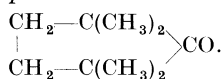
 $\alpha.\alpha'$ -Diaethyladipinsäure dest.⁸¹ HALLER: Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 738 (1913).² KÖTZ, BLENDERMANN: Journ. prakt. Chem. (2), **88**, 259 (1913).³ HALLER: Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 180 (1913).⁴ BLANC: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 779 (1908).⁵ ZELINSKY, REFORMATSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2944 (1895).⁶ BOUVEAULT, LOCQUIN: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 448 (1908).⁷ MEERWEIN: Liebigs Ann. **419**, 160 (1919).⁸ ZELINSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1541 (1897).

53. 1.1.2.2-Tetramethylcyclopentanon-4



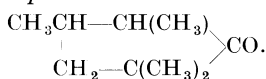
2.2.3.3-Tetramethylbicyclo[-0.1.2-]pentanol-1-on-5 oder 4-Bromderivat in alkal. Lösung + 2proz. Na-Am.¹

54. 1.1.3.3-Tetramethylcyclopentanon-2



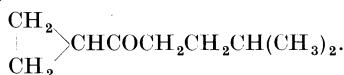
1.1-Dimethyl(1.1.3-trimethyl)cyclopentanon-2, NaNH₂, Ä, CH₃J Wb.²

55. 1.1.3.4-Tetramethylcyclopentanon-2



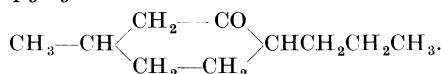
25 g 1.2.4-Trimethylcyclopentanon-3, 9 g NaNH₂, 200 g Ä kochen bis NH₃ ausgetrieben, + 33 g CH₃J, Ä 4 Stn. kochen.³

56. Isoamylcyclopropylketon



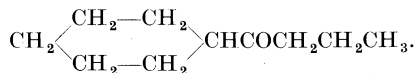
Cyclopropancarbonylnitril, IsoamylMgBr, Ä.⁴

57. 1-Methyl-4-propylcyclohexanon-3



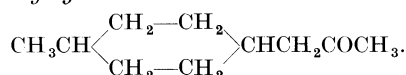
1-Methylcyclohexanon-3-Na + Propyljodid.⁵

58. Butyrylcyclohexan

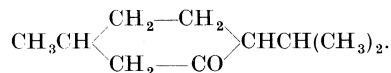


Hexahydrobenzoylchlorid, 1 T. Ä + PropylMgBr, Ä -10°. A: 60%.⁶

59. 1-Methyl-4-acetylcyclohexan



(4-Methylcyclohexyl)acetylchlorid, CH₃MgJ, Ä -10°. A: 60%.⁶

60. *p*-Menthanon-3

1. 12 g β-Methyl-α-isopropylpimelinsäure in Ca-Salz verwandeln, + 9 g Natronkalk in 3—4 Stn. dest.⁷

2. 1-Methylcyclohexanon-3, NaNH₂, Ä oder Bzl + Isopropyljodid kochen.⁸

¹ FRANCIS, WILLSON: Journ. chem. Soc. London **103**, 2244 (1913).

² HALLER, CORNUBERT: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 300 (1914).

³ HALLER, CORNUBERT: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 1619 (1914).

⁴ MICHELS: Bull. Acad. Roy. Belg. **1912**, 10.

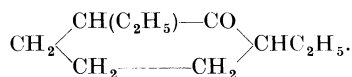
⁵ HALLER: Compt. rend. Acad. Sciences **140**, 128 (1905).

⁶ DARZENS, ROST: Compt. rend. Acad. Sciences **153**, 773 (1911).

⁷ KÖTZ, SCHWARZ: Liebigs Ann. **357**, 212 (1907).

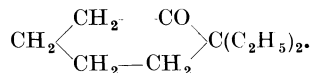
⁸ HALLER, MARTINE: Compt. rend. Acad. Sciences **140**, 130 (1905).

61. 1.3-Diaethylcyclohexanon-2



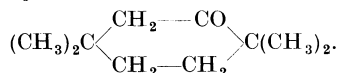
70 g α,α' -Diaethylpimelinsäure + 175 g Kalk im CO_2 -Strom dest. A: 11 g.¹

62. 1.1-Diaethylcyclohexanon-2



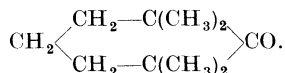
100 g Diaethyl(1-oxycyclopentyl)carbinol 10—20° in 720 g H_2SO_4 einrühren. 2 Stn. stehen. A: 20%.²

63. 1.1.4.4-Tetramethylcyclohexanon-2



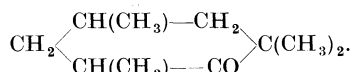
1'.1'-Dichlorderivat: 10 g 1'.1'-Dichlor-1.1.3-trimethylcyclohexen-3-on-2, 75 ccm Ä auf 4,8 g Mg, 32 g CH_3J , 200 ccm Ä. 2 Stn. kochen. A: sehr gut.³

64. 1.1.3.3-Tetramethylcyclohexanon-2



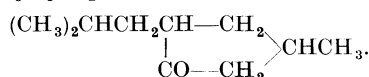
1.1.3-Trimethylcyclohexanon-2, NaNH_2 , CH_3J , Ä. A: quant.⁴

65. 1.1.3.5-Tetramethylcyclohexanon-2



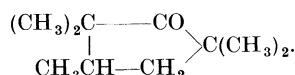
1.3.5-Trimethylcyclohexanon-2, NaNH_2 , CH_3J , Ä.⁴

66. 1-Methyl-3-isobutylcyclopentanon-4



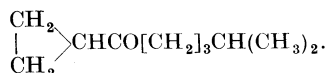
12 g β -Methyl- α -isobutyladipinsäure, 24 g CaO dest. A: 47%.⁵

67. 1.1.2.4.4-Pentamethylcyclopentanon-5



1.1.3.4-Tetramethylcyclopentanon-2, NaNH_2 , CH_3J , Ä.⁶

68. Isohexylcyclopropylketon



Cyclopropancarbonsäurenitril, IsohexylMgBr, Ä.⁷

¹ ZELINSKY, RUDEWITSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 1342 (1895).

² MEERWEIN: Liebigs Ann. **396**, 227 (1913).

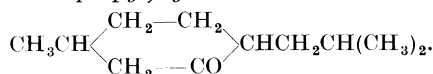
³ AUWERS, HESSENLAND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 1809 (1908).

⁴ HALLER: Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 181 (1913).

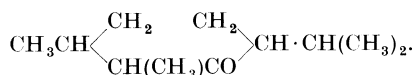
⁵ DIECKMANN: Liebigs Ann. **317**, 85 (1901).

⁶ HALLER, CORNUBERT: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 1620 (1914).

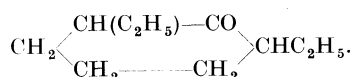
⁷ MICHIELS: Bull. Acad. Roy. Belg. **1912**, 10.

69. 1-Methyl-4-(4²-methopropyl)cyclohexanon-31-Methylcyclohexanon-3-Na + etwas üb. Isobutyljodid, Toluol kochen.¹

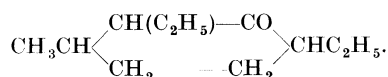
70. 2-Methyl-p-menthanon-3

Menthon-Na, CH₃J.²

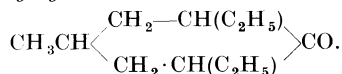
71. 1-Methyl-1.3-diaethylcyclohexanon-2

1-Methylcyclohexanon-2 oder 1-Methyl-3-äthylcyclohexanon-2 + NaNH₂, C₂H₅J, Ä kochen.³

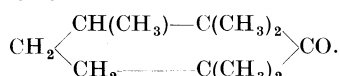
72. 1-Methyl-2.4-diaethylcyclohexanon-3

1-Methylcyclohexanon-3 2mal + NaNH₂, C₂H₅J, Ä kochen.⁴

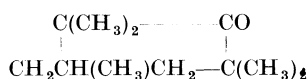
73. 1-Methyl-3.5-diaethylcyclohexanon-4

1-Methyl-3-äthylcyclohexanon-4, NaNH₂, C₂H₅J, Ä kochen.⁴

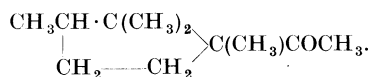
74. 1.1.2.5.5-Pentamethylcyclohexanon-6

1-Methylcyclohexanon-3, Ä 4mal mit NaNH₂, CH₃J kochen.¹

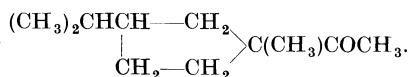
75. 1.1.3.3.5-Pentamethylcyclohexanon-2

1.1.3.5-Tetramethylcyclohexanon-2, NaNH₂, CH₃J, Ä kochen.⁴

76. Tetramethyl-2-acetylcyclopentan

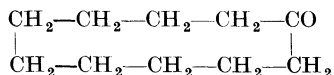
1. 119 g Campholsäurechlorid auf 60 g Zn(CH₃)₂, 180 ccm Ä. 1 St. stehen. A: 93%.⁵2. Campholsäurechlorid, CH₃MgJ, Ä. A: 93%.^{5, 6}3. 19 g Campholsäurechlorid auf 26 g Acetessigester, 4,6 g Na, 250 ccm Ä. A: 24g.⁶¹ HALLER: Compt. rend. Acad. Sciences **140**, 128 (1905).² HALLER: Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 1140 (1904).³ Siehe Note 4 auf S. 770.⁴ HALLER: Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 738 (1913).⁵ MEERWEIN: Liebigs Ann. **417**, 270 (1918).⁶ RUPE, KLOPPENBURG: Helv. chim. Acta **2**, 368 (1919).

77. 1-Methyl-3-isopropyl-1-acetylcyclopentan



39,5 g Fencholsäurechlorid langsam auf 20 g $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, 70 ccm Ä. 1 St. stehen, evtl. kühlen. A: 88%¹

78. Cyclodecanon



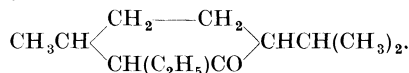
Nonan-1.9-dicarbonsaures *Th* bei 12 mm, dann 30—40 mm 350—400°, dann bei 500° dest. A: 0,2%²

Analog *Cycloundecanon-bis-cyclooctadecanon*, *Methylcyclopentadecanone*, *Dimethylcyclotridecanon*. Auch mit *Ce*-Salzen,^{2,3} *Er*-, *La*-, *Di*-, UO_2 -, *Y*-Salzen.⁴

Cyclononadecanon: mit octadecandicarbonsaurem *Th* A: 2,5%. *Cycloheinekosanon*: aus eikosan-1.20-dicarbonsaurem *Y*. A: 3,8%. *Cyclononakosanon*: aus oktakosan-1.28-dicarbonsaurem *Y*.⁵

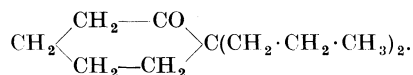
Cyclotrikosanon: dokosandisaures *Ce*, Vak. dest.⁶ *7-Methylpentadecanon*: 7-Methyl-tetradecan-1.4-disaures *Ce* dest.⁷

79. 2-Aethylmenthon



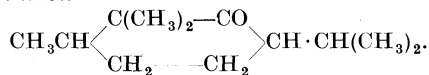
Menthon-Na, Ä, CH_3J kochen.⁸ Analog *2-Propylmenthon*, *2-Isobutylmenthon*, *2-Isoamylmenthon*.⁸

80. 1.1-Dipropylcyclohexanon-2



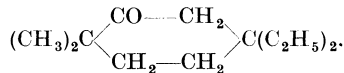
Cyclopentanol-1-carbonsäure-1-methylester, PropylMgBr , Ä. A: gering.⁹

81. 2.2-Dimethylmenthon



Menthon, erst in *Bzl*, dann in Toluol kochen mit CH_3J , NaNH_2 .¹⁰

82. 1.1-Dimethyl-4.4-diaethylcyclohexanon-2



1'1'-Dichlorderivat: 10 g 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-ethylcyclohexen-3-on-2 auf 4,5 g Mg , 28,8 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, 200 ccm Ä. 2 Stn. kochen. A: fast quant.¹¹

¹ MEERWEIN: *Liebigs Ann.* **405**, 161 (1914).

² RUZICKA, STOLL, SCHINZ: *Helv. chim. Acta* **9**, 252 (1926).

³ Schw. P. 113546 (1926). ⁴ Schw. P. 119619—119622 (1927), 120150 (1927).

⁵ RUZICKA, STOLL, SCHINZ: *Helv. chim. Acta* **11**, 1174 (1928).

⁶ RUZICKA, STOLL: *Helv. chim. Acta* **16**, 496 (1933).

⁷ RUZICKA, STOLL: *Helv. chim. Acta* **17**, 1308 (1934).

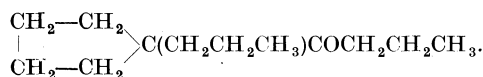
⁸ HALLER: *Compt. rend. Acad. Sciences* **138**, 1140 (1904).

⁹ MEERWEIN: *Liebigs Ann.* **419**, 161 (1919).

¹⁰ HALLER: *Compt. rend. Acad. Sciences* **156**, 1204 (1913).

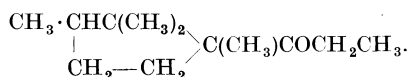
¹¹ AUWERS, LANGE: *Liebigs Ann.* **409**, 179 (1915).

83. 1-Propyl-1-butyrylcyclopentan



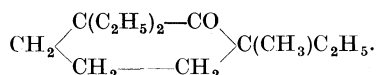
Cyclopentanol-1-carbonsäure-1-methylester, PropylMgBr, Ä. A: gering.

84. 1.1.2.5-Tetramethyl-2-propionylcyclopentan



Campholsäurechlorid + $\frac{1}{2}$ Mol Zn(C₂H₅)₂ E.K. 1 St. stehen. A: 95%.²

85. 1-Methyl-1.3.3-triaethylcyclohexanon-2



1-Methyl-1.3-diaethylcyclohexanol-2, NaNH₂, C₂H₅J, Ä kochen.³ Analog 3-Methyl-1.1.5-triaethylcyclohexanon-6, 2-Methyl-1.1.5.5-tetraethylcyclohexanon-6, 5-Methyl-1.1.3.3-tetraethylcyclohexanon-2.³

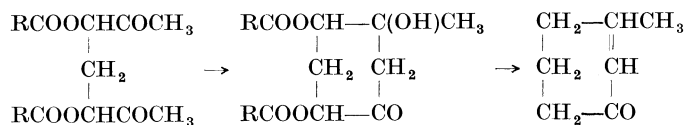
85 a. 1-Methylcyclopentadecanon-2.

4 g Cyclopentadecanon, 100 ccm Ä 0° auf 4 g NaNH₂, mehrere Stunden rühren, 2 T 15° schütteln. Na-Verbindung 2 T + üb. CH₃J, Ä kochen.⁴

Ungesättigte Ketone.

 Methode von KNOEVENAGEL.⁵

Methylen-, Aethyliden-, Isobutylidendiacetessigester, Methylen-bis-acetondicarbonsäureester usw., Verbindungen, die leicht cyclisiert werden und dann als Cyclohexanolondicarbonsäureester zu betrachten sind,⁶ gehen unter der Einwirkung von Säure oder Lauge in Δ²-Cyclohexenone über:



1-Methylcyclohexen-1-on-3: Methylen-bis-acetessigester, verd. H₂SO₄ (1).

1.3-Dimethylcyclohexen-3-on-5: Aethyliden-bis-acetylaceton mit Lauge oder Aethyliden-bis-(aceton-α.α'-dicarbonsäure)ester mit verd. H₂SO₄ (6).

1-Methyl-3-aethylcyclohexen-6-on-5: Propyliden-bis-acetessigester, verd. KOH (20).

m-Menthen-6-on-5: Isobutyliden-bis-acetessigester, verd. KOH (31).

1-Methyl-3-propylcyclohexen-6-on-5: Butyliden-bis-acetessigester, verd. KOH (35).

1-Methyl-3-hexylcyclohexen-6-on-5: Oenanthyliden-bis-acetessigester, verd. KOH (52).

¹ Siehe Note 9 auf S. 772.

² RUPE, KLOPPENBURG: Helv. chim. Acta **2**, 373 (1919).

³ HALLER: Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 739 (1913).

⁴ RUZICKA, STOLL, SCHINZ: Helv. chim. Acta **11**, 693 (1928).

⁵ KNOEVENAGEL: Liebigs Ann. **288**, 344, 360 (1895); **289**, 131 (1895). — KNOEVENAGEL, KLAGES: Liebigs Ann. **281**, 97 (1894).

⁶ KNOEVENAGEL: Liebigs Ann. **332**, 22 (1904).

Weitere Synthesen unter Ringschluß.

1-Methylcyclohexen-1-on-3: Heptandion-2,6, 40proz. NaOH (1).

1-Methyl-2-äthylcyclopenten-1-on-5: α,β -Dipropionyläthan, methylalk. KOH (12).

1.1.2.5-Tetramethylcyclohexen-4-on-6: 2,3-Dimethylhepten-3-dicarbonsäure-2,6, Acetanhydrid (41).

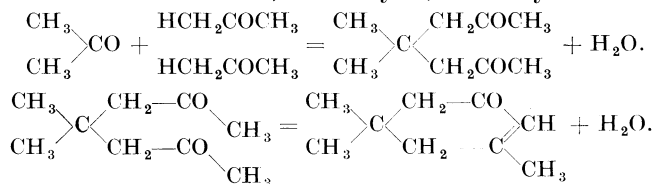
Destillation von Säureanhydriden oder Salzen.

Pulegenon: camphersaures Ca, oder das Reaktionsprodukt von Dibrombucco-campher und KOH dest. (24).

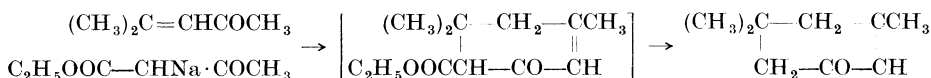
Cyclooctadecen-9-on-1: Nonadecen-9-dicarbonsäure-1.19-*Y-Salz* im Vak. a. 450° (71).

Synthesen durch Acetonkondensation.

Isophoron: aus Aceton und Kalk, Na-Aethylat, Na-Acetylen oder Na-NH₂ (21):

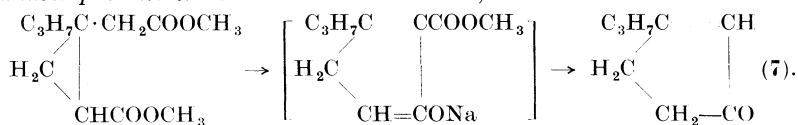


Aus Na-Acetessigester und Mesityloxyd durch Anlagerung (21):



Synthesen durch Ringumlagerung.

Tanacetophoron: α -Tanacetondicarbonsäure, Natronkalk:



Mit zinkorganischen Verbindungen.

α -*Aethyl- Δ' -cyclopentenylacetone*: α -Aethylcyclopentenylacetylchlorid, CH₃ZnJ (18a).

Methode von GRIGNARD.

β,γ -*Pulenon*, *1.1'-Dichlorderivat*: 1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2,4-on-6, CH₃MgJ, Ä (22).

1.1-Dimethyl-4-äthylcyclohexen-2-on-6, *1.1'-Dichlorderivat*: 1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2,4-on-6, C₂H₅MgJ, Ä (32).

1.1-Dimethyl-2-isopropylcyclohexen-5-on-4, *1.1'-Dichlorderivat*: 1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2,5-on-4, IsopropylMgBr, Ä (47).

Durch Alkylierung (evtl. unter Ringschluß).

1.2.3-Trimethylcyclopenten-3-on-5: α,β -Diacetyl adipinsäureester, CH₃J, Na (14).

1.3-Dimethyl-2-äthylcyclopenten-3-on-5: α,β -Diacetylbuttersäureester, C₂H₅J, Na-Aethylat (28).

1.1.2.5-Tetramethylcyclohexen-2-on-6: Dimethylhexen-3-dicarbonsäure-1,5-diester, Na, CH₃J (40).

Dimethylisothujon: Isothujon, NaNH₂, CH₃J (50).

Verbindungen mit zwei Doppelbindungen.

1.1.2.5-Tetramethylcyclohexadien-2.5-on-4, 1'.1'-Dichlorderivat: Pseudocumol, CHCl_3 , Lauge (59).

Cyclische Ketone mit ungesättigter Seitenkette.

Durch Destillation von Salzen oder Säureanhydriden.

1-Methyl-3-isopropylidencyclopentanon-2: camphersaures Ca dest. (25).

1-Methyl-3-(propen-3²-yl)cyclopentanon-4: Methylallyladipinsäureanhydrid dest. (23).

Nach GRIGNARD.

Isoamylidihydrocarvon: Carvon, IsoamylMgJ, Ä (57).

α -Aethylidencampher: α -Chlormethylencampher, CH_3MgBr , Ä (64).

α -Propylidencampher: α -Chlormethylencampher $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (68).

Kondensationen mit Aceton.

Isopropylidencyclopentanon-2: Cyclopentanon, Aceton, Na-Aethylat (11).

1-Methyl-3-isopropylidencyclopentanon-2: 1-Methylcyclopentanon-2, Aceton, Na-Aethylat (25).

1-Methyl-3-isopropylidencyclopentanon-4: 1-Methylcyclopentanon-3, Aceton, Na-Aethylat (26).

Durch Alkylierung.

Allylcyclohexanon-2: Cyclohexanon-2, NaNH_2 , Allyljodid (18).

1-Methyl-4-(propen-4²-yl)cyclohexanon-3: 1-Methylcyclohexanon-3-Na, Allyljodid (30).

1-Methyl-3-allylcyclohexanon-2: 1-Methylcyclohexanon-2, NaNH_2 , Allyljodid (36).

1-Methyl-3-allylcyclohexanon-4: analog (36).

1-Methyl-4-allylcyclohexanon-3: 1-Methylcyclohexanon-3-Na mit Allyljodid oder Oxalester (38).

1.4-Dimethyl-2-allylcyclopentanon-3: 1.3-Dimethylcyclopentanon-4, NaNH_2 , Allyljodid (43).

2-Allylmenthon: Menthon, NaNH_2 , Allyljodid (53).

Verbindungen mit zwei Kernsystemen.¹

Bicyclopentenpentanon: Cyclopentanon mit Na-Aethylat oder HCl. Adipinsäures Ca dest. (60).

1-Methyl-3-cyclopentylidencyclopentanon-2: 1-Cyclopentylidencyclopentanon-2-Na, CH_3J (62).

1-Cyclohexylidencyclohexanon-2: Cyclohexanon mit Na-Aethylat, NaNH_2 , CaH_2 , KOH oder H_2SO_4 . Cyclohexen-1-al-1-acetacetal, Eg-Br. (63).

1-Hexahydrobenzoylcyclohexen-1: Δ' -Tetrahydrobenzoylchlorid, Cyclohexyl-MgBr, Ä (67).

1-Methyl-3-(4-methylcyclohexyliden)cyclohexanon-4: 1-Methylcyclohexen-3-ol-4-acetat, Eg-Br. 1-Methylcyclohexanon 4-mit CaH_2 , Ca_2C oder NaH_2 (70).

Verbindungen mit Extracyclocarbonyl.

Durch Ringverengung.

1-Acetylcyclopenten-1: Cyclohexen-1-yl-essigsäure oder 1-Methylcyclohexen-1, KMnO_4 (2).

¹ *Cyclopentenotetralon*. FILSER, SELIGMANN: Journ. Amer. chem. Soc. 59, 883 (1937).

Mit Zinkalkyl.

1-Acetylcyclohexen-1: Δ' -Cyclopentenacetylchlorid, ZnCH_3J (5).

Isolauronolsäuremethylketon: Isolauronolsäurechlorid, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ (42).

Nach GRIGNARD.

1-Acetoncyclohexen-1: Cyclohexen-1-ylacetylchlorid oder Cyclohexen-1-yl-acetonitril, CH_3MgJ , Ä (17).

1-Methyl-3-acetoncyclohexen-2: (3-Methylcyclohexen-1-yl)acetonitril, CH_3MgJ , Ä (34).

Mit Metallchloriden und Säurechlorid.

1-Acetylcyclohexen-1: Tetrahydrobenzol, Acetylchlorid mit SnCl_4 , TiCl_4 oder AlCl_3 ,¹ zersetzen mit *Diaethylanilin*² (4).

1-Butyrylcyclohexen-1: Cyclohexen, Butyrylchlorid, AlCl_3 , *Diaethylanilin*² (33).

Isolauronolsäuremethylketon: Isolauren, AlCl_3 , Acetylchlorid (42).

1-Isovalerylcyclohexen-1: Cyclohexen, Isovalerylchlorid, AlCl_3 , *Diaethylanilin*² (46).

1-Oenanthoylecyclohexen-1: Cyclohexen, Oenanthsäurechlorid, AlCl_3 , *Diaethylanilin*² (54).

1-Laurylecyclohexen-1: Cyclohexen, Laurylchlorid, AlCl_3 , *Diaethylanilin*² (58).

Durch Ringschluß.

1-Methyl-2-acetylcyclopenten-1: Octandion-2,7, alk. KOH (8).

1-Methyl-3-acetylcyclopenten-3: 3-Methyloctanon-6-al-1-säureester, verd. H_2SO_4 (9).

1-Methyl-2-acetylcyclopenten-1: α,α' -Diacetyladipinsäureester, verd. H_2SO_4 (13).

1-Methyl-2-acetylcyclohexen-1: Nonandion-2,8, H_2SO_4 (19).

Aethyl(2-aethylcyclopenten-1-yl)keton: Decandion-3,8, alk. KOH (39).

Cyclogeranylemethylketon: Methylgeranylketon, 60proz. H_2SO_4 oder 80proz. Phosphorsäure (30 a).

Durch Kondensation mit Aceton.

1-Acetoncyclohexen-1: Cyclohexanon, Aceton, Na-Aethylat (17).

1-Methyl-4-acetoncyclohexen-3: 1-Methylcyclohexanon-4, Aceton, Na-Aethylat (37).

Dihydrojonon: 2,2,6-Trimethylhexahydrobenzaldehyd, Aceton, Weinsäurelösung (55).

Verbindungen mit zwei Doppelbindungen.

Pulegenacetone: Pulegon, Acetessigester, ZnCl_2 (65).

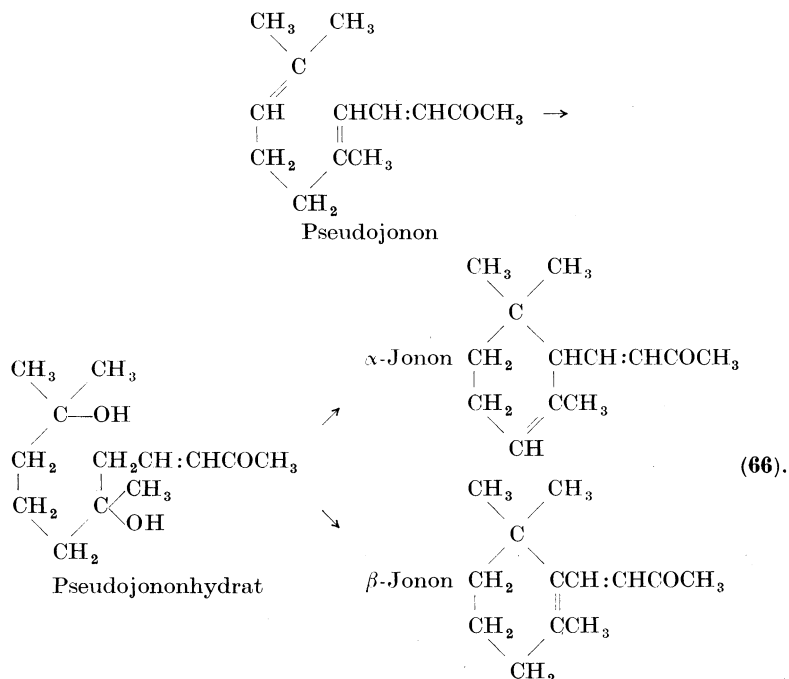
α - und β -Jonon: Cyclocitral, Aceton, Na-Aethylat³ (66). Aus Pseudojonon durch Autokondensation unter Einwirkung von Wasser (ev. mit Säuren oder

¹ Weniger gut.

² Zur Abspaltung von HCl bei 180°. Der *Diaethylanilin*zusatz scheint unnötig, wenn man in Lösungsmitteln (CHCl_3 oder CS_2) arbeitet.

³ Auch mit Barytwasser, NaNH_2 usw.

sauren Salzen): Diese „Invertierung“ des Pseudojonons beruht auf doppelter Wasseranlagerung und folgender Wiederabspaltung von Wasser:



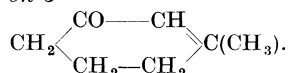
α -Jonon (und nicht Iron) entsteht aus Δ^3 (4) Cyclocitral und Aceton: RUZICKA: Helv. chim. Acta 16, 1143 (1933).

Pseudoiron: Trimethyl-2.4.6- Δ^4 -tetrahydrobenzaldehyd, Na-Aethylat, Aceton (72). Analog entsteht ein isomeres Iron aus 2.4.6.6-Tetramethyl- Δ^4 -tetrahydrobenzaldehyd.¹

Iron: Dimethyloxychlorundecenon, Ä, H₃PO₄ (72 a).

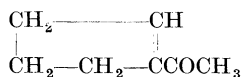
Beschreibung der Synthesen.

1. 1-Methylcyclohexen-1-on-3



- 10 g Methylen-bis-acetessigester, 100 g 10proz. H₂SO₄ 2 T kochen.²
- Heptandion-2.6, einige Tropfen 40proz. NaOH 30–40°. A: fast quant.³

2. 1-Acetylcyclopenten-1

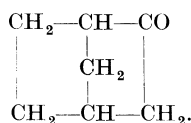


10 g Cyclohexen-1-ylessigsäure, NaOH, 0° + 7 g KMnO₄ (lproz.) 0°. A: gering.⁴
 Oder 1-Methylcyclohexen-1 mit KMnO₄.⁴

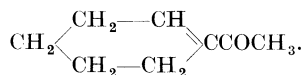
¹ F. P. 672025 (1929), 679443 (1930). — DIELS, ALDER: Ann. Univ. Lyon 470, 96 (1929). ² KNOEVENAGEL, KLAGES: Liebigs Ann. 281, 97 (1894).

³ FARGHER, PERKIN: Journ. chem. Soc. London 105, 1362 (1914).

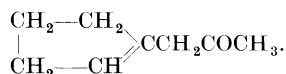
⁴ WALLACH: Liebigs Ann. 359, 298, 309 (1908).

3. *Norcampher*

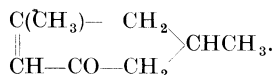
Homonorcamphersaures Pb in CO_2 100° .¹

4. *1-Acetylcyclohexen-1*

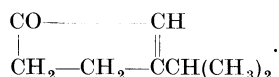
82 g Tetrahydrobenzol, 78,5 g Acetylchlorid, 600 g CS_2 + 250 g SnCl_4 . Mehrere Stunden stehen, + Diaethylanilin mehrere Stunden 180° . A: 50%. Auch mit TiCl_4 gute Res., weniger gut AlCl_3 .²

5. Δ^1 -Cyclopentenylaceton

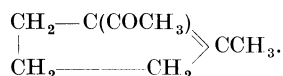
Δ^1 -Cyclopentenacetylchlorid, ZnCH_3J , Bzl. A: 58%.³

6. *1.3-Dimethylcyclohexen-3-on-5*

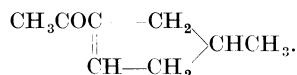
1. Aethyliden-bis-acetylaceton, 30proz. NaOH kurz kochen.⁴
2. 10 g Aethyliden-bis-(aceton- α,α' -dicarbonsäure)tetraaethylester, 200 g 20proz. H_2SO_4 30 Stn. kochen.⁵

7. *Tanacetophoron*

α -Tanacetondicarbonsäure, Natronkalk dest.⁶

8. *1-Methyl-2-acetylcyclopenten-1*

Octandion-2.7, konz. alk. KOH kochen.⁷

9. *1-Methyl-3-acetylcyclopenten-3*

3-Methyloctanon-6-al-1-säure-8-ester, verd. H_2SO_4 mit Wasserdampf dest.⁸

¹ HINTIKKA, KOMPPA: Ann. Acad. Sci. Fennicae A 10, Nr. 22, 1 (1918).

² DARZENS: Compt. rend. Acad. Sciences 150, 709 (1910).

³ KON, LINSTAD: Journ. chem. Soc. London 127, 818 (1925).

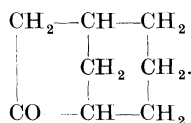
⁴ KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 2150 (1903).

⁵ KNOEVENAGEL: Liebigs Ann. 288, 357 (1895).

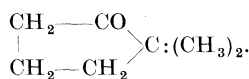
⁶ SEMMLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 25, 3350 (1892).

⁷ BLAISE, KOEHLER: Compt. rend. Acad. Sciences 148, 852 (1909).

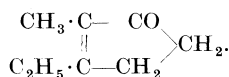
⁸ HARDING, HAWORTH, PERKIN: Journ. chem. Soc. London 93, 1949, 1968 (1908).

10. *Bicyclo[-1.2.3]-octanon-6*

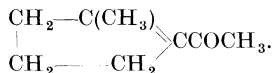
10 g Cyclohexancarbonsäure-1-essigsäure-3 + 10 g Ca(OH)₂ dest.¹

11. *1-Isopropylidencyclopentanon-2*

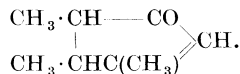
100 g Cyclopentanon, 68 g Aceton, 560 g 5proz. Na-Aethylat i. d. K. A: gering.²

12. *1-Methyl-2-ethylcyclopenten-1-on-5*

10 g α . β -Dipropionylaethan, 10 g 10proz. methylalk. KOH Wb. 20 Min. A: 80%.³

13. *1-Methyl-2-acetylcyclopenten-1*

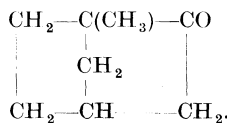
1 g α . α' -Diacetyladipinsäureester, 10 g 10proz. H₂SO₄ 48 Stn. kochen. A: gut.⁴

14. *1.2.3-Trimethylcyclopenten-3-on-5*

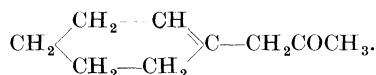
30 g α . β -Diacetylbuttersäureester + 40 g CH₃J + in 2 Stn. 3,45 g Na, A.⁵

15. α -Oxo- α . β -dicyclopropylaethan

Brommethylcyclopropan-Mg + Cyclopropan-carbonsäurenitril. Mit verd. Säure vers.⁶

16. *Methylnorcampher*

Methylhomonorcamphersaures Pb in CO₂ dest.⁷

17. *1-Acetoncyclohexen-1*

¹ KOMPPA, HIRN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 3611 (1903).

² WALLACH: Liebigs Ann. **394**, 369 (1912).

³ BLAISE: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 709 (1914).

⁴ HAWORTH: Journ. chem. Soc. London **103**, 1249 (1913).

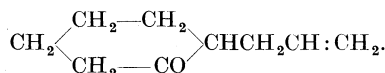
⁵ WILLSTÄTTER, CLARKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 307 (1914).

⁶ MICHELS: Bull. Acad. Roy. Belg. **1912**, 10.

⁷ RUZICKA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 1372 (1917).

1. Cyclohexen-1-ylacetylchlorid, \ddot{A} + CH_3MgJ , \ddot{A} -10° .¹
2. Cyclohexen-1-ylacetonitril, Toluol, \ddot{A} , CH_3MgJ , Wb. A: 30%.²
3. 250 g Cyclohexanon, 145 g Aceton, 1200 ccm 5proz. Na-Aethylat 0° . A: 23%.³

18. 1-Allylcyclohexanon-2

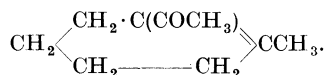


Cyclohexanon, NaNH_2 , Allyljodid, \ddot{A} kochen. A: 5%.⁴

18a. α -Aethyl- Δ^1 -cyclopentenylaceton.

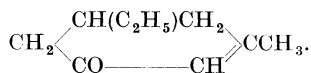
α -Aethylcyclopentenylacetylchlorid, CH_3ZnJ . A: 60%.⁵

19. 1-Methyl-2-acetylcyclohexen-1



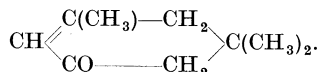
30 g Nonandion-2.8 kühlen, allm. in 7 Vol. H_2SO_4 . A: gut.⁶

20. 1-Methyl-3-aethylcyclohexen-6-on-5

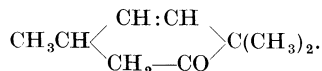


10 g Propyliden-bis-acetessigester, 100 g 10proz. KOH 4 Stn. kochen.⁷

21. Isophoron



1. 150 g Aceton, 50 g Acetylen-Na bei -15 bis $+10^\circ$ schütteln, + allm. 170 g Aceton 4 Stn. 20° . A: 55,4 g.⁸
2. Aceton, CaO mehrere Tage stehen.⁹
3. 1 kg Aceton + Na-Aethylat lange stehen. A: 80 g.¹⁰ Oder + 150 g NaNH_2 , kühlen. A: 55 g.¹⁰
4. 133 g Acetessigester, 100 g Mesityloxyd + 23,5 g Na, 282 g A 5° 8 T stehen, 4 Stn. Wb. + 700 g 20proz. H_2SO_4 6 Stn. kochen. A: fast quant.¹¹

22. β . γ -Pulenon

1'.1'-Dichlorderivat: 9,5 g 1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2.4-on-6 + 2,4 g Mg, 16 g CH_3J , \ddot{A} . A: fast quant.¹²

¹ DARZENS, ROST: Compt. rend. Acad. Sciences **153**, 775 (1911).

² HAWORTH, FYFE: Journ. chem. Soc. London **105**, 1670 (1914).

³ Siehe Note 2 auf S. 779.

⁴ CORNUBERT: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 1901 (1914).

⁵ KON, NARAYANAN: Journ. chem. Soc. London **1927**, 1544.

⁶ BLAISE, KOEHLER: Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 853 (1909).

⁷ WALLACH: Liebigs Ann. **323**, 145 (1902).

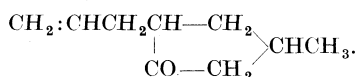
⁸ HESS, MUNDERLOH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 382 (1918).

⁹ BREDT, RÜBEL: Liebigs Ann. **299**, 166 (1898).

¹⁰ FREUND, SPEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2322 (1903).

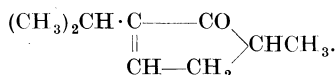
¹¹ KNOEVENAGEL, FISCHER: Liebigs Ann. **297**, 185 (1897).

¹² AUWERS, HESSENLAND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 1805 (1908).

23. 1-Methyl-3-(propen-3²-yl)cyclopentanon-4

Methylallyladipinsäureanhydrid dest. A: fast quant.¹

24. Pulegenon



1. Camphersaures Ca dest. A: gering.²

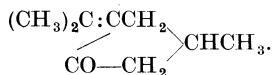
2. 9 g Dibrombuccocampher in mehreren Stunden auf 75 cem 8proz. KOH. Prod. trocken dest.³

25. 1-Methyl-3-isopropylidencyclopentanon-2 $\text{CH}_3[(\text{CH}_3)_2\text{C}]:\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$.

1. 50 g 1-Methylcyclopentanon-2, 250 g Aceton + 10 g Na, 250 g A 1 Monat stehen. A: üb. 30 g.⁴

2. Camphersaures Ca dest.²

26. 1-Methyl-3-isopropylidencyclopentanon-4



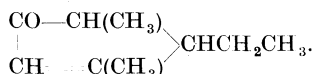
50 g 1-Methylcyclopentanon-3, 29 g Aceton, 240 cem 5proz. Na-Aethylat kühlen. 36 Stn. stehen. A: 16 g.⁵

27. Dicyclobutylketon



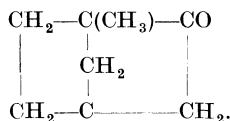
Cyclobutancarbones Ca + Ca(OH)₂ glühen.⁶

28. 1.3-Dimethyl-2-ethylcyclopenten-3-on-5



α,β -Diacetylbuttersäureester, üb. C₂H₅J kochen + in 2 Stn. alk. Na-Aethylat. Vers. m. Barytwasser.⁷

29. Fenchosantenon



9g 1-Methylbicyclo[-1.2.2-]heptanon, $\ddot{\text{A}}$ + 10g NaNH₂ 24 Stn. schütteln, + üb. CH₃J in H₂ 1 St. kochen. Prozeß wiederholen. A: 2 g.⁸

¹ BLANC: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 779 (1908).

² KISHNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 850 (1912).

³ WALLACH: Liebigs Ann. **418**, 51 (1919).

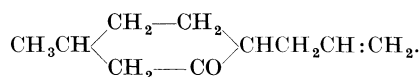
⁴ BOUVEAULT: Bull. Soc. chim. France (3), **23**, 160 (1900).

⁵ Siehe Note 5 auf S. 779.

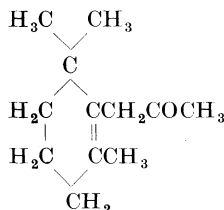
⁶ COLMAN, PERKIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 3112 (1886).

⁷ WILLSTÄTTER, CLARKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 309 (1914).

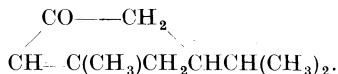
⁸ RUZICKA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 1373 (1917).

30. 1-Methyl-4-(propen-4²-yl)cyclohexanon-31-Methylcyclohexanon-3-Na + Allyljodid.¹

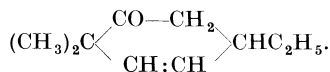
30 a. Cyclogeranylmethylketon

Methylgeranylketon mit 3 T. 60proz. H₂SO₄ oder 80proz. Phosphorsäure 2 Stn. rühren.²

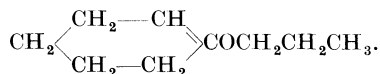
31. m-Menthen-6-on-5

Isobutylyden-bis-acetessigester, 10 T. 20proz. KOH 2 Stn. kochen.³

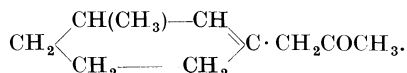
32. 1.1-Dimethyl-4-ethylcyclohexen-2-on-6

1'.1'-Dichlorderivat: 1-Methyl-1-dichlormethylecyclohexadien-2.4-on-6, C₂H₅MgJ, Ä.⁴

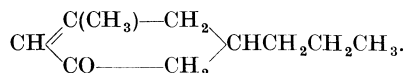
33. 1-Butyrylcyclohexen-1

Cyclohexen, Butyrylchlorid, AlCl₃. Mit Diaethylanilin 180°.⁵

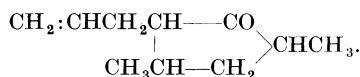
34. 1-Methyl-3-acetylcyclohexen-2

8 g (3-Methylecyclohexen-1-yl)acetonitril, 25 ccm Ä auf 3,5 g Mg, 21 g CH₃J, 100 ccm Ä, 100 ccm Toluol 1 St. Wb.⁶

35. 1-Methyl-3-propylcyclohexen-6-on-5

Butylyden-bis-acetessigester, 10proz. KOH kochen.⁷¹ HALLER: Compt. rend. Acad. Sciences **140**, 128 (1905).² BARBIER: Helv. chim. Acta **17**, 1028 (1934).³ KNOEVENAGEL: Liebigs Ann. **288**, 329 (1895).⁴ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 3749 (1906).⁵ DARZENS, ROST: Compt. rend. Acad. Sciences **151**, 758 (1910).⁶ HAWORTH, FYFE: Journ. chem. Soc. London **105**, 1665 (1914).⁷ MAZUREWITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **43**, 984 (1911).

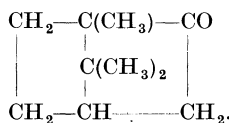
43. 1,4-Dimethyl-2-allylcyclopentanon-3

1,3-Dimethylcyclopentanon-4, NaNH₂, Allyljodid.¹

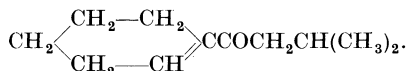
44. 1-Cyclopentylcyclopentanon-2

Cyclopentanon + Wasserstoff über Ni 125°. A: 40%.²

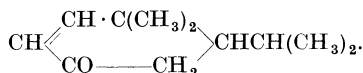
45. Campher

1. Homocampfersaures Pb³ im CO₂-Strom dest. A: fast quant.^{3,4} Oder mit Ca-Salz.⁴2. Homocampfersäureanhydrid dest. A: fast quant.⁵

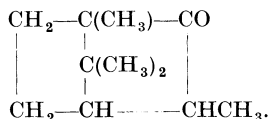
46. 1-Isovalerylcyclohexen-1

Cyclohexen, Isovalerylchlorid, AlCl₃. Mit Diaethylanilin auf 180° zur HCl-Absp. A: gut.⁶

47. 1,1-Dimethyl-2-isopropylcyclohexen-5-on-4

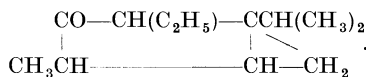
1'-1'-Dichlorderivat: 1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2,5-on-4, Isopropyl-MgBr, Ä 2 Stn. kochen. Reakt. Pr. auf 160°. ⁷

48. α-Methylcampher

Campher, NaNH₂, Bzl 5 Stn. kochen, + CH₃J, Bzl kochen. A: 25%.⁸ Analog α-Aethylcampher. A: 50%.⁹ α.α'-Dimethylcampher. A: 75%.⁸ 3-Methyl-3-ethylcampher (Xylol 160°).⁹ 3,3-Diaethylcampher (Xylol 160°).⁹ α-Isoamylcampher.¹⁰¹ HALLER, CORNUBERT: Compt. rend. Acad. Sciences 158, 1621 (1914).² GODCHOT, TABOURY: Compt. rend. Acad. Sciences 152, 882 (1911).³ BREDT, ROSENBERG: Liebigs Ann. 289, 5 (1895).⁴ HALLER: Bull. Soc. chim. France (3), 15, 324 (1896).⁵ BLANC: Bull. Soc. chim. France (4), 3, 779 (1908).⁶ DARZENS, ROST: Compt. rend. Acad. Sciences 151, 758 (1910).⁷ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 49, 2407 (1916).⁸ HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences 148, 1644 (1909).⁹ HALLER, LOUVRIER: Compt. rend. Acad. Sciences 158, 755 (1919).¹⁰ BAUBIGNY: Ztschr. Chem. 1868, 299.

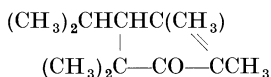
Auch aus Campher, Na, prim. Isoamylalkohol 50 Stn. kochen. A: gut.¹ 3,3-Di-propylcampher (Cumol 250°).² α -Heptylcampher (Toluol.)³

49. *Aethylthujon*.



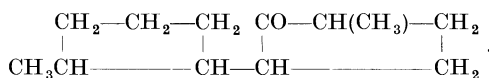
Thujon, NaNH_2 , Ä , $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ kochen.⁴ Analog *Dimethylthujon*. A: 95%.⁵ *Propylthujon*.⁴

50. *Dimethylisothujon*



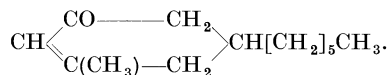
Isothujon, NaNH_2 , Ä , CH_3J kochen.⁵

51. *2'-Oxo-2,3'-dimethyldicyclopentyl*



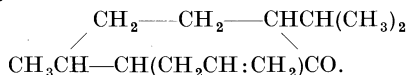
1-Methylcyclopentanon-2 mit Wasserstoff über Ni 150°.⁶

52. *1-Methyl-3-hexylcyclohexen-6-on-5*



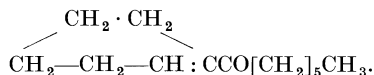
Oenanthyliden-bis-acetessigester, 4 Mol KOH + 8 T. Wasser oder A 3 Stn. kochen.⁷

53. *2-Allylmenthon*.



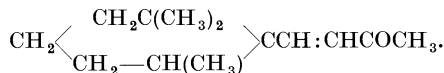
Menthon, NaNH_2 , Ä , Allyljodid kochen.⁸

54. *1-Oenanthoylecyclohexen-1*



Cyclohexen, Oenanthsäurechlorid, AlCl_3 . Mit Diaethylanilin 180°.⁹

55. *Dihydrojonon*



2.2.6-Trimethylhexahydrobenzaldehyd, Aceton in weinsaurer Lösung mehrere Tage schütteln.¹⁰

¹ MARTIN: Journ. Pharmac. Chim. (17), **21**, 417 (1920).

² Siehe Note 9 auf S. 784.

³ HALLER, MARCH: Compt. rend. Acad. Sciences **142**, 318 (1908).

⁴ HALLER: Compt. rend. Acad. Sciences **140**, 1628 (1905).

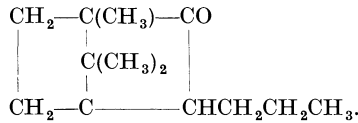
⁵ HALLER: Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 966 (1913).

⁶ GODCHOT, TABOURY: Bull. Soc. chim. France (4), **13**, 598 (1913).

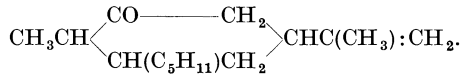
⁷ KNOEVENAGEL: Liebigs Ann. **288**, 344, 360 (1895).

⁸ HALLER: Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 1140 (1904).

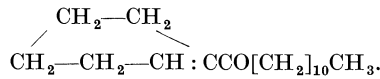
⁹ Siehe Note 6 auf S. 784. ¹⁰ SKITA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3315 (1912).

56. *α-Propylcampher*

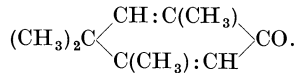
1. Campher, NaNH_2 , Toluol, Propyljodid kochen.¹
2. Campher, Na-Propylat Rohr.²

57. *Isoamyldihydrocarvon*

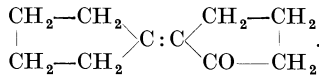
Carvon, IsoamylMgJ, Ä.³

58. *1-Laurylcyclohexen-1*

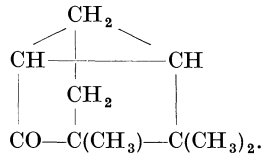
Cyclohexen, Laurylchlorid, AlCl_3 . Mit Diaethylanilin 180° mehrere Stunden.⁴

59. *1.1.2.5-Tetramethylcyclohexadien-2.5-on-4*

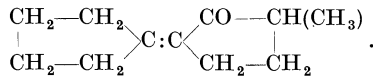
1'.1'-Dichlorderivat: Pseudocumenol in alkal. Lösung + CHCl_3 4 Stn. kochen. A: sehr gut.⁵

60. *Bicyclopentenpentanon*

1. Cyclopentanon + konz. Na-Aethylat kurz stehen, oder + HCl stehen.⁶
2. Adipinsäures Ca dest. A: gering.⁷

61. *Camphenon*

Diazocampher 140° , oder + Cu-Pulver erwärmen.⁸

62. *1-Methyl-3-cyclopentylidencyclopentanon-2*

1-Cyclopentylidencyclopentanon-2-Na + CH_3J .⁹

¹ Siehe Note 9 auf S. 784.

² HALLER, MINGUIN: Compt. rend. Acad. Sciences **142**, 1312 (1906).

³ SEMMLER, JONAS, OELSNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 1838 (1917).

⁴ Siehe Note 6 auf S. 784. ⁵ AUWERS, KÖCKERITZ: Liebigs Ann. **352**, 288 (1907).

⁶ WALLACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 2963 (1896).

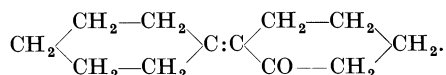
⁷ WISLICENUS: Liebigs Ann. **275**, 313 (1893).

⁸ SCHIFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 1376 (1881). — ANGELI: Gazz. chim. Ital.

24 II, 318 (1894). — BREDT, HOLZ: Journ. prakt. Chem. (2), **95**, 134 (1917).

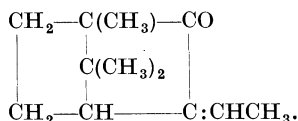
⁹ GODCHOT, TABOURY: Bull. Soc. chim. France (4), **13**, 596 (1913).

63. 1-Cyclohexylidencyclohexanon-2



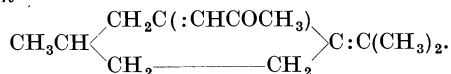
1. Cyclohexanon + Na-Aethylat,¹ NaNH₂² oder Calciumhydrid³ mehrere Tage stehen. Oder mit 2 T. KOH Rohr 24 Stn. 180—190°.⁴
2. 100 g Cyclohexanon, 100 g H₂SO₄, 25 g Methanol 12 Stn. kochen.⁵
3. 4,2 g Cyclohexen-1-al-1-acetat, 7 g 33proz. BrH Eg 0° 2 T stehen. A: 2 ccm.⁶

64. α-Aethylidencampher



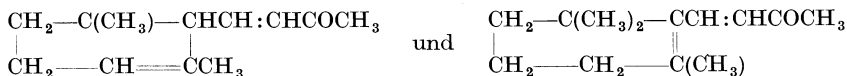
200 g α-Chlormethylencampher, 200 g Ä + 32,4 g Akt. Mg, CH₃Br, 550 ccm Ä mehrere Stunden rühren, stehen. A: 125 g.⁷ Analog α-Butylidencampher.⁷

65. Pulegenacetone



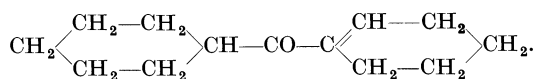
1/2 Mol Pulegen, 1/2 Mol Acetessigester, 100 g Eg + allm. 75 g ZnCl₂ 10 Stn. Wb.⁸

66. Jonon



1. 20 g Pseudojonon, 100 ccm Wasser, 2,5 g H₂SO₄, 100 g Glycerin mehrere Stunden kochen.⁹ Oder mit verd. HNO₃ oder Chromsäure,¹⁰ konz. Phosphorsäure,¹¹ H₂SO₄ i. d. K.,¹² Ameisensäure,¹³ Essigsäure, Benzoesäure¹⁴ (4—5 T kochen).
2. Pseudojonon + NaHSO₄-Lösung kochen.¹²
3. Pseudojonon, Wasser (oder A) Rohr 170—190°.¹⁵
4. Cyclocitral, Aceton, Na-Aethylat.¹⁶

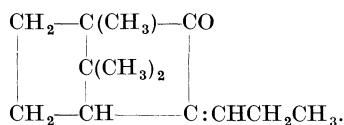
67. 1-Hexahydrobenzoylcyclohexen-1



Δ¹-Tetrahydrobenzoylchlorid, 1 T. Ä + CyclohexylMgBr, Ä —10°. A: 60%.¹⁷

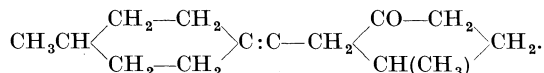
- ¹ WALLACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 2965 (1896).
- ² HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 557 (1911).
- ³ TABOURY, GODCHOT: Compt. rend. Acad. Sciences **169**, 64 (1919).
- ⁴ WALLACH, BEHNKE: Liebigs Ann. **369**, 99 (1909).
- ⁵ MANNICH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 157 (1907).
- ⁶ MANNICH, HÂNCU: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 568 (1908).
- ⁷ RUPE, ISELIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 30 (1916).
- ⁸ BARBIER: Compt. rend. Acad. Sciences **127**, 870 (1898).
- ⁹ TIEMANN, KRÜGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 2693 (1893).
- ¹⁰ D. R. P. 132222 (1902).
- ¹¹ D. R. P. 129027 (1902).
- ¹² TIEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 2323 (1898).
- ¹³ D. R. P. 133563 (1902).
- ¹⁴ D. R. P. 288688 (1915).
- ¹⁵ D. R. P. 157647 (1905).
- ¹⁶ D. R. P. 139958 (1903).
- ¹⁷ DARZENS, ROST: Compt. rend. Acad. Sciences **153**, 773 (1911).

68. 3-Propylidencampher



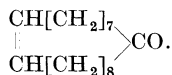
99,2 g α -Chlormethylencampher + 15,1 g Mg, 68 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, 380 ccm Ä . A: 70,4 g.¹

70. 1-Methyl-(3-4-methylcyclohexyliden)cyclohexanon-4



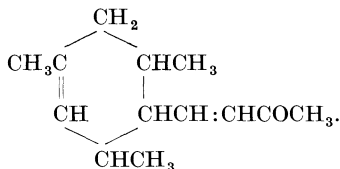
- 1-Methylcyclohexen-3-ol-4-acetat + BrH, Eg.²
- 1-Methylcyclohexanon-4-Dampf über Ca-Hydrid oder -Carbid.³
- 100 g 1-Methylcyclohexanon-4 + 4mal 10 g NaNH_2 1 St. Wb. rühren. + CO_2 bis Reaktion beendet.⁴

71. Cyclooctadecen-9-on-1



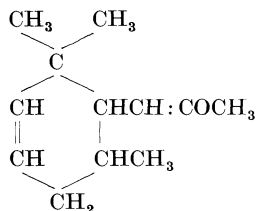
Nonadecen-9-disäure-1.19 Y-Salz Vak. 450⁰.⁵

72. Pseudoiron



20 g Trimethyl-2.4.6- Δ^4 -tetrahydrobenzaldehyd, 25 g Aceton + 0,15 g Na, 3 g A 2 Stn. stehen.⁶

72a. Iron



Dimethyloxychlorundecenon $(\text{CH}_3)_2\text{COHCHClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}:\text{CHCO}\cdot\text{CH}_3$ in Ä mit H_3PO_4 bis zur Entfernung des Ä erwärmen. Über das Phenylhydrazon reinigen.⁷

¹ RUPE, ISELIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 49, 32 (1916).

² Siehe Note 6 auf S. 887.

³ GODCHOT, TABOURY: Compt. rend. Acad. Sciences 169, 1169 (1919).

⁴ LUFT, PERKIN: Journ. chem. Soc. London 97, 2155 (1910).

⁵ RUZICKA, STOLL, SCHERER, SCHINZ: Helv. chim. Acta 15, 1462 (1932).

⁶ DIELS, ALDER: Liebigs Ann. 470, 81 (1929).

⁷ VERLEY: Bull. Soc. chim. France (5) 2, 1208 (1935).

IV. Aromatische Monoketone.

Durch Destillation eines Gemisches von Salzen einer aromatischen und einer Fettsäure.

Man verwendet ausschließlich Ca- oder (seltener) Ba-Salze. Die Methode hat kaum mehr praktische Bedeutung.¹

Autophenon: Ca-Benzolat, Ca-Acetat destillieren (1).

Propiophenon: benzoesaures, propionsaures Ca dest. (2).

Phenylaceton: Ca-Acetat, Ca-Phenylacetat oder Phenyllessigsäure, Ba-Acetat dest. (3).

2-Methylacetophenon: o-toluylsaures, essigsäures Ca dest. (4).

3-Methylacetophenon: analog (5).

Butyrophenon: benzoesaures, buttersaures Ca dest. (7).

Aethylbenzylketon: phenyllessigsäures, propionsaures Ca dest. (8).

Benzylaceton: hydrozimtsaures, essigsäures Ca dest. (9).

Isobutyrophenon: isobuttersaures, benzoesaures Ca dest. (10).

4-Methylpropiophenon: propionsaures, p-toluylsaures Ba dest. (13).

Propylbenzylketon: buttersaures, phenyllessigsäures Ca dest. (19).

Aethyl-β-phenaethylketon: hydrozimtsaures, propionsaures Ca dest. (20).

α-Methyl-α-benzylaceton: α-methylhydrozimtsaures, essigsäures Ca dest. (23).

Isovalerophenon: benzoesaures, isovaleriansaures Ca dest. (24).

Isopropylbenzylketon: phenyllessigsäures, isobuttersaures Ca dest. (25).

Destillation des Säuregemisches über Metalloxyde.

Am besten sind die Resultate bei Verwendung von ThO₂, MnO, Fe₂O₃.² Es werden aber auch ZnO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃, ZnO, CaO, CeO₂, CaCO₃, CdO angewendet.¹

Acetophenon: Benzoessäure, Essigsäure über alle genannten Oxyde bei 400 bis 460° (1).

Propiophenon: Benzoessäure, Propionsäure über ThO₂, besser CdO, CaCO₃, Fe₂O₃; am besten über MnO bei 400—500° (2).

Phenylaceton: Phenyllessigsäure, Essigsäure über ThO₂ bei 390—400° (3).

2-Methylacetophenon: o-Toluylsäure, Essigsäure über ThO₂ 460—470° (4).

3-Methylacetophenon: analog (5).

4-Methylacetophenon: analog (6).

Butyrophenon: Benzoessäure, Buttersäure über Fe₂O₃, ThO₂ oder MnO (7).

Aethylbenzylketon: Phenyllessigsäure, Propionsäure über FeO, Fe₂O₃, ThO₂ oder ZrO₂ (8).

Benzylaceton: β-Phenylpropionsäure, Essigsäure über ThO₂ (9).

Isobutyrophenon: Benzoessäure, Isobuttersäure über Fe₂O₃, ThO₂, am besten MnO 400—450° (10).

2-Methylpropiophenon: o-Toluylsäure, Propionsäure, ThO₂ 460° (11).

3-Methylpropiophenon: analog (12).

4-Methylpropiophenon: analog (13).

Valerophenon: Benzoessäure, Valeriansäure, Fe₂O₃ (18).

Propylbenzylketon: Phenyllessigsäure, Buttersäure FeO, Fe₂O₃ oder ThO₂ (19).

Aethyl-β-phenaethylketon: β-Phenylpropionsäure, Propionsäure, ThO₂ (20).

Isovalerophenon: Benzoessäure, Isovaleriansäure über Fe₂O₃, ThO₂, ZrO₂ oder MnO (24).

¹ Die Mengenverhältnisse der Säuren werden ihrer relativen Flüchtigkeit entsprechend gewählt. Man destilliert im CO₂-Strom.

² Ebensogut FeO.

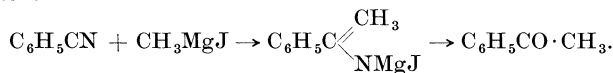
- Isopropylbenzylketon*: Phenylelessigsäure, Isobuttersäure, Fe_2O_3 oder ThO_2 (25).
2-Methylbutyrophenon: o-Toluylsäure, Buttersäure, ThO_2 460° (27).
3-Methylbutyrophenon: analog (28).
4-Methylbutyrophenon: analog (29).
o-Methylisobutyrophenon: analog (31).
m-Methylisobutyrophenon: analog (32).
p-Methylisobutyrophenon: analog (30).
Caprophenon: Benzoesäure, Capronsäure, MnO (41).
Butylbenzylketon: Phenylelessigsäure, Valeriansäure Fe_2O_3 (43).
Propyl- β -phenaethylketon: β -Phenylpropionsäure, Valeriansäure Fe_2O_3 (44).
 α -Isopropyl- α' -phenylaceton: Phenylelessigsäure, Isovaleriansäure, ThO_2 (50).
Isopropyl- β -phenaethylketon: β -Phenylpropionsäure, Isobuttersäure, ThO_2 (51).
Isobutyl-o-tolylketon: m-Toluylsäure, Isovaleriansäure, ThO_2 (53).
p-Methylvalerophenon: p-Toluylsäure, Isovaleriansäure ThO_2 (54).
Hexylphenylketon: Benzoesäure, Oenanthsäure, MnO (70).
Isoamylbenzylketon: Phenylelessigsäure, Isocapronsäure, Fe_2O_3 (71).
Isobutyl- β -phenaethylketon: β -Phenylpropionsäure, Isovaleriansäure, ThO_2 (73).
Heptylphenylketon: Benzoesäure, Caprylsäure, MnO (90).
Lauroylbenzol: Benzoesäure, Laurinsäure, MnO (101).
Tridecylphenylketon: Benzoesäure, Myristinsäure, MnO (108).

Aus Säurechlorid und Zinkalkylen oder zinkorganischen Verbindungen.

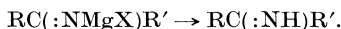
- Acetophenon*: Benzoylchlorid, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$. Oder Acetylchlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{ZnCl}$ (1).
Propiophenon: Benzoylchlorid, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Oder mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnJ}$ (2).
Phenylaceton: Phenylacetylchlorid, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ (3).
2-Methylacetophenon: o-Toluylsäurechlorid, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ (4).
3-Methylacetophenon: analog. Oder mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Zn, Essigester (5).
Aethylbenzylketon: Phenylacetylchlorid, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (8).
Valerophenon, γ -Chlorderivat: γ -Chlorvaleriansäurechlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ZnBr}$ (18).
2-Methylpropiophenon: o-Toluylsäurechlorid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Jod, Essigester, Zn-Cu (11).
4-Methylpropiophenon: p-Toluylsäurechlorid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Essigester, Zn (13).
4-Methylbutyrophenon, γ -Chlorderivat: γ -Chlorbuttersäurechlorid, p-Tolyl-ZnBr (29).
5-p-Tolylhexanon: 2- γ -Methyl- γ -p-tolylbutyrylchlorid, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ (72 a).

Methode von GRIGNARD.

Aus Nitrilen.¹



Die als Zwischenprodukte entstehenden Ketimide werden durch Säuren zerlegt. Will man sie fassen, so behandelt man das Additionsprodukt mit Salmiaklösung oder Ä-Eg.



Acetophenon: Acetonitril, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. Oder besser Benzonitril, CH_3MgBr , Ä. *ω -Chlorderivat*: Chloracetonitril, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (1).

¹ BLAISE: Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 38 (1901); **133**, 1217 (1901). — MOUREU, MIGNONAC: Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 1801 (1913). — BARY: Bull. Soc. chim. Belg. **31**, 397 (1922). — SHRINER, TURNER: Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1267 (1930). — GILMAN, ST. JOHN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 222 (1930).

Propiophenon: Propionitril, C_6H_5MgBr , Ä oder ebensogut Benzotrinitril, C_2H_5MgJ , Ä (2).

Butyrophenon: Benzotrinitril, $PropylMgBr$, Ä oder besser Butyronitril, C_6H_5MgBr , Ä. *γ-Chlorderivat*: *γ*-Chlorbutyronitril, C_6H_5MgBr , Ä (7).

Isobutyrophenon: Benzotrinitril, $IsopropylMgBr$, Ä (10).

2-Methylpropiophenon: *o*-Tolunitril, C_2H_5MgJ , Ä (11).

4-Methylpropiophenon: analog (13).

Propylbenzylketon: $BenzylMgCl$, Ä, Butyronitril¹ (19).

Isovalerophenon: Benzotrinitril, $IsobutylMgBr$, Ä (24).

Trimethylacetophenon: Trimethylacetitrinitril, C_6H_5MgBr , Ä (26).

2-Phenylpentanon-3: *Methylbenzylcyanid*, C_2H_5MgBr , Ä (40 a).

4-Methylbutyrophenon: *p*-Tolunitril, $PropylMgJ$, Ä (29).

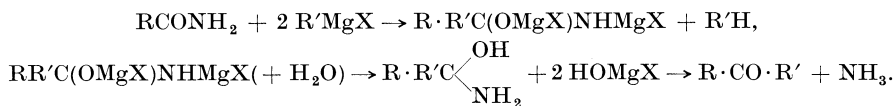
Isocaprophenon: Benzotrinitril, $IsoamylMgJ$, Ä (45).

p-Methylvalerophenon: *p*-Tolunitril, $ButylMgJ$, Ä (54).

Isoamylbenzylketon: $BenzylMgCl$, Ä, Isocapronitril (71).

Methylaethylphenylacetophenon: C_6H_5MgBr , Ä, Methylaethylphenylacetitrinitril.²

Aus Säureamiden:³



Es treten also 2 Mol Magnesiumverbindungen in Reaktion. Die Ausbeuten steigen mit wachsendem Molekül (bis 50%).

Acetophenon: Benzamid, CH_3MgJ , Ä (1).

Propiophenon: Benzamid, C_2H_5MgBr , Ä (2).

Aethylbenzylketon: Phenylacetamid, C_2H_5Br , Ä (8).

3-Phenyl-octanon-4: Phenylbutyramid, $ButylMgBr$, Ä (80 a).

3-Phenyl-6-methylheptanon-4: Phenylbutyramid, $IsobutylMgBr$, Ä (81 a).

5-Phenyl-2-methyloctanon-4: *α*-Phenylvaleramid, $IsobutylMgBr$, Ä (82 a).

2-Methyl-3-phenyloctanon-4: *α*-Phenylvaleramid, $ButylMgBr$, Ä (83 a).

4-Phenyloctanon-3: *α*-Phenylcapronamid, C_2H_5MgBr , Ä (84 a).

5-Phenylnonanon-4: *α*-Phenylcapronamid, $PropylMgBr$, Ä (88 a).

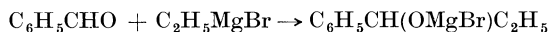
2-Methyl-4-phenyloctanon-5: *α*-Phenylisocapronamid, $PropylMgBr$, Ä (90 a).

Pentadecylphenylketon: Palmitinsäureamid, C_6H_5MgJ , Ä (109).

Heptadecylphenylketon: Stearinsäureamid, C_6H_5MgJ , Ä (110).

Aus Aldehyden:

Ist der Aldehyd im Überschuß vorhanden, so reagiert er mit dem nach dem Schema



entstandenen Carbinolat nach Art einer CANNIZZAROREAKTION, unter Bildung eines Ketons. Der Aldehyd wird zum Alkohol reduziert:⁴



¹ A: über 60%. Dagegen gibt Benzylcyanid mit CH_3MgJ , Ä nur 3% *Phenylacetone*. RONDOU: Bull. Soc. chim. Belg. **31**, 231 (1922). Die Hauptmenge des Nitrils wird polymerisiert. Siehe auch BRECKPOT: Bull. Soc. chim. Belg. **32**, 386 (1924).

² Analog *Aethylphenylbenzylacetophenon*, *Isopropyl-diphenylacetophenon*. RAMART-LUCAS, SALMON-LEGAGNEUR: Compt. rend. Acad. Sciences **184**, 102 (1927). — Bull. Soc. chim. France (4), **43**, 321 (1928).

³ BÉIS: Compt. rend. Acad. Sciences **137**, 575 (1903).

⁴ MARSHALL: Journ. chem. Soc. London **105**, 527 (1914); **107**, 509 (1915); **127**, 2184 (1925). — MEISENHEIMER: Liebigs Ann. **442**, 180 (1925); **446**, 76 (1925). — TERENTJEFF: Ztschr. anorgan. allg. Chem. **159**, 226 (1927).

Man verwendet einen großen Überschuß (4 Mol) an Aldehyd.

Acetophenon: Acetaldehyd, C_6H_5MgBr , Ä (1).

Propiophenon: Benzaldehyd, C_2H_5MgJ , Ä (2).

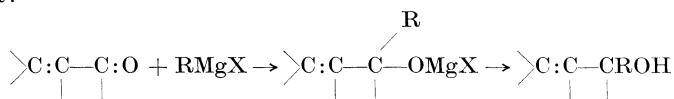
Aus *Säurederivaten*:

Acetophenon: C_6H_5MgBr , Ä, Na-Acetat; *2.4.6-Trichlorderivat*: 2.4.6-Trichlorbenzoylchlorid auf gr. üb. CH_3MgBr , Ä (1).¹

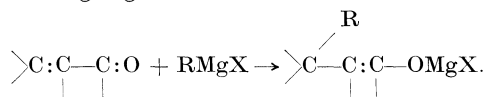
Pentamethylacetophenon: Pentamethylphenylmagnesiumbromid, Ä, Acetylchlorid (9a).

Mit *ungesättigten Ketonen*:

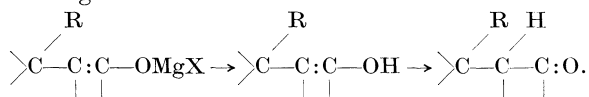
Neben der normalen Addition, in 1.2-Stellung, die zu ungesättigten Carbinolen führt:



erfolgt in mehr oder weniger großem Maße Addition in 1.4-Stellung:



Bei der Spaltung mit Wasser entsteht ein unbeständiges Zwischenprodukt mit einer Hydroxylgruppe am doppelt gebundenen C-Atom, das sich in das gesättigte Keton umlagert:



Butyrophenon: Vinylphenylketon, CH_3MgJ , Ä (7).

α-Phenaethylaceton: Aethylidenaceton, C_6H_5MgBr , Ä (21).

ε-Oxo-γ-phenylhexan: Benzalaceton, C_2H_5MgBr , Ä (46).

ε-Oxo-γ-phenylheptan: Aethylstyrylketon, C_2H_5MgBr , Ä (72).

γ-Oxo-β-methyl-ε-phenylheptan: Isopropylstyrylketon, C_2H_5MgBr , Ä (91).

ζ-Oxo-γ-methyl-δ-phenyloctan: Aethylstyrylketon, sek. Butylmagnesiumbromid, Ä (97).

Aus *chlorierten Ketonen*:

Bei der Einwirkung von GRIGNARDVERBINDUNGEN bei höherer Temperatur auf chlorierte Ketone kann die Carbonylgruppe erhalten bleiben und das Halogen ausgetauscht werden.

Phenylaceton: C_6H_5MgBr , Ä, Chloraceton 130—140° (3).

Aethylbenzylketon: ω-Chloracetophenon, C_2H_5MgBr , Ä, Wb (8).

Eine anormale Reaktion² führt zur Bildung von

α.α.α'.α'-Tetramethyl-α-phenylaceton: 2.4-Dibrom-2.4-dimethylpentanon-3, C_6H_5MgBr , Ä (80).

Aus anderen Organometallverbindungen.³

Acetophenon: Phenyl-Cu oder Phenyl-Ag und Acetylchlorid (1).

Propiophenon: Aethyl-Cu, Benzoylchlorid (2).

¹ Kocht man dagegen 24 Stn. mit 1—2 Mol CH_3MgBr , Ä, dann entsteht *Di(2.4.6-trichlorbenzoyl)methan* A: 50%. ROSS, FUSON: Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1508 (1937).

² UMNOWA: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 1395 (1912); **45**, 881 (1913).

³ GILMAN, STRALEY: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **55**, 821 (1936).

Reaktion von FRIEDEL, CRAFTS.

Aromatische Kohlenwasserstoffe¹ reagieren mit Säurehalogeniden unter Verbrauch von einem Molekül AlCl₃ unter Bildung von Ketonen. Aus den beiden Reaktionskomponenten und Aluminiumchlorid entsteht ein ternärer Komplex, in dem die Bindung zwischen Halogen und Acylrest gelockert ist. Eine kleine Menge überschüssigen Aluminiumchlorids wirkt dann als Katalysator.²

Als *Lösungsmittel* dienen Schwefelkohlenstoff, reiner Petroläther, Chlor- und Nitrobenzol, ferner auch Tetrachloraethan.³

Die Reaktion verläuft meist sehr glatt⁴ und erfordert nur gelindes Erwärmen. Der eintretende Säurerest geht in p-Stellung, ist diese besetzt, in o-Stellung. Im Kern halogenierte Kohlenwasserstoffe reagieren meist langsamer, Nitroverbindungen im allgemeinen⁵ überhaupt nicht.

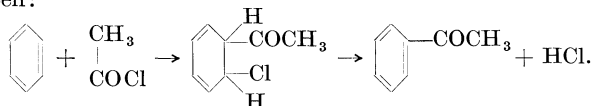
Das Säurechlorid kann durch *Säureanhydrid*,⁶ *Ester*⁷ oder auch *freie Säure*⁸ ersetzt werden. Im letzteren Falle sind die Ausbeuten ebensogut wie mit Anhydriden oder Chloriden, nur pflegen die Reaktionsprodukte nicht ganz so rein zu sein. Man braucht 2½ Mol AlCl₃. Geringe Mengen von *Thionylchlorid* oder *Phosphortrichlorid* wirken günstig auf die Ausbeute, während sie bei der Reaktion mit Säureanhydrid schädlich sind.

Mit *Säureanhydriden* (1 Mol) und überschüssigem Kohlenwasserstoff und AlCl₃ kocht man, bis die HCl-Entwicklung aufgehört hat. Oder man rührt ½ Mol Kohlenwasserstoff, 200 ccm CS₂ mit 1,1 Mol AlCl₃, trägt allmählich ½ Mol Säureanhydrid ein und erhitzt ½ St. auf dem Wasserbad. Die Ausbeuten sind sehr gut.⁹ Als besonders günstig hat sich die Verwendung von 4 Mol AlCl₃ auf 1 Mol Anhydrid erwiesen.¹⁰

An Stelle von fertigem AlCl₃ kann auch aktiviertes Al¹¹ oder Al + HgCl₂

¹ *o*-Nitrophenylketone mit AlCl₃ darzustellen gelingt nicht, man erhält nur Schmierer. Dagegen gelingt die Kondensation mit FeCl₃ in Tetrachloraethan bei 30–40°. Auch Nitrobenzol ist als Lösungsmittel ziemlich brauchbar; CHCl₃ und Benzol nicht. BOETIUS, RÖMISCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 1584 (1935).

² Nach WIELAND, BETTAG wird in erster Phase Acylhalogenid an die Doppelbindung des Kohlenwasserstoffs angelagert und in zweiter Stufe Halogenwasserstoff abgespalten:



Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 2246 (1922). — LIPP, KÜPPERS, HOLL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1575 (1927). — Siehe übrigens Anm. 6.

³ BATTEGAY, KAPPELER: Bull. Soc. chim. France (4), **35**, 992 (1924).

⁴ Als Nebenprodukte treten ungesättigte Ketone auf: 2 C₆H₅COCH₃ → (C₆H₅)₂COHCH₃ → (C₆H₅)₂C:CH₂. CALLOWAY, GREEN: Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 809 (1937).

⁵ *o*-Nitroanisol und *o*-Nitrophenetol geben mit Acetylchlorid Ketone. A: gering. STOCKHAUSEN, GATTERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 3521 (1892).

⁶ RUBIDGE, QUA: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 732 (1914). — LAWRENCE: Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 2578 (1921). — NOLLER, ADAMS: Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 1892 (1924). — MICHAELIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**, 185 (1882). — CRYER: Proceed. Roy. Soc. Canada (3), **18 III**, 119 (1925). — ALLEN, BRIDGESS: Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 1846 (1927). — Org.-Synth. I, 103 (1932).

⁷ D. R. P. 637384 (1936).

⁸ GROGGINS, NAGEL, STIRTON: Ind. engin. Chem. **26**, 1313, 1317 (1934). In der Naphthalinreihe sind die Ausbeuten nicht gut. Anthrachinon-β-carbonsäure reagiert überhaupt nicht.

⁹ 2,4,6-Trimethylacetophenon. A: 88%. NOLLER, ADAMS: Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 1892 (1924).

¹⁰ D. R. P. 646702 (1937).

¹¹ RAY, DUTT: Journ. Indian chem. Soc. **5**, 103 (1928). — Man aktiviert das Aluminium durch ½ stündiges Erhitzen im H₂-Strom auf 500°.

treten. Ersatz des Aluminiumchlorids durch andere Metallchloride, wie $FeCl_3$ und $ZrCl_4$,¹ hat sich in einigen Fällen bewährt.²

Sonnenlicht kann die Reaktion begünstigen.³ Ebenso Arbeiten im *Vakuum*.⁴

Acetophenon: Benzol, Acetylchlorid mit $FeCl_3$, akt. Al, Al + $HgCl_2$, $AlCl_3$, $ZnCl_4$ oder Benzol, Acetanhydrid,⁵ $AlCl_3$; *4-Chlor(Brom)derivat*: Chlorbenzol, $AlCl_3$, Acetylchlorid oder Acetanhydrid; *ω,ω -Dichlorderivat*: Dichloracetylchlorid, Benzol, $AlCl_3$; *2.4- ω -Trichlorderivat*: m-Dichlorbenzol, Chloracetylchlorid, $AlCl_3$; *4-Jodderivat*: Jodbenzol, Acetylchlorid, $AlCl_3$. Überschüssiges $AlCl_3$ vermeiden!¹ (1).

Propiophenon: Propionylchlorid, Benzol, $AlCl_3$; *α -Bromderivat*: α -Brompropionylbromid, Benzol, $AlCl_3$; *β -Chlorderivat*: β -Chlorpropionylchlorid, Benzol, $AlCl_3$; *p- α -Dibromderivat*: Brombenzol, α -Brompropionylbromid, $AlCl_3$ im *Sonnenlicht*; *α,β -Dibromderivat*: α,β -Dibrompropionylchlorid, Benzol, $AlCl_3$ (2).

2-Methylacetophenon: *4-Chlorderivat*, m-Chlortoluol, Acetylchlorid, $AlCl_3$; *4- ω -Dichlorderivat*: Chloracetylchlorid, m-Chlortoluol, $AlCl_3$ (4).

3-Methylacetophenon: *2-Chlorderivat*, p-Chlortoluol, Acetanhydrid, $AlCl_3$ (5).

4-Methylacetophenon: Toluol, $AlCl_3$, Acetylchlorid am besten im *Vakuum*. Oder mit Al, $HgCl_2$. Oder mit Acetanhydrid; *3-Chlorderivat*: o-Chlortoluol, Acetanhydrid, $AlCl_3$; *ω -Chlorderivat*: Toluol, Chloracetylchlorid oder Acetanhydrid, $AlCl_3$; *2-Chlorderivat*: m-Chlortoluol, Acetylchlorid, $AlCl_3$ (6).

Butyrophenon: Benzol, Butyrylchlorid, $AlCl_3$ (7).

Isobutyrophenon: analog (10).

4-Methylpropiophenon: Toluol, Propionsäureanhydrid, $AlCl_3$ besser als mit Propionsäurechlorid; *α -Bromderivat*: α -Brompropionylchlorid(bromid), Toluol, $AlCl_3$ im *Sonnenlicht* (13).

p-Aethylacetophenon: Aethylbenzol, Acetylchlorid, $AlCl_3$. Oder mit Essigester. *ω -Chlorderivat*: Aethylbenzol, Chloracetylchlorid, $AlCl_3$ (14).

3.4-Dimethylacetophenon, *6-Chlorderivat*: 4-Chlor-o-xylol, Acetylchlorid, $AlCl_3$; *ω -Chlor(Brom)derivat*: o-Xylol, Chlor(Brom)acetylchlorid(bromid), $AlCl_3$ (15).

2.5-Dimethylacetophenon: p-Xylol, Acetylchlorid, $AlCl_3$ (16).

2.4-Dimethylacetophenon: m-Xylol, Acetylchlorid, $AlCl_3$ im *Vakuum*, oder mit $FeCl_3$; *6-Jodderivat*: sym. Jod-m-xylol, Acetylchlorid, $AlCl_3$ (17).

Valerophenon: Valerylchlorid, Benzol, $AlCl_3$ (18).

Isovalerophenon: Isovalerylchlorid, Benzol, $AlCl_3$ (24).

4-Methylbutyrophenon: Butyrylchlorid, Toluol, $AlCl_3$; *α -Bromderivat*: α -Brombutyrylchlorid(bromid), Toluol, $AlCl_3$ (29).

p-Methylisobutyrophenon: Isobutyrylchlorid, Toluol, $AlCl_3$ (30).

p-Propylacetophenon: Propylbenzol, Acetylchlorid, $AlCl_3$ (33).

p-Aethylpropiophenon: Aethylbenzol, Propionylchlorid, $AlCl_3$ (34).

3.4-Dimethylpropiophenon, *α -Bromderivat*: o-Xylol, α -Brompropionylbromid, $AlCl_3$ (35).

p-Isopropylacetophenon: Cumol, Acetylchlorid, $AlCl_3$ (36).

2.5-Dimethylpropiophenon: p-Xylol, Propionylchlorid, $AlCl_3$ (37).

2.4-Dimethylpropiophenon: analog (38).

¹ KRISHNAMURTI: Journ. Madras Univ. 1928. — Chem. Ztrbl. 1929 I, 2215.

² *Acetophenon*, *Benzophenon*. A: 70—75%. — S. a. Schw. P. 176 919 (1936). — VOLLMANN: Liebigs Ann. 531, I (1937).

³ KOHLER: Amer. chem. Journ. 41, 421 (1908). — KUNCKELL: Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 22, 180 (1912). — CLAUS, HÄFELIN: Journ. prakt. Chem. (2), 54, 393 (1896).

⁴ BÖESEKEN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 16, 313 (1897). — VERLEY: Bull. Soc. chim. France (3), 17, 909 (1897); 19, 138 (1898). — GASTALDI, CHERCHI: Gazz. chim. Ital. 45 II, 274 (1915).

⁵ Oder das auch sonst ähnlich wirkende *Keten*.

⁶ KIMURA: Ber. Dtsch. chem. Ges. 67, 394 (1934).

- 2.4.6-Trimethylacetophenon: analog (39).
 2.4.5-Trimethylacetophenon: analog (40).
 Caprophenon: Benzol, Capronylchlorid, AlCl_3 (41).
p-Methylvalerophenon: Toluol, Valerylchlorid, AlCl_3 (54).
p-Methylisovalerophenon: analog (55).
p-tert. Butylacetophenon: tert. Butylbenzol, Acetylchlorid, AlCl_3 im Vakuum (56).
 2.5-Dimethylbutyrophenon: *p*-Xylol, Butyrylchlorid, AlCl_3 (57).
 4-Aethylbutyrophenon, α -Bromderivat: Aethylbenzol, α -Brombutyrylbromid, AlCl_3 (58).
 3.4-Dimethylbutyrophenon, α -Bromderivat: analog (59).
 2.4-Dimethylbutyrophenon: analog (60).
 2-Acetyl-*p*-cymol, ω -Chlorderivat: *p*-Cymol, Chloracetylchlorid, AlCl_3 (61).
 3.4-Dimethylisobutyrophenon: *o*-Xylol, Isobutyrylchlorid, AlCl_3 (62).
 2.5(2.4)-Dimethylisobutyrophenon: analog (62).
 4-Methyl-3-propylacetophenon: 1-Methyl-2-propylbenzol, Acetylchlorid, AlCl_3 (63).
 4-Methyl-2-propylacetophenon: analog (63).
 2-Methyl-5-isopropylacetophenon: *p*-Cymol, Acetylchlorid mit AlCl_3 oder FeCl_3 (64).¹
 2.5-Diaethylacetophenon: *p*-Diaethylbenzol, Acetylchlorid, AlCl_3 (65).
 2.4.6-Trimethylpropiophenon: Mesitylen, Propionylchlorid, AlCl_3 (66).
 2.4.5-Trimethylpropiophenon: analog (67).
 2.5-Dimethyl-4-aethylacetophenon: 1.4-Dimethyl-2-aethylbenzol, Acetylchlorid, AlCl_3 (68).
 2.3.4.5-Tetramethylacetophenon: analog (69).
 2.3.4.6(2.3.5.6)-Tetramethylacetophenon: analog (69).
 Hexylphenylketon: Benzol, Oenanthsäurechlorid, AlCl_3 (70).
p-Aethylvalerophenon: Aethylbenzol, Valerylchlorid, AlCl_3 (77).
 2.5(2.4)-Dimethylvalerophenon: analog (77).
 2-Methyl-4-tert.-butylacetophenon: tert. Butyltoluol, Acetylchlorid, AlCl_3 (78).
 4-Methyl-3-propylpropiophenon: 1-Methyl-2-propylbenzol, Propionylchlorid, AlCl_3 (82).
 4-Isopropylbutyrophenon, α -Bromderivat: Cumol, α -Brombuttersäurebromid, AlCl_3 (83).
 2-Propionyl-*p*-cymol: *p*-Cymol, Propionylchlorid, AlCl_3 (84).
 2.4.5-Trimethylbutyrophenon: analog (85).
 Aceto-*p*-Cymol: *p*-Cymol, Acetylchlorid, AlCl_3 (78 a).
 2.4.5-Trimethylisobutyrophenon: analog (85).
 2.4.6-Trimethylbutyrophenon: analog (86).
 2.4.6-Trimethylisobutyrophenon: analog (87).
 2.3.5.6-Tetramethylpropiophenon: analog (88).
eso-Pentamethylacetophenon: analog (89).
 Heptylphenylketon: analog (90).
 Hexyltolylketon: Oenanthsäurechlorid, Toluol, AlCl_3 (94).
eso-Octylacetophenon: Octylbenzol, Acetylchlorid, AlCl_3 (98).
 Hexyl(-2.4.6-trimethylphenyl)keton: Mesitylen, Oenanthsäurechlorid, AlCl_3 (99).
 Lauroylbenzol: Benzol, Laurylchlorid, AlCl_3 (101).
eso-Pentaethylacetophenon, ω -Chlorderivat: Chloracetylchlorid, Pentaethylbenzol, AlCl_3 (102).
eso-Pentaethylpropiophenon: analog (105).

¹ Auch mit FeCl_3 . MEISSEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2421 (1899).

Pentadecylphenylketon: Palmitoylchlorid, Benzol, AlCl_3 (109).

Heptadecylphenylketon: analog (110).

Heptadecyl(2.4-dimethylphenyl)keton: Stearoylchlorid, m-Xylol, AlCl_3 im Sonnenlicht (111).

Reaktion von HOUBEN, FISCHER.

Zur Ausführung der Reaktion von FRIEDEL, CRAFTS können öfters auch Säurenitrile Verwendung finden.¹ Als Verdünnungsmittel dient evtl. *Chlorbenzol*.

Acetophenon, ω,ω -*Dichlorderivat*: Dichloracetonitril, Benzol, AlCl_3 , HCl einleiten. ω,ω,ω -*Trichlorderivat*: Trichloracetonitril, Benzol, AlCl_3 , HCl (1).

4-Methylacetophenon, ω,ω,ω -*Trichlorderivat*: Toluol, Trichloracetonitril, AlCl_3 , HCl (6).

3.4-Dimethylacetophenon, ω,ω,ω -*Trichlorderivat*: o-Xylol, Trichloracetonitril, AlCl_3 , HCl (15).

2.5-Dimethylacetophenon, ω,ω,ω -*Trichlorderivat*: analog (16).

2.4-Dimethylacetophenon, ω,ω,ω -*Trichlorderivat*: analog (17).

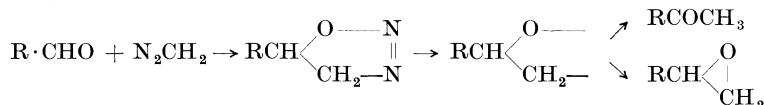
Weitere Synthesen mit Aluminiumchlorid.

Isobutyrophenon: trim. α -Bromisobutyraldehyd, Benzol, Aluminiumchlorid (10).

β -*Phenylisobutylmethylketon*: Mesityloxyd, Benzol, AlCl_3 (42).

Synthesen mit Diazomethan.²

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf Aldehyde entstehen Ketone, in manchen Fällen (Chloral, o- und p-Nitrobenzaldehyd) daneben oder ausschließlich Aethylenoxyde. Die Reaktion verläuft über die Zwischenstufe der Dihydrofurodiazole:



Acetophenon: Benzaldehyd, Diazomethan; *Diazoacetophenon*: Benzoylchlorid, Diazomethan (1).

Phenylacetone, α' -*Chlorderivat*: Phenylacetylchlorid, Diazomethan (3).

Benzylacetone, α -*Chlorderivat*: β -Phenylpropionsäurechlorid, Diazomethan (9).

Durch Alkylierung.

Propiophenon: Acetophenon, KOH, CH_3J (2).

Butyrophenon: Acetophenon, NaNH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (7).

Isobutyrophenon: Acetophenon, KOH, CH_3J (10).

Valerophenon: Acetophenon, NaNH_2 , Propyljodid (18).

¹ HOUBEN, FISCHER: Journ. prakt. Chem. (2), **123**, 324 (1929). — HOUBEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2645 (1931).

² HANS MEYER: Monatsh. Chem. **26**, 1300 (1905). — Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 847 (1907). — SCHLOTTERBECK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 479 (1907); **42**, 2559 (1907). — ARNDT, PARTOLE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1364 (1927). — ARNDT, EISTERT, PARTOLE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1364 (1927). — ARNDT: Ztschr. angew. Chem. **40**, 1099 (1927). — Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1107, 1118, 1122 (1928). — MOSETTIG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1391 (1928). — MEERWEIN, BURNELEIT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1840 (1927). — ARNDT, EISTERT, AMENDE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1949 (1928). — BRADLEY, ROBINSON: Journ. chem. Soc. London **131**, 1310 (1928).

- ω-Methyl-ω-ethylacetophenon*: Aethylphenylketon, NaNH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (22).
ω.ω.ω-Trimethylacetophenon: erschöpfende Methylierung von Acetophenon mit $\text{CH}_3\text{J}(\text{Br})$, KOH (26).
ω.ω-Dimethyl-ω-aethylacetophenon: Propylphenylketon, NaNH_2 , CH_3J oder Isopropylphenylketon, NaNH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (47).
ω-Methyl-ω-propylacetophenon: Propiophenon, NaNH_2 , Propyljodid (49).
ω.ω-Diaethylacetophenon: Propylphenylketon, NaNH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (52).
ω.ω-Dimethyl-ω-propylacetophenon: Isopropylphenylketon, NaNH_2 , Propyljodid; *γ-Chlorderivat*: Isopropylphenylketon, NaNH_2 , Trimethylenchlorbromid (74).
ω-Methyl-ω.ω-diaethylacetophenon: Aethylphenylketon, NaNH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (75).
ω.ω-Dimethyl-ω-isopropylacetophenon: Isopropylphenylketon, NaNH_2 , Iso-propyljodid (76).
ω-Aethyl-ω-propylacetophenon: Butyrophenon, NaNH_2 , Propyljodid (79).
Pentamethylbenzylacetone: Aethyl- β -phenaethylketon, NaNH_2 , CH_3J (93).
α-Oxo-β-methyl-α-phenyldodecan: Undecylphenylketon, NaNH_2 , CH_3J (104).
α-Oxo-β.β-dimethyl-α-phenyldodecan: α -Oxo- β -methyl- α -phenyldodecan, NaNH_2 , CH_3J (106).

Methode von WURTZ, FITTIG.

Propiophenon: Benzoylchlorid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Na (2).

Durch Ringsprengung.

- 3.4-Dimethylacetophenon*: Campher oder Fenchon, H_2SO_4 (15).
Tert. Butyl(-γ-phenylpropyl)keton, *β-Nitroderivat*: 3-Nitro-2-phenyl-1-trimethylacetylcyclopropan, Eg-BrH (92).

Synthesen mit Borfluorid.

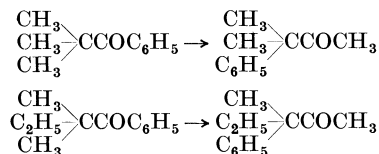
MEERWEIN, VOSSEN: Journ. prakt. Chem. (2), 141, 149 (1934). — D. R. P. 513414 (1935).

Synthesen mit P_2O_5 .

CANNONI DE DEGIORI: Anales Asoc. quim. Argentina 21, 135 (1933).

Durch Umlagerung.

- Phenyl-3-hexanon-4*: Phenyldiaethylglykol, H_2SO_4 (48).
Phenyl-4-octanon-5: Phenyldipropylglykol, H_2SO_4 (81).
 Durch Erhitzen mit ZnCl_2 werden gewisse Ketone umgelagert, indem eine Acetylgruppe gebildet wird, während C_6H_5 und ein CH_3 ihre Plätze tauschen:



3-Phenyl-3-methylbutanon-2: Phenyl-tert.-butylketon langsam bei 320—330° auf ZnCl_2 tropfen.

Analog *3-Phenyl-3-methylpentanon-2* aus Phenyl-tert.-amylketon. Ebenso wird Phenylisopropylketon umgelagert.¹

¹ FAVORSKY: Bull. Soc. chim. France (5) 3, 239 (1936).

Durch Destillation von Aldehyden mit Infusorienerde bei 450 bis 600°, 10—15 mm Druck:¹

Methyl(Aethyl)benzylketon: aus Methyl(Aethyl)phenylacetaldehyd.

p-Methylphenyl-1-pentanon-2: aus Propyl-p-tylacetaldehyd.

p-Methylphenyl-1-methyl-4-pentanon-2: aus Isobutyltolylacetaldehyd.

Weitere Synthesen.

4-Methylacetophenon: Toluol, Essigsäure, ZnCl₂, POCl₃ (6).

2,4-Dimethylacetophenon: m-Xylol, Essigsäure, ZnCl₂, POCl₃ (17).

α-Phenyl-β-acetyldecan, *α-Chlorderivat*: Methylnonylketon, Benzaldehyd, HCl (103).

α-Methyl-α-benzylacetone, *4-Nitroderivat*: 4-Nitrobenzylchlorid, *α*-Methyl-*α*-acetylacetone-Na (23).

γ-Nitro-β-phenylpentanon: Nitromethan, Na-Methylat, Benzalacetone (40a).

Ketonsynthesen mittels Säure-Säureanhydrid-Gemischen: UNGER: Liebigs Ann. 504, 267 (1933).

Beschreibung der Synthesen.

1. Acetophenon C₆H₅COCH₃.

1. Ca-Benzoeat, Ca-Acetate dest.²
2. Benzoesäure, 3 Mol Essigsäure über ThO₂ oder ZrO₂ 400—460°,³ über Al₂O₃, Cr₂O₃, ZnO, CaO, CeO₂, CaCO₃, MnO, CdO, Fe₂O₃.⁴
3. 3,5 g Benzaldehyd, Ä + Diazomethan (aus 12 g Nitrosomethylmethan), Ä 12 T stehen. A: 97%.⁵
4. Benzoylchlorid, Zn(CH₃)₂.⁶
5. 7 g Bzl, 8 g Acetylchlorid, CS₂ + allm. 8 g FeCl₃. 1/2 St. Wb.⁷
6. 15 g Bzl, 10 g Acetylchlorid, 6 g akt. Al 3 Stn. kochen. A: 9,5 g.⁸
7. Acetylchlorid allm. auf 1 g Al-Pulver, 20 g HgCl₂, 50 ccm CS₂ rühren, 2 Stn. stehen, 1 St. 40°. A: 60%.⁹
8. Bzl, AlCl₃ + allm. nicht ganz 1 Mol Acetylchlorid unter 30°. Dann gelinde erw. A: über 90%.¹⁰
9. Viel Bzl, 1 Mol ZnCl₄ + allm. 1 Mol Acetylchlorid. A: 75%.¹¹
10. Viel Bzl rühren + 1,1 Mol AlCl₃ + allm. 0,5 Mol Acetanhydrid. 1/2 St. Wb. A: 83%.¹² Oder Ketene, Benzol, AlCl₃.¹³ Am besten 133 g AlCl₃, 75 ccm Bzl rühren, 25,5 g Acetanhydrid eintr., 3—6 Stn. Wb. bis HCl-Entw. aufhört. A: 92%.¹⁴

¹ RAMART, SALMON-LEGAGNEUR: Compt. rend. Acad. Sciences 188, 1301 (1929). — Bull. Soc. chim. France (4), 45, 18 (1929). — RAMART-LUCAS, GUERLAIN: Bull. Soc. chim. France (4), 49, 1861 (1931).

² FRIEDEL: Jahresb. Chem. 1857, 270.

³ SENDERENS: Compt. rend. Acad. Sciences 149, 997 (1909); 150, 112 (1910).

⁴ SENDERENS: Ann. Chim. (8), 28, 265 (1913). — MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences 157, 220 (1913). — SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences 158, 833 (1914).

⁵ SCHLOTTERBECK: Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 482 (1907).

⁶ POPOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. 4, 720 (1871).

⁷ NENCKI, STOEDEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 30, 1769 (1897).

⁸ RAY, DUTT: Journ. Indian chem. Soc. 5, 103 (1928).

⁹ RAY: Journ. chem. Soc. London 117, 1337 (1920).

¹⁰ BÖESEKEN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 20, 105 (1901).

¹¹ KRISHNAMURTI: Journ. Madras Univ. 1928.

¹² NOLLER, ADAMS: Journ. Amer. chem. Soc. 46, 1892 (1924).

¹³ HURD: Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2777 (1925).

¹⁴ D. R. P. 646702 (1937).

11. 79 g C_6H_5Br , 13 g Mg, \ddot{A} + 42 g Na-Acetat rühren, kühlen, 24 Stn. stehen. A: 30 g.¹
12. C_6H_5MgBr , \ddot{A} + 4 Mol Acetaldehyd 20 Stn. kochen. A: 60%.²
13. Benzamid + mehr als 2 Mol CH_3MgJ , \ddot{A} mehrere Stunden Wb. A: 50%.³
14. Acetonitril, 1,2 Mol C_6H_5MgBr , \ddot{A} 0°, dann Wb. A: 45%.⁴ Oder Benzonitril, CH_3MgBr , \ddot{A} . A: 80%.⁵
15. $1\frac{1}{4}$ Mol C_6H_5ZnCl , Acetylchlorid.⁶
16. Phenyl-Cu(Ag), Acetylchlorid. A: gering.⁷
- 4-Chlorderivat: 180 g Chlorbenzol, 154 g Acetylchlorid, 400 ccm CS_2 0° + in 2 Stn. 262 g $AlCl_3$. 2 T 20°, 3 Stn. Wb. A: 90%.⁸ Mit Acetanhydrid A: 80%.⁹
- $\omega\omega$ -Dichlorderivat: 1. 50 g Dichloracetylchlorid, 100 g Bzl, 10 g $AlCl_3$.¹⁰
2. 4 ccm Dichloracetonitril, 39 g $AlCl_3$, 20 ccm Bzl 0° mit HCl sätt., 12 Stn. stehen, + 4 ccm Nitril 5 T stehen. A: 50 g.¹¹
- 2.4- ω -Trichlorderivat: 5 g m-Dichlorbenzol, 7 g Chloracetylchlorid, 50 g CS_2 , 20 g $AlCl_3$ 1 St. kochen.¹²
- 2.4.6-Trichlorderivat: 2.4.6-Trichlorbenzoylchlorid zu gr. Üb. CH_3MgBr , \ddot{A} tropfen. A: 60%.¹³
- $\omega\omega\omega$ -Trichlorderivat: 1. 60 g Trichloracetylchlorid, 100 g Bzl, 10 g $AlCl_3$.¹⁰
2. 20 ccm Bzl, 10 ccm Trichloracetonitril, 26 g $AlCl_3$. Über Oberfl. HCl leiten. In $\frac{1}{2}$ St. auf 70°. 2 T stehen. A: 70%.¹⁴
- 4-Bromderivat: 1. 90 g Brombenzol, 150 ccm CS_2 allm. auf 50 g Acetylchlorid, 76,5 g $AlCl_3$ 6 Stn. Wb. A: 70%.¹⁵
2. 392 g Brombenzol, 1 l CS_2 , 750 g $AlCl_3$ kochen + in 1 St. 204 g Acetanhydrid, noch 1 St. kochen. A: 79%.^{16, 17}
- ω -Chlor-3-nitroderivat: m-Nitrobenzoylchlorid, Diazomethan. A: 74%.²⁴ Analog ω -Chlor-4-nitroderivat. A: 62%.¹⁸
- 4-Jodderivat: Jodbenzol, CS_2 , Acetylchlorid, $AlCl_3$. A: 95%.^{19, 20}
- Diazoacetophenon: 2,5 g Benzoylchlorid, 5 ccm \ddot{A} auf 1,25 Mol Diazomethan, \ddot{A} -5°, 12 Stn. stehen 0°. A: 1,3 g.²¹
- ω -Chlorderivat: Chloracetonitril, C_6H_5MgBr , \ddot{A} .²²

2. Propiophenon $C_6H_5COCH_2CH_3$.

1. Acetophenon, $3\frac{3}{4}$ Mol KOH, $1\frac{1}{4}$ Mol CH_3J Rohr 8 Stn. 100°. A: gut.²³

- ¹ SALKIND, BEBURISCHWILI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4502 (1909).
- ² MARSHALL: Journ. chem. Soc. London **107**, 522 (1915).
- ³ BÉIS: Compt. rend. Acad. Sciences **137**, 576 (1903).
- ⁴ TROEGER, BECK: Journ. prakt. Chem. (2), **87**, 302 (1913). — BARY: Bull. Soc. chim. Belg. **31**, 397 (1922).
- ⁵ ECTORS: Bull. Soc. chim. Belg. (5), **9**, 501 (1923).
- ⁶ BLAISE: Bull. Soc. chim. France (4), **9 I** (1911).
- ⁷ GILMAN, STRAHLEY: Rec. Tray. chim. Pays-Bas **55**, 821 (1936).
- ⁸ STRAUS, ACKERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 1812 (1909).
- ⁹ NOLLER, ADAMS: Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 1892 (1924).
- ¹⁰ GAUTHIER: Ann. Chim. (6), **14**, 385 (1888).
- ¹¹ HOUBEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2645 (1931).
- ¹² KUNCKELL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 1703 (1907).
- ¹³ ROSS, FUSON: Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 1508 (2937).
- ¹⁴ HOUBEN, FISCHER: Journ. prakt. Chem. (2), **123**, 324 (1929).
- ¹⁵ HALE, THORP: Journ. Amer. chem. Soc. **35**, 267 (1913).
- ¹⁶ Siehe Note 12 auf S. 798. ¹⁷ Org.-Synth. I, 103 (1932).
- ¹⁸ DALE, NIERENSTEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1027 (1927).
- ¹⁹ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2642 (1902).
- ²⁰ KIMURA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **67**, 394 (1934).
- ²¹ BRADLEY, ROBINSON: Journ. chem. Soc. London **1928**, 1316.
- ²² MATHUS: Bull. Soc. chim. Belg. **34**, 285 (1925).
- ²³ NEF: Liebigs Ann. **310**, 318 (1899).

2. Benzoesaures, propionsaures Ca dest.¹
 3. Benzoesäure, 3 Mol Propionsäure über ThO₂ 400—500°. A: 48%, CdO, CaCO₃ (A: 75%), MnO (A: 91%), Fe₂O₃ (A: 80%).^{2, 3}
 4. Benzoylchlorid, C₂H₅J, viel Ä + 2 Atome Na E.K. 48 Stn. stehen.⁴
 5. Benzoylchlorid, 3 Vol. Ä + Zn(C₂H₅)₂, Ä kühlen.⁵
 6. 22,5 g Benzoylchlorid, 2 Vol. Ä allm. auf 25 g C₂H₅J, Zn Ä 0° 12 Stn. stehen. A: 30%.⁶
 7. 150 g Propionylchlorid, 180 g Bzl rühren auf 150 g AlCl₃, 200 cem CS₂. Bis HCl-Entw. aufhört weiter AlCl₃. A: 88,5%.⁷ Oder mit Propionsäureanhydrid, 4 Mol AlCl₃.⁸
 8. 12 g Mg, 78 g C₂H₅J, Ä + 79 g Benzaldehyd E.K. 24 Stn. Wb. A: 20 g.⁹
 9. Benzamid, mehr als 2 Mol C₂H₅MgBr, Ä mehrere Stunden Wb. A: 50%.¹⁰
 10. Benzonitril, Ä allm. + C₂H₅MgJ, Ä Wb. A: 80%.¹¹
 11. Propionitril, C₆H₅MgBr, Ä. A: 80%.¹²
 12. Aethyl-Cu, Benzoylchlorid.¹³
- α*-Bromderivat: 50 g *α*-Brompropionylbromid, 36 g Bzl, CS₂, 31 g AlCl₃. Wb.¹⁴
β-Chlorderivat: 3 Mol *β*-Chlorpropionylchlorid, 100 cem Bzl, 1 Mol AlCl₃ 1 St. Wb. A: 90%.¹⁵
p-*α*-Dibromderivat: Brombenzol, *α*-Brompropionylbromid, CS₂, üb. AlCl₃. A: 95%. Sonnenlicht günstig.¹⁶
α-*β*-Dibromderivat: 250 g *α*-*β*-Dibrompropionylchlorid, 100 g Bzl 500 g CS₂ E. K. + allm. 160 g AlCl₃. A: 95%.¹⁷

3. Phenylaceton C₆H₅CH₂COCH₃.

1. C₆H₅MgBr, Ä auf Chloraceton 130—140°. ¹⁸
2. Phenylacetylchlorid, Zn(CH₃)₂ E.K. ¹⁹
3. 150 g Ca-Acetat, 300 g Ca-Phenylacetat dest. A: 210 g.²⁰ Oder 10 g Phenyl-essigsäure, 10 g Bariumacetat dest.²¹
4. Phenylessigsäure, Eg über ThO₂ 390—400°. ²² Besser bei 430—450°. A: 65%. Analog *Aethylbenzoylmethyl-(β-phenylaethyl)-*-, *Aethyl-(β-phenylaethyl)-Keton*.²³
α'-Chlorderivat: Phenylacetylchlorid, Diazomethan, Ä. A: 84%.²⁴

4. 2-Methylacetophenon CH₃C₆H₄COCH₃.

1. 18 g o-Toluylsäurechlorid allm. auf 30 g Zn(CH₃)₂ 0°, dann Wb.²⁵

¹ BARRY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 1007 (1873). ² Siehe Note 4 auf S. 798.

³ SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 647 (1910).

⁴ BECHI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 463 (1879).

⁵ KALLE: Liebigs Ann. **119**, 166 (1861).

⁶ MICHAEL: Amer. chem. Journ. **25**, 423 (1901).

⁷ BADDELLY, KENNER: Journ. chem. Soc. London **1935**, 303.

⁸ Siehe Note 14 auf S. 798.

⁹ MARSHALL: Journ. chem. Soc. London **107**, 518 (1915).

¹⁰ Siehe Note 3 auf S. 799.

¹¹ BLAISE: Compt. rend. Acad. Sciences **133**, 1217 (1901).

¹² Siehe Note 4 auf S. 799. ¹³ Siehe Note 7 auf S. 799.

¹⁴ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 1177 (1917).

¹⁵ HALE, BRITTON: Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 845 (1919).

¹⁶ KOHLER: Amer. chem. Journ. **41**, 421 (1908).

¹⁷ KOHLER: Amer. chem. Journ. **42**, 282 (1909).

¹⁸ TIFFENEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **137**, 989 (1908).

¹⁹ POPOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**, 500 (1872).

²⁰ APITZSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2897 (1905).

²¹ RADZISZEWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **3**, 198 (1870).

²² SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 655 (1910).

²³ Org.-Synth. **16**, 47 (1936).

²⁴ CLIBBENS, NIERENSTEIN: Journ. chem. Soc. London **107**, 1492 (1915).

²⁵ KLAGES, LICKROTH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1560 (1899).

2. o-Toluylsaurer, essigsaurer Ca dest.¹
 3. o-Toluylsäure, 3 Mol Eg über ThO₂ bei 460—470°. A: fast quant.²
 4-Chlorderivat: m-Chlortoluol, Acetylchlorid, AlCl₃ 1/2 St. stehen. A: 70%.³
 4-ω-Dichlorderivat: 18 g Chloracetylchlorid, 10 g m-Chlortoluol, 40 g AlCl₃, 35 g CS₂ 1/2 St. stehen. A: 70%.⁴
 5. 3-Methylacetophenon CH₃C₆H₄COCH₃.
 1. Sechsmal 2 g Toluylsäurechlorid auf 20 g Zn(CH₃)₂ 0°, immer zwischendurch Wb. A: 2 g.⁵
 2. m-Toluylsaurer, essigsaurer Ca dest.⁶
 3. m-Toluylsäure, 3 Mol Eg über ThO₂ 460°. A: fast quant.²
 4. 24 g C₂H₅J, 20 g Zn, 8 g Essigester, 16 g Toluol + 20 g m-Toluylsäurechlorid, 20 ccm Toluol Wb. A: 43%.⁷
 2-Chlorderivat: p-Chlortoluol, Acetanhydrid, AlCl₃. A: 34%.⁸
 6. 4-Methylacetophenon CH₃C₆H₄COCH₃.
 1. 40 g Toluol, 80 g Eg, 80 g ZnCl₂ 105—110°, + allm. 40 g POCl₃, schütteln, 1 St. 115—120°. A: 35%.⁹
 2. 50 g Toluol, CS₂ 0°, 100 g AlCl₃ + sehr langsam 75 g Acetylchlorid 5—10°, zuletzt 20°. Im Vakuum A: 88%.¹⁰ Ohne Vakuum. A: 66%.¹⁰
 3. CH₃COCl. AlCl₃ in CS₂, Toluol. A: 70%.¹¹
 4. Viel Toluol, 1,1 Mol AlCl₃ + allm. 1/2 Mol Acetanhydrid, 1/2 St. Wb. A: 89%.¹² Oder mit 4 Mol AlCl₃, 1 Mol Acetanhydrid. A: 88%.¹³
 5. 33 ccm Toluol, Acetylchlorid allm. auf 2,5 g Al, 45 g HgCl₂. A: 16,1 g.¹⁴
 6. 10 g Acetanhydrid, 40 g Toluol + allm. 6 g AlCl₃, dann kochen. A: mäßig.¹⁵
 7. p-Toluylsäure, 3 Mol Eg über ThO₂ 460°. A: fast quant.²
 3-Chlorderivat: o-Chlortoluol, Acetanhydrid, AlCl₃. A: 70%.⁸
 ω-Chlorderivat: 1. 1/2 Mol Toluol, 200 ccm CS₂ rühren + 1,1 Mol AlCl₃ + allm. 0,5 Mol Chloressigsäureanhydrid, 1/2 St. Wb. A: 59%.¹²
 2. 21 g Chloracetylchlorid, 50 g Toluol, 30 g AlCl₃, CS₂ 50°. A: 71%.¹⁶
 2-Chlorderivat: 51 g m-Chlortoluol, 31 g Acetylchlorid, 280 ccm CS₂, 60 g AlCl₃ 1/4 St. 45°. A: über 45 g.¹⁷
 ω.ω.ω-Trichlorderivat: 26 g AlCl₃, 22 ccm Toluol, 10 ccm Trichloracetonitril. Über Oberfl. HCl leiten. In 1/2 St. 70°, 2 T stehen. A: 93%.¹⁸
 7. Butyrophenon C₆H₅COCH₂CH₂CH₃.
 1. 10 g Bzl, 1 g Butyrylchlorid, 1,5 g AlCl₃. A: 89%.¹¹
 2. Acetophenon, C₂H₅J, mehrere Vol. Ä + allm. 1 Mol NaNH₂. 24 Stn. stehen.¹⁹

¹ EIJKMAN, BERGEMA, HENRARD: Chem. Weekbl. 2, 79 (1905).

² SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4), 9, 949 (1911).

³ CLAU: Journ. prakt. Chem. (2), 43, 361 (1891).

⁴ KUNCKEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 2648 (1908).

⁵ Siehe Note 25 auf S. 800.

⁶ BUCHKA, IRISH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 20, 1766 (1887).

⁷ MAUTHNER: Journ. prakt. Chem. (2), 103, 393 (1922).

⁸ ALLEN, BRIDGESS: Journ. Amer. chem. Soc. 49, 1846 (1927).

⁹ FREY, HOROWITZ: Journ. prakt. Chem. (2), 43, 114 (1891).

¹⁰ BÖESEKEN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 16, 313 (1897). — VERLEY: Bull. Soc. chim. France (3), 17, 909 (1897); 19, 138 (1898). — GASTALDI, CHERCHI: Gazz. chim. Ital. 45 II, 274 (1915).

¹¹ SORGE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 35, 1069 (1902).

¹² NOLLER, ADAMS: Journ. Amer. chem. Soc. 46, 1892 (1924).

¹³ D. R. P. 646702 (1937). ¹⁴ RAY: Journ. chem. Soc. London 117, 1337 (1920).

¹⁵ MICHAELIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 15, 185 (1882).

¹⁶ RYAN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 31, 2132 (1898).

¹⁷ BORSCHKE, STACKMANN, MAKAROW-SEMLJANSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. 49, 2239 (1916).

¹⁸ HOUBEN, FISCHER: Journ. prakt. Chem. (2), 123, 324 (1929).

¹⁹ CLAISEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 698 (1905).

3. Vinylphenylketon, CH_3MgJ , Ä.¹
 4. 166 g Benzoesaures, 200 g buttersaures Ca dest. A: 166 g.²
 5. 15 g Benzoesäure, 20 g Buttersäure über Fe_2O_3 430—490°. A: 13 g.³ Über ThO_2 430—460°, MnO 400—450°.⁴
 6. Butyronitril, 1,5 Mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: über 90%.⁵
 7. Benzotrinitril, PropylMgBr , Ä. Imid mit Säure spalten. A: 60%.⁶
- γ -Bromderivat: Benzoylcyclopropan + HBr 1,83.⁷
 γ -Chlorderivat: 13 g γ -Chlorbutyronitril, 100 ccm Ä allm. auf 5,2 g Mg, 40 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, Ä. 0° 4 Stn., 20°, 24 Stn. A: 54%.^{6, 8}

8. *Aethylbenzylketon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$.

1. 30 g Phenylelessigsäures, 20 g propionsaures Ca dest. A: 50%.⁹
2. 10 g Phenylelessigsäure, 15 g Propionsäure über FeO oder Fe_2O_3 430—490°. A: 7 g.³ Über ThO_2 oder ZrO_2 400—430°.¹⁰
3. Phenylacetylchlorid, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.¹¹
4. ω -Chloracetophenon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä Wb.¹²
5. Phenylacetamid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹³

9. *Benzylacetone* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$.

1. Hydrozimtsaures Ca, 2 Mol Ca-Acetat dest. A: 33%.¹⁴
 2. β -Phenylpropionsäure, Eg über ThO_2 430—440°.¹⁵
- α -Chlorderivat: β -Phenylpropionsäurechlorid, Diazomethan, Ä. A: 82%.¹⁶

9a. *Pentamethylacetophenon*.

Pentamethylphenylmagnesiumbromid, Ä, Acetylchlorid. A: 38%.¹⁷

10. *Isobutyrophenon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$.

1. Isobuttersaures, benzoesaures Ca dest.¹⁸
2. 15 g Benzoesäure, 20 g Isobuttersäure über MnO 400—450°. A: 94%.¹⁹ Fe_2O_3 430—490°. A: 7 g.²⁰ ThO_2 450—470°.²¹
3. 50 g trim. α -Bromisobutyraldehyd, 150 g Bzl, 100 g AlCl_3 , 100 g CS_2 4 Stn. kochen. A: 70%.²²
4. Isopropylmagnesiumjodid, Ä + üb. Benzaldehyd. A: gering.²³

¹ KOHLER: Amer. chem. Journ. **42**, 391 (1909).

² SCHMIDT, FIEBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 498 (1873). — POPOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 560 (1873).

³ MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 220 (1913).

⁴ SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 833 (1914).

⁵ BARY: Bull. Soc. chim. Belg. **31**, 397 (1922).

⁶ MOUREU, MIGNONAC: Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 1805 (1913).

⁷ PERKIN: Journ. chem. Soc. London **47**, 844 (1885).

⁸ CONNANT, SEGUR, KIRNER: Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 1884 (1924).

⁹ APITZSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2898 (1905).

¹⁰ SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 653 (1910).

¹¹ POPOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**, 501 (1872).

¹² TIFFENEAU: Ann. Chim. (8), **10**, 368 (1907).

¹³ MAXIM: Compt. rend. Acad. Sciences **182**, 1393 (1926).

¹⁴ JACKSON: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 890 (1881).

¹⁵ SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4), **9**, 951 (1911).

¹⁶ CLIBBENS, NIERENSTEIN: Journ. chem. Soc. London **107**, 1493 (1915).

¹⁷ CLÉMENT: Compt. rend. Acad. Sciences **202**, 425 (1936).

¹⁸ POPOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 1255 (1873).

¹⁹ SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 833 (1914).

²⁰ MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 220 (1913).

²¹ SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 653 (1910).

²² FRANKE, KLEIN: Monatsh. Chem. **33**, 1235 (1912).

²³ MARSHALL: Journ. chem. Soc. London **107**, 520 (1915).

5. 5 g Bzl, 6 g AlCl_3 , CS_2 , 4,5 g Isobutyrylchlorid.¹
 6. Acetophenon + $3\frac{1}{4}$ Mol KOH, $1\frac{1}{4}$ Mol CH_3J 10 Stn. 100° . Alkylierung 2mal wiederholen.²

Imid: Benzonitril, IsopropylMgBr, Ä. Behandeln mit Ä Eg.³

11. *2-Methylpropiophenon* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_2\text{H}_5$.

1. o-Tolunitril, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä. A: 17% .⁴
 2. o-Toluylsäure, Propionsäure über ThO_2 460° .⁵
 3. 24 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, 20 g Zn-Cu, 8 g Essigester, 16 g Toluol, Jod 1 St. Wb. $\frac{1}{2}$ St. 110° + allm. 20 ccm Toluol, 20 g o-Toluylsäurechlorid schütteln, $\frac{1}{2}$ St. stehen. A: $47,8\%$.⁶

12. *3-Methylpropiophenon* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_2\text{H}_5$.
 m-Toluylsäure, Propionsäure über ThO_2 460° .⁵

13. *4-Methylpropiophenon* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_2\text{H}_5$.

1. p-Toluylsäure, Propionsäure über ThO_2 460° .⁵
 2. 2 Mol propionsaures, 1 Mol p-toluylsaures Ba dest.⁷
 3. p-Tolunitril, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä.⁴
 4. 24 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, 20 g Zn, 8 g Essigester, 16 g Toluol + 20 g p-Toluylsäurechlorid. A: $44,7\%$.⁶
 5. 0,5 g Toluol, 200 ccm CS_2 rühren + 1,1 Mol AlCl_3 , + allm. 0,5 Mol Propionsäureanhydrid $\frac{1}{2}$ St. Wb. A: 86% .⁸
 6. 30 g Toluol, 30 g Propionylchlorid, 35 g AlCl_3 , CS_2 6 Stn. stehen. A: 50% .⁹
Imid: p-Toluylsäurenitril, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. Mit Ä-Eg zersetzen.³
 α -Bromderivat: α -Brompropionylchlorid(bromid), Toluol, CS_2 , AlCl_3 im *Sonnenlicht*.¹⁰

14. *p-Aethylacetophenon* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$.

12 g Aethylbenzol, 15 g Acetylchlorid, 50 g Petrolaether, 15 g AlCl_3 kurz Wb. A: 12 g.¹¹

ω -Chlorderivat: 10 g Chloracetylchlorid, 10 g Aethylbenzol, AlCl_3 , CS_2 . A: fast quant.¹²

15. *3,4-Dimethylacetophenon* $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_3$.

1. 200 g Campher, 800 g H_2SO_4 1 St. $105\text{--}110^\circ$.¹³
 2. Fenchon, 5 Vol. H_2SO_4 kurz 80° . A: fast quant.¹⁴
6-Chlorderivat: 10 g 4-Chlor-o-xylol, 20 g Acetylchlorid, 30 g AlCl_3 . A: fast quant.¹⁵
 ω -Chlor(Brom)derivat: o-Xylol, Chlor(Brom)acetylchlorid(bromid), AlCl_3 , CS_2 .¹⁶
 $\omega.\omega.\omega$ -Trichlorderivat: 26 g AlCl_3 , 22 ccm o-Xylol, 10 ccm Trichloracetonitril, über Oberfl. HCl leiten. Jn $\frac{1}{2}$ St. 70° , 2 T stehen. A: 60% .¹⁷

¹ RATTNER: Diss. Göttingen, 8 (1888). ² NEF: Liebigs Ann. **310**, 318 (1899).

³ MOUREU, MIGNONAC: Ann. Chim. (9), **14**, 333 (1920).

⁴ BLAISE: Compt. rend. Acad. Sciences **133**, 1218 (1901).

⁵ SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4), **9**, 949 (1911).

⁶ MAUTHNER: Journ. prakt. Chem. (2), **103**, 393 (1922).

⁷ ERRERA: Gazz. chim. Ital. **21 I**, 95 (1891).

⁸ NOLLER, ADAMS: Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 1892 (1924).

⁹ WILLGERODT, HAMBRECHT: Journ. prakt. Chem. (2), **81**, 76 (1910).

¹⁰ KUNCKELL: Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **22**, 180 (1912).

¹¹ KLAGES, LICKROTH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1558 (1899).

¹² KUNCKELL: Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **23**, 188 (1913).

¹³ ARMSTRONG, KIPPING: Journ. chem. Soc. London **63**, 77 (1893).

¹⁴ MARSH: Journ. chem. Soc. London **75**, 1058 (1899).

¹⁵ CLAUß: Journ. prakt. Chem. (2), **46**, 31 (1892).

¹⁶ KUNCKELL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1713 (1897). — JACOBS, HEIDELBERGER: Journ. biol. Chemistry **21**, 457 (1915).

¹⁷ HOUBEN, FISCHER: Journ. prakt. Chem. (2), **123**, 324 (1929).

16. *2,5-Dimethylacetophenon* $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_3$.

75 g Acetylchlorid, 100 g p-Xylol, 25 g AlCl_3 , CS_2 , 50° , dann in $\frac{3}{4}$ Stn. + 30 g AlCl_3 . A: 60 g.¹

ω . ω . ω -Trichlorderivat: 26 g AlCl_3 , 10 ccm Chlorbenzol, 12,5 ccm p-Xylol, 10 ccm Trichloracetonitril, HCl überleiten, mehrere Stunden 50 – 60° . 2 T stehen. A: 83%.²

17. *2,4-Dimethylacetophenon* $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_3$.

1. m-Xylol, AlCl_3 in *evak.* Gefäß tropfenweise + Acetylchlorid, 0° . A: 82%.³

2. 2,25 g m-Xylol, 3 g Eg, 4,5 g ZnCl_2 + allm. 2 g POCl_3 bis Dunkelfärb. A: 25%.⁴

3. 100 g FeCl_3 , CS_2 in $\frac{3}{4}$ Stn. + 100 g m-Xylol, 75 g Acetylchlorid, stehen, rühren. A: 75%.⁵

ω . ω . ω -Trichlorderivat: 26 g AlCl_3 , 22 ccm m-Xylol, 10 ccm Trichloracetonitril, üb. Oberfl. HCl leiten, in $\frac{1}{2}$ St. 70° . 2 T stehen. A: 94%.²

6-Jodderivat: 13,3 g sym. Jod-m-xylol, 11 g AlCl_3 , 50 ccm CS_2 + allm. 9 ccm Acetylchlorid. $\frac{1}{2}$ St. Wb. A: 10,8 g.⁶

18. *Valerophenon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

1. 250 g Bzl, 60 g Valerylchlorid + allm. 66 g AlCl_3 20 Min. schütteln, Wb. A: 75%.⁷

2. 10 g Benzoesäure, 10 g Valeriansäure über Fe_2O_3 430 – 490° . A: 8 g.⁸

3. Acetophenon, NaNH_2 , Propyljodid, Xylol kochen.⁹

γ -Chlorderivat: γ -Chlorvaleriansäurechlorid, PhenylZnBr, Toluol 0° .¹⁰

19. *Propylbenzylketon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

1. BenzylMgCl, Ä auf Butyronitril, Ä. A: 60,4%.¹¹

2. 25 g buttersaures, 37 g phenylessigsäures Ca dest. A: 60,4%.¹²

3. 10 g Phenylessigsäure, 15 g Buttersäure über FeO oder Fe_2O_3 430 – 490° . A: 8,5 g;¹³ über ThO_2 440 – 460° . A: 40%.¹⁴

20. *Aethyl- β -phenaethylketon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

1. Hydrozimtsaures + propionsaures Ca dest. A: gut.¹⁵

2. β -Phenylpropionsäure, 3 Mol Propionsäure über ThO_2 430 – 460° .¹⁶

21. *α -Phenaethyl-aceton* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COCH}_3$.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä auf 20 g Aethylidenaceton 0° . A: 19,5 g.¹⁷

¹ FREUND, FLEISCHER: Liebigs Ann. **414**, 5 (1917).

² Siehe Note 17 auf S. 803.

³ VERLEY: Bull. Soc. chim. France (3), **17**, 907 (1897). — BOUVEAULT: Bull. Soc. chim. France (3), **17**, 1021 (1897).

⁴ FREY, HOROWITZ: Journ. prakt. Chem. (2), **43**, 120 (1891).

⁵ MEISSEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2420 (1899).

⁶ NOYES: Amer. chem. Journ. **20**, 803 (1898).

⁷ LAYRAND: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 224 (1906).

⁸ MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 220 (1913).

⁹ HALLER, BAUER: Ann. Chim. (8), **28**, 410 (1913).

¹⁰ WOHLGEMUTH: Compt. rend. Acad. Sciences **159**, 81 (1914).

¹¹ BLAISE: Compt. rend. Acad. Sciences **133**, 1217 (1901).

¹² LUDLAM: Journ. chem. Soc. London **81**, 1189 (1902).

¹³ MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 220 (1913).

¹⁴ SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 647 (1910).

¹⁵ HARRIES, MÜLLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 971 (1902).

¹⁶ SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4), **9**, 949, 951 (1911).

¹⁷ KOHLER: Amer. chem. Journ. **38**, 527 (1907).

22. *ω-Methyl-ω-ethylacetophenon* $C_6H_5COCH(CH_3)C_2H_5$.
Aethylphenylketon, $NaNH_2$, Bzl 5 Stn. kochen, + C_2H_5J 1 St. kochen. A: 70%.¹

23. *α-Methyl-α-benzylacetone* $C_6H_5CH_2CH(CH_3)COCH_3$.
 $α$ -Methylhydrozimtsaures, essigsäures Ca dest.²
4-Nitroderivat: 4-Nitrobenzylchlorid auf $α$ -Methyl- $α$ -acetylacetone-Na.³

24. *Isovalerophenon* $C_6H_5COCH_2CH(CH_3)_2$.
1. Etwas unter 1 Mol Isovalerylchlorid, Bzl, $AlCl_3$, CS_2 . Zuletzt Wb. A: 80%.⁴
2. Propenylphenylketon, CH_3MgJ , Ä.⁵
3. Benzoesäures, isovaleriansäures Ca dest.⁶
4. 15 g Benzoesäure, 20 g Isovaleriansäure über Fe_2O_3 430—490°. A: 6,5 g.⁷
Über ThO_2 oder ZrO_2 430—470°,⁸ über MnO 400—450°. ⁹
Imid: Benzonitril, Isobutylmagnesiumbromid, Ä. In Ä durch Eg zers.¹⁰

25. *Isopropylbenzylketon* $C_6H_5CH_2COCH(CH_3)_2$.
1. 10 g Phenyllessigsäure, 15 g Isobuttersäure über Fe_2O_3 430—490°. A: 5 g.⁷
Über ThO_2 430—460°. ⁸
2. 165 g phenyllessigsäures, isobuttersäures Ca im CO_2 -Strom dest.¹¹ A: 30 g.

26. *ω.ω.ω-Trimethylacetophenon* $C_6H_5COC(CH_3)_3$.
1. Erschöpfende Methylierung von Acetophenon, KOH, CH_3J 100°¹² oder CH_3J (Br), Bzl, KOH, Isopropylphenylketon kochen.¹³
2. Trimethylacetoneitril, C_6H_5MgBr , Ä.¹⁴

27. *2-Methylbutyrophenon* $CH_3C_6H_4COCH_2CH_2CH_3$.
o-Toluylsäure, Buttersäure über ThO_2 460—470°. ¹⁵

28. *3-Methylbutyrophenon* $CH_3C_6H_4COCH_2CH_2CH_3$.
m-Toluylsäure, Buttersäure über ThO_2 460—470°. ¹⁵

29. *4-Methylbutyrophenon* $CH_3C_6H_4COCH_2CH_2CH_3$.
1. 100 g Butyrylchlorid, 125 g Toluol, 125 g $AlCl_3$, CS_2 0° 1½ Stn. stehen. A: 88 g.¹⁶
2. p-Tolunitril, 1½ Mol Propylmagnesiumjodid, Ä. Wb.¹⁷
3. p-Toluylsäure, Buttersäure über ThO_2 460—470°. ¹⁵
4. 0,5 Mol Toluol, 200 ccm CS_2 rühren + 1,1 Mol $AlCl_3$ + allm. 0,5 Mol Butyrylchlorid ½ St. Wb. A: 86%.¹⁸
 $γ$ -Chlorderivat: $γ$ -Chlorbuttersäurechlorid, p-Tolylzinnbromid, Toluol 0°. ¹⁹
 $α$ -Bromderivat: 200 g Toluol, 50 g $α$ -Brombuttersäurechlorid (bromid), 70 g $AlCl_3$, CS_2 . A: 45 g.²⁰

¹ DUMESNIL: Compt. rend. Acad. Sciences **153**, 111 (1911).

² MILLER, ROHDE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 1884 (1890).

³ MECH: Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 941 (1913).

⁴ SCHROETER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 1601 (1907).

⁵ KOHLER: Amer. chem. Journ. **42**, 394 (1909).

⁶ POPOW: Liebigs Ann. **162**, 153 (1872).

⁷ SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 833 (1914).

⁸ MOUREU, MIGNONAC: Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 1806 (1913).

⁹ Siehe Note 13 auf S. 804. ¹⁰ Siehe Note 14 auf S. 804.

¹¹ KON, THORPE: Journ. chem. Soc. London **115**, 703 (1919).

¹² NEF: Liebigs Ann. **310**, 318 (1899).

¹³ HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 72 (1909).

¹⁴ RAMART-LUCAS, SALMON-LEGAGNEUR: Compt. rend. Acad. Sciences **184**, 102 (1927). ¹⁵ Siehe Note 16 auf S. 804.

¹⁶ WILLGERODT, HAMBRECHT: Journ. prakt. Chem. (2), **81**, 78 (1910).

¹⁷ Siehe Note 11 auf S. 804.

¹⁸ NOLLER, ADAMS: Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 1892 (1924).

¹⁹ Siehe Note 10 auf S. 804.

²⁰ KUNCKELL: Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **22**, 242 (1912).

- 30.** *p*-Methylisobutyrophenon $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$.
 1. 100 g Isobutyrylchlorid, 120 g Toluol, 125 g AlCl_3 . A: 85 g.¹
 2. *p*-Toluylsäure, Isobuttersäure über ThO_2 460—470°.²
- 31.** *o*-Methylisobutyrophenon $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$.
o-Toluylsäure, Isobuttersäure über ThO_2 460—470°.²
- 32.** *m*-Methylisobutyrophenon $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$.
m-Toluylsäure, Isobuttersäure über ThO_2 460—470°.²
- 33.** *p*-Propylacetophenon $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$.
 60 g Propylbenzol, 75 g Acetylchlorid, 60 g AlCl_3 . A: 37,3 g.³
- 34.** *p*-Aethylpropioiphenon $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}_3$.
 15 g Aethylbenzol, 20 g Propionylchlorid, 50 g Ligroin, 25 g AlCl_3 3 Stn. stehen.⁴
- 35.** *3.4*-Dimethylpropioiphenon $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$.
α-Bromderivat: *o*-Xylol, *α*-Brompropionylbromid, AlCl_3 , CS_2 .⁵
- 36.** *p*-Isopropylacetophenon $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$.
 Cumol, Acetylchlorid, AlCl_3 .³
- 37.** *2.5*-Dimethylpropioiphenon $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$.
p-Xylol, Propionylchlorid, AlCl_3 .⁶
- 38.** *2.4*-Dimethylpropioiphenon $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$.
m-Xylol, Propionylchlorid, AlCl_3 .⁷
- 39.** *2.4.6*-Trimethylacetophenon $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCH}_3$.
 50 g Mesitylen, 125 g Acetylchlorid, 200 ccm CS_2 + allm. 50 g AlCl_3 . 1 St. schütteln. A: 59,5 g.⁸
- 40.** *2.4.5*-Trimethylacetophenon $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCH}_3$.
 Pseudocumol, Acetylchlorid, AlCl_3 , CS_2 oder Ligroin.⁹
- 40 a.** *2-Phenylpentanon-3* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_2\text{CH}_3$.
 Methylbenzyleyanid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹⁰
γ-Nitroderivat: 15 g Nitromethan, 5 g Na, 50 ccm Methanol E.K. auf 25 g Benzalacetone, 50 ccm Methanol fast kochend schütten. A: 48%.¹¹
- 41.** *Caprophenon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}[\text{CH}_2]_4\text{CH}_3$.
 1. Bzl, Capronylchlorid, AlCl_3 , CS_2 .¹²
 2. Benzoesäure, 1,2 Mol Capronsäure über MnO 400—450°. A: 88%.¹³

¹ CLAUS: Journ. prakt. Chem. (2), **46**, 480 (1892).² SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4), **9**, 949 (1911).³ WIDMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 2224 (1888).⁴ KLAGES, LICKROTH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1558 (1899).⁵ KUNCKELL: Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **22**, 180 (1912).⁶ CLAUS, FICKERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 3183 (1886).⁷ CLAUS: Journ. prakt. Chem. (2), **43**, 140 (1891).⁸ V. MEYER, MOLZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1271 (1897).⁹ KLAGES, ALLENDORFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 1005 (1898).¹⁰ LÉVY, JULLIEN: Bull. Soc. chim. France (4), **45**, 941 (1929).¹¹ KOHLER, DRAKE: Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 2147 (1923).¹² SCHROETER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 1603 (1907).¹³ SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 834 (1914).

42. *β-Phenylisobutylmethylketon.*

90 g AlCl_3 , 200 ccm Bzl + in 1 St. 50 g Mesityloxyd einrühren, noch 3 Stn. rühren. A: 72 g.¹

43. *Butylbenzylketon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

10 g Phenylessigsäure, 10 g Valeriansäure über Fe_2O_3 430—490°. A: 5 g.²

44. *Propyl-β-phenaethylketon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

β-Phenylpropionsäure, 3 Mol Buttersäure über ThO_2 460°. A: fast 50%.³

45. *Isocaprophenon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

9 g Mg, 200 g Ä, 74 g Isoamyljodid + 26 g Benzonitril. A: 65%.⁴

46. *ε-Oxo-γ-phenylhexan* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COCH}_3$.

18 g Mg, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, Ä + 60 g Benzalaceton, Ä E.K. A: 41 g.⁵

47. *ω-ω-Dimethyl-ω-aethylacetophenon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Propylphenylketon 2mal methylieren oder 50 g Isopropylphenylketon aethylieren mit NaNH_2 , Bzl (oder Ä). A: 54 g.⁶

48. *Phenyl-3-hexanon-4* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COC}_2\text{H}_5$.

200 ccm H_2SO_4 0° + 30mal 1 g Phenyl-diaethylglykol. 1 St. stehen. A: 22 g.⁷

49. *ω-Methyl-ω-propylacetophenon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Propiophenon, NaNH_2 , Propyljodid, Bzl kochen.⁸

50. *α-Isopropyl-α'-phenylaceton* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Phenylessigsäure, 3 Mol Isovaleriansäure über ThO_2 450—470°. A: 40%.⁹

51. *Isopropyl-β-phenaethylketon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$.

β-Phenylpropionsäure, 3 Mol Isobuttersäure über ThO_2 440°. ¹⁰

52. *ω-ω-Diaethylacetophenon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Propylphenylketon, NaNH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Ä.¹¹

53. *Isobutyl-o-tolylketon* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

m-Toluylsäure, Isovaleriansäure über ThO_2 460—470°. ¹⁰

54. *p-Methylvalerophenon* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

1. 250 g Toluol, 60 g Valerylchlorid, 70 g AlCl_3 gut rühren. A: 75%.¹²

2. p-Tolunitril, ButylMgJ, Ä.¹³

3. p-Toluylsäure, 3 Mol Isovaleriansäure über ThO_2 460—470°. ¹⁰

55. *p-Methylisovalerophenon* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Toluol, Isovalerylchlorid, AlCl_3 , CS_2 . A: gut.¹⁴

¹ HOFFMANN: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2543 (1929).

² MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 220 (1913).

³ Siehe Note 2 auf S. 806.

⁴ PATERNO, TRAIETTA-MOSCA: Gazz. chim. Ital. **39 I**, 450 (1909).

⁵ KOHLER: Amer. chem. Journ. **38**, 529 (1907).

⁶ HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 72 (1909).

⁷ TIFFENEAU, LÉVY: Bull. Soc. chim. France (4), **33**, 752 (1923).

⁸ DUMESNIL: Ann. Chim. (9), **8**, 75 (1917).

⁹ SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 648 (1910).

¹⁰ SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4), **9**, 950 (1911).

¹¹ HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 1477 (1910).

¹² LAYRAND: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 227 (1906).

¹³ BLAISE: Compt. rend. Acad. Sciences **133**, 1218 (1901).

¹⁴ WILLGERODT, HAMBRECHT: Journ. prakt. Chem. (2), **81**, 82 (1910).

56. *p-Tert. Butylacetophenon* $(\text{CH}_3)_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$.
400 g tert. Butylbenzol, 140 g AlCl_3 + 140 g Acetylchlorid 0° im *Vakuum* zutropfen, dann 20° . A: gut.¹
57. *2.5-Dimethylbutyrophenon* $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
p-Xylol, Butyrylchlorid, AlCl_3 , CS_2 .²
58. *4-Aethylbutyrophenon* $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
 α -Bromderivat: Aethylbenzol, α -Brombuttersäurebromid, AlCl_3 , CS_2 .³
59. *3.4-Dimethylbutyrophenon* $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
 α -Bromderivat: o-Xylol, α -Brombuttersäurebromid, AlCl_3 , CS_2 .³
60. *2.4-Dimethylbutyrophenon* $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
m-Xylol, Butyrylchlorid, AlCl_3 , CS_2 .²
61. *2-Acetyl-p-cymol* $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$.
 ω -Chlorderivat: p-Cymol, Chloracetylchlorid, AlCl_3 , CS_2 .⁴
62. *3.4-Dimethylisobutyrophenon* $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$.
o-Xylol, Isobutyrylchlorid, AlCl_3 , CS_2 .² Analog *2.5-Dimethylisobutyrophenon*, *2.4-Dimethylisobutyrophenon*.²
63. *4-Methyl-3-propylacetophenon* $(\text{CH}_3)[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2]\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_3$.
1-Methyl-2-propylbenzol, Acetylchlorid, AlCl_3 , CS_2 .⁵ Analog *4-Methyl-2-propylacetophenon*.²
64. *2-Methyl-5-isopropylacetophenon* $(\text{CH}_3)[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_3$.
p-Cymol, AlCl_3 0° + etwas unter 1 Mol Acetylchlorid zutropfen. A: 80%.⁶ Oder mit FeCl_3 , CS_2 .⁷
65. *2.5-Diaethylacetophenon* $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_3$.
p-Diaethylbenzol, Acetylchlorid, AlCl_3 .⁸
66. *2.4.6-Trimethylpropiophenon* $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$.
50 g AlCl_3 , 100 g Petrolaether, 60 g Propionylchlorid, 0° + 50 g Mesitylen. A: 70%.⁹
67. *2.4.5-Trimethylpropiophenon* $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$.
25 g Pseudocumol, 30 g Propionylchlorid, 100 g Petrolaether + 30 g AlCl_3 mehrere Stunden stehen. A: 22 g.¹⁰
68. *2.5-Dimethyl-4-aethylacetophenon* $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COCH}_3$.
67 g 1.4-Dimethyl-2-aethylbenzol, 39 g Acetylchlorid auf 20 g AlCl_3 , 150 ccm CS_2 schütteln, + allm. 15 g AlCl_3 , $\frac{1}{2}$ St. Wb. A: 30 g.¹¹

¹ VERLEY: Bull. Soc. chim. France (3), 19, 73 (1898).

² CLAUS: Journ. prakt. Chem. (2), 46, 474 (1892).

³ KUNCKELL: Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 22, 242 (1912).

⁴ KUNCKELL: Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 23, 188 (1913).

⁵ CLAUS: Journ. prakt. Chem. (2), 41, 414 (1890).

⁶ BOUVEAULT: Bull. Soc. chim. France (3), 17, 1021 (1897).

⁷ MEISSEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 32, 2421 (1899).

⁸ KLAGES, KEIL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 1633 (1903).

⁹ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. 35, 2255 (1902).

¹⁰ KLAGES, LICKROTH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 32, 1563 (1899).

¹¹ FREUND, FLEISCHER: Liebigs Ann. 414, 39 (1917).

69. *2.3.4.5-Tetramethylacetophenon* $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{HCOCH}_3$.

1.2.3.4-Tetramethylbenzol, Acetylchlorid, AlCl_3 , CS_2 . A: 90%.¹ Analog 2.3.4.6- und 2.3.5.6-Derivate.²

70. *Hexylphenylketon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}[\text{CH}_2]_5\text{CH}_3$.

1. 25 g Bzl, 10 g Oenanthsäurechlorid, 5 g AlCl_3 .³

2. Benzoesäure, Oenanthsäure über MnO_4 .⁴

71. *Isoamylbenzylketon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

1. Isocapronitril, BenzylMgCl, Ä.⁵

2. Phenyllessigsäure, Isocapronsäure über Fe_2O_3 430—490°. ⁶

72. *ϵ -Oxo- γ -phenylheptan* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä auf Aethylstyrylketon.⁷

72 a. *5-p-Tolylhexanon-2:* 4 g $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, 15 g Bzl, E. K. schütteln mit 25 g γ -Methyl- γ -p-tolylbutyrylchlorid 1 St. stehen. A: 76%.⁸

73. *Isobutyl- β -phenaethylketon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

β -Phenylpropionsäure, 3 Mol Isovaleriansäure über ThO_2 440°. ⁹

74. *ω - ω -Dimethyl- ω -propylacetophenon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Isopropylphenylketon, NaNH_2 , Propyljodid, Bzl kochen.¹⁰

γ -Chlorderivat: Isopropylphenylketon, NaNH_2 , Trimethylenchlorobromid, Toluol kochen.¹¹

75. *ω -Methyl- ω -diaethylacetophenon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$.

Aethylphenylketon 2mal mit NaNH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Bzl kochen.¹⁰

76. *ω - ω -Dimethyl- ω -isopropylacetophenon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

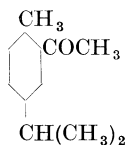
Isopropylphenylketon, NaNH_2 , Isopropyljodid, Toluol kochen.¹²

77. *p-Aethylvalerophenon* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}[\text{CH}_2]_3\text{CH}_3$.

Valerylchlorid, Aethylbenzol, AlCl_3 .¹³ Analog 2.5- und 2.4-Dimethylvalerophenon.¹³

78. *2-Methyl-4-tert.-butylacetophenon* $(\text{CH}_3)[(\text{CH}_3)_3\text{C}]\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_3$.

6 g Acetylchlorid auf 1 g tert. Butyltoluol, 10 g CS_2 , 6 g AlCl_3 . A: 60%.¹⁴

78 a. *Aceto-p-cymol*

¹ CLAUS, FRÖHLICH: Journ. prakt. Chem. (2), **38**, 231 (1889).

² BAUM, V. MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 3213 (1895).

³ KRAFFT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 2987 (1886).

⁴ SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 834 (1914).

⁵ BLAISE: Compt. rend. Acad. Sciences **133**, 1218 (1901).

⁶ MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **157**, 221 (1913).

⁷ KOHLER: Amer. chem. Journ. **38**, 532 (1907).

⁸ RUPE, SCHÜTZ: Helv. chim. Acta **9**, 994 (1926).

⁹ SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4), **9**, 952 (1911).

¹⁰ HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 72 (1909).

¹¹ HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 1641 (1911).

¹² HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **149**, 6 (1909).

¹³ LAYRAND: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 230 (1906).

¹⁴ BAUR-THURGAU: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 1345 (1898).

180 g AlCl_3 , 200 cem CS_2 -5° + 175 g p-Cymol, 110 g Acetylchlorid in $3\frac{1}{3}$ Stn. bei -5° . 12 Stn. stehen. A: 55%.¹

79. *ω-Aethyl-ω-propylacetophenon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Butyrophenon, NaNH_2 , Propyljodid, Bzl kochen.²

80. *α.α.α'.α'-Tetramethyl-α-phenylacetone* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$.
33 g 2.4-Dibrom-2.4-Dimethylpentanon-3 + 13 g Mg, 85 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, Ä.³

80 a. *3-Phenyl-octanon-4.*
Phenylbutyramid, ButylMgBr , Ä.⁴

81. *Phenyl-4-octanon-5* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{COC}_3\text{H}_7$.
100 g H_2SO_4 0° + allm. 20 g Phenyldipropylglykol. A: 17 g.⁵

81 a. *3-Phenyl-6-methylheptanon-4.*
Phenylbutyramid, IsobutylMgBr , Ä.⁴

82. *4-Methyl-3-propylpropiofenon* $(\text{CH}_3)(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$.
1-Methyl-2-propylbenzol, Propionylchlorid, CS_2 , AlCl_3 .⁶

82 a. *5-Phenyl-2-methyloctanon-4.*
 α -Phenylvaleramid, IsobutylMgBr , Ä.⁴

83. *4-Isopropylbutyrophenon* $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
 α -Bromderivat: Cumol, α -Brombuttersäurebromid, CS_2 , AlCl_3 .⁷

83 a. *2-Methyl-3-phenyloctanon-4.*
 α -Phenylvaleramid, ButylMgBr , Ä.⁴

84. *Propionyl-p-cymol* $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{COC}_2\text{H}_5$.
100 g p-Cymol, 100 g Propionylchlorid, CS_2 , 100 g AlCl_3 . A: 80%.⁸

84 a. *4-Phenyloctanon-3.*
 α -Phenylcapronamid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.⁹

85. *2.4.5-Trimethylbutyrophenon* $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
38 g Butyrylchlorid, 41 g Pseudocumol tropfen auf CS_2 , AlCl_3 . A: fast quant.¹⁰
Analog *2.4.5-Trimethylisobutyrophenon*. A: sehr gut.¹⁰

86. *2.4.6-Trimethylbutyrophenon* $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
50 g Mesitylen tropfen auf 70 g Butyrylchlorid, 100 g Petrolaether, 50 g AlCl_3 0° .
Dann 50° . A: 60 g.¹¹

87. *2.4.6-Trimethylisobutyrophenon* $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$.
60 g Mesitylen, 80 g Isobutyrylchlorid, 350 g CS_2 , 80 g AlCl_3 0° . A: 80 g.¹²

¹ LACOUR: Bull. Soc. chim. Belg. **38**, 17 (1929). — Org.-Synth. **14**, 1 (1934).

² DUMESNIL: Compt. rend. Acad. Sciences **153**, 112 (1911).

³ UMNOWA: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 882 (1913).

⁴ LÉVY, JULLIEN: Bull. Soc. chim. France (4), **45**, 941 (1930).

⁵ TIFFENEAU, LÉVY: Bull. Soc. chim. France (4), **33**, 740 (1923).

⁶ CLAU: Journ. prakt. Chem. (2), **47**, 425 (1893).

⁷ KUNCKELL: Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **22**, 242 (1912).

⁸ BOUVEAULT: Bull. Soc. chim. France (3), **17**, 1021 (1897).

⁹ LÉVY, JULLIEN: Bull. Soc. chim. France (4), **45**, 941 (1930).

¹⁰ WILLGERODT, SCHOLTZ: Journ. prakt. Chem. (2), **81**, 391 (1910).

¹¹ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2258 (1902).

¹² KLAGES, STAMM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 928 (1904).

88. *2.3.5.6-Tetramethylpropiophenon* $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{HCOCH}_2\text{CH}_3$.
1 g Durol, 2,5 g Propionylchlorid, AlCl_3 1 St. Wb.¹
- 88 a. *5-Phenylnonan-4*.
 α -Phenylcapronamid, PropylMgBr, Ä.²
89. *eso-Pentamethylacetophenon* $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{COCH}_3$.
75 g AlCl_3 , CS_2 0° + allm. 70 g Pentamethylbenzol, 50 g Acetylchlorid.³
90. *Heptylphenylketon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}[\text{CH}_2]_6\text{CH}_3$.
1. Benzoesäure, Caprylsäure über MnO 400—450°.⁴
2. Caprylsäurechlorid, Bzl, AlCl_3 .⁵
- 90 a. *2-Methyl-4-phenyloctanon-5*.
 α -Phenylisocapronamid, PropylMgBr, Ä.²
91. *γ -Oxo- β -methyl- ε -phenylheptan* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$.
Isopropylstyrylketon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.⁶
92. *Tert. Butyl(γ -phenylpropyl)keton* $\text{C}_6\text{H}_5[\text{CH}_2]_3\text{CO}(\text{CH}_3)_2$.
 β -Nitroderivat: 3-Nitro-2-phenyl-1-trimethylacetylcyclopropan, Eg + BrH, Eg.
A: quant.⁷
93. *Pentamethylbenzylacetone* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COC}(\text{CH}_3)_2$.
Aethyl- β -phenaethylketon 4mal mit NaNH_2 , CH_3J , Ä, Bzl kochen.⁸
94. *Hexyltolylketon* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}[\text{CH}_2]_5\text{CH}_3$.
35 g Oenanthsäurechlorid, Kl. Üb. Toluol, 50 g AlCl_3 25 Min. kochen. A: 90%.⁹
97. *ζ -Oxo- γ -Methyl- δ -phenyloctan* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{COC}_2\text{H}_5$.
Aethylstyrylketon, sek. ButylMgBr, Ä.¹⁰
98. *eso-Octylacetophenon* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_7\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$.
10 g Octylbenzol, 10 g Acetylchlorid, CS_2 + 2 g AlCl_3 10 Stn. 60°.¹¹
99. *Hexyl(2.4.6-trimethylphenyl)keton* $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}[\text{CH}_2]_5\text{CH}_3$.
70 g Mesitylen, 85 g Oenanthsäurechlorid, 85 g AlCl_3 , 350 g CS_2 . A: 100 g.¹²
101. *Lauroylbenzol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}[\text{CH}]_{10}\text{CH}_3$.
1. 1,6 Mol Benzoesäure, 1 Mol Laurinsäure über MnO 400—450°. A: 1 Mol.¹³
2. Lauroylchlorid, kl. Üb. Bzl, AlCl_3 20—25 Min. kochen.¹⁴
102. *eso-Pentaaethylacetophenon* $(\text{C}_2\text{H}_5)_5\text{C}_6\text{COCH}_3$.
 ω -Chlorderivat: $1\frac{1}{2}$ Mol Chloracetylchlorid, Pentaaethylbenzol auf AlCl_3 , CS_2
tropfen. 4 Stn. stehen. A: sehr gut.¹⁵

¹ BAUM, V. MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 3215 (1895).² Siehe Note 9 auf S. 810. ³ JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 1218 (1889).⁴ SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 834 (1914).⁵ V. MEYER, SCHARVIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1943 (1897).⁶ KOHLER: Amer. chem. Journ. **38**, 535 (1907).⁷ KOHLER, RAS: Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 1703 (1919).⁸ HALLER: Compt. rend. Acad. Sciences **154**, 558 (1912).⁹ KIPPING, RUSSELL: Journ. chem. Soc. London **67**, 504 (1895).¹⁰ KOHLER: Amer. chem. Journ. **38**, 532 (1907).¹¹ LIPINSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 938 (1898).¹² KLAGES, STAMM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 930 (1904).¹³ SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 834 (1914).¹⁴ HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **149**, 7 (1909).¹⁵ KUNCKELL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1714 (1897).

- 103.** *α-Phenyl-β-acetyldecan.* $C_6H_5CH_2CH(COCH_3)[CH_2]_7CH_3$.
α-Chlorderivat: HCl in Methylnonylketon, Benzaldehyd 0° leiten. Mehrere Stunden stehen.¹
- 104.** *α-Oxo-β-methyl-α-phenyldodecan* $C_6H_5COCH(CH_3)[CH_2]_9CH_3$.
 Undecylphenylketon, $NaNH_2$, CH_3J , Bzl kochen.²
- 105.** *eso-Pentaaethylpropioiphenon* $(C_2H_5)_5C_6COC_2H_5$.
 10 g Pentaaethylbenzol, 10 g Propionylchlorid, 30 g Petrolaether, 10 g $AlCl_3$.³
- 106.** *α-Oxo-β-β-Dimethyl-α-phenyldodican* $C_6H_5COC(CH_3)_2[CH_2]_9CH_3$.
α-Oxo-β-methyl-α-phenyldodecan, $NaNH_2$, CH_3J , Toluol kochen.²
- 108.** *Tridecylphenylketon* $C_6H_5CO[CH_2]_{12}CH_3$.
 Benzoessäure, Myristinsäure über MnO 400—450°.⁴
- 109.** *Pentadecylphenylketon* $C_6H_5CO[CH_2]_{14}CH_3$.
 1. Palmitinsäureamid, C_6H_5MgJ , Ä.⁵
 2. 10 g Palmitoylchlorid, 20 g Bzl + allm. 15 g $AlCl_3$.⁶
- 110.** *Heptadecylphenylketon* $C_6H_5CO[CH_2]_{16}CH_3$.
 1. Stearinsäureamid, C_6H_5MgJ , Ä.⁵
 2. Stearoylchlorid, Bzl, $AlCl_3$. A: gut.⁷
- 111.** *Heptadecyl(2.4-dimethylphenyl)keton* $(CH_3)_2C_6H_3CO[CH_2]_{16}CH_3$.
 10 g Stearoylchlorid, 20 g m-Xylol 0° + in 12 Stn. 10 g $AlCl_3$ Sonnenlicht 20° schütteln, Wb. bis Ende der HCl-Entw.⁸

V. Ungesättigte Ketone.

Durch Destillation der Salze einer ungesättigten und einer gesättigten Säure, oder Leiten des Säuregemisches über erhitzte Metalloxyde.

Benzalaceton: Essigsäures, zimtsäures Ca destillieren. Zimtsäure, Essigsäure über Fe_2O_3 bei 470° (3).

o-(Pentanonylen)benzol: o-phenylendipropionsäures Th Vak. dest. (89).

Methode von GRIGNARD.

Aus Aldehyden:

Benzalaceton: Benzaldehyd, IsopropylMgJ, Ä (3).

α-Propylidenpropioiphenon: α-Formylpropioiphenon, C_2H_5MgBr , Ä. + Acetanhydrid (33).

Aus Säurenitrilen:

Benzalaceton: Zimtsäurenitril, CH_3MgJ , Ä (3).

Durch Kondensation aromatischer Aldehyde mit aliphatischen Ketonen,

die neben $COCH_3$ - oder CH_2 -R-Gruppen enthalten. Bei Anwendung von *Lauge* entstehen aus gemischten Ketonen meist Phenylolefinketone mit normaler, mit *Salzsäure* solche mit verzweigter Kette.

¹ SCHULTZ, MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 186 (1910).

² Siehe Note 14 auf S. 811.

³ KLAGES, LICKROTH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1564 (1899).

⁴ Siehe Note 13 auf S. 811. ⁵ RYAN, NOLAN: Proceed. Irish Acad. **30** B, 1 (1912).

⁶ KRAFFT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 2982 (1886).

⁷ CLAUS, HÄFELIN: Journ. prakt. Chem. (2), **54**, 399 (1896).

⁸ CLAUS, HÄFELIN: Journ. prakt. Chem. (2), **54**, 393 (1896).

Benzalaceton: Benzaldehyd, Aceton mit Natronlauge oder HCl-Piperidin oder mit Acetanhydrid, $ZnCl_2$ (3).

Aethylstyrylketon: Benzaldehyd, Methylaethylketon, Natronlauge (13).

α -Methyl- α -benzalaceton: Benzaldehyd, Methylaethylketon, HCl (15).

2-Methylbenzalaceton: o-Toluylaldehyd, Aceton, NaOH (16).

4-Methylbenzalaceton: p-Toluylaldehyd, Aceton, NaOH; *3-Nitroderivat*: analog (21).

Propylstyrylketon: Benzaldehyd, Methylpropylketon, NaOH (29).

α -Benzaldiaethylketon: Benzaldehyd, Diaethylketon, KOH (30).

α - α -Dimethyl- α' -benzalaceton: Benzaldehyd, Methylisopropylketon, NaOH (31).

α -Aethyl- α -benzalaceton: Benzaldehyd, Methylpropylketon, HCl (32).

γ -Oxo- α -phenylheptylen: Benzaldehyd, Methylbutylketon, NaOH (38).

β -Oxo- γ -benzalhexan: Benzaldehyd, Methylbutylketon, HCl (39).

Benzalpinakolin: Benzaldehyd, Pinakolin, NaOH (41).

Cuminalaceton: Cuminol, Aceton, NaOH (44).

α -Benzaldipropylketon: Benzaldehyd, Dipropylketon mit NaOH oder HCl (47).

α -Methyl- α' -cuminalaceton: Cuminol, Methylaethylketon, NaOH (49).

α -Methyl- α -cuminalaceton: Cuminol, Methylaethylketon, HCl (50).

γ -Methylamylstyrylketon: Amylaceton, Benzaldehyd, NaOH (51).

Nonylstyrylketon: Benzaldehyd, Methylnonylketon (55).

Nach FRIEDEL, CRAFTS.

Auch hier ist *Sonnenlicht* der Reaktion günstig.¹ An Stelle von $AlCl_3$ kann $SnCl_4$ verwendet werden. Man spaltet aus den Kondensationsprodukten mit Diaethylanilin HCl ab. Lösungsmittel CS_2 .

Benzalaceton: Styrol, Acetylchlorid, $SnCl_4$, Diaethylanilin (3).

Vinylphenylketon: Benzoylchlorid, Aethylen, $AlCl_3$ (3a).

Propenylphenylketon: Benzol, Crotonsäurechlorid, $AlCl_3$ im *Sonnenlicht* (4).

Vinyl-p-tolylketon, *Trichlorderivat*: Trichloracrylsäurechlorid, Toluol, $AlCl_3$ (5).

Vinyl-m-xyllylketon, *Trichlorderivat*: Trichloracrylsäurechlorid, m-Xylol, $AlCl_3$ (18).

Mit zinkorganischen Verbindungen.

Isopropylidenpropiophenon: β - β -Dimethylacrylsäurechlorid, C_6H_5ZnBr (14).

α -Aethylidenpropiophenon: Tiglinsäurechlorid, $PhenylZnBr$ (17).

δ -Oxo- γ - γ -dimethyl- β -phenylamylen: α - α -Dimethyl- β -phenylvinylacetylchlorid, $Zn(CH_3)_2$ (43).

δ -Oxo- β -methyl- γ -phenyl- β -hexylen: β - β -Dimethylatropasäurechlorid, C_2H_5ZnJ (42).

Styrylaceton: Styrylacetylchlorid, CH_3ZnJ (90).

Durch Alkylierung.

Benzalaceton: Zimtaldehyd, Na, CH_3J (3).

ω -Methyl- ω -allylacetophenon: Propiophenon, $NaNH_2$, Allyljodid (34).

ω -Aethyl- ω -allylacetophenon: Butyrophenon, $NaNH_2$, Allyljodid (40).

ω -Methyl- ω -aethyl- ω -allylacetophenon: ω -Methyl- ω -aethylacetophenon, $NaNH_2$, Allyljodid oder ω -Aethyl- ω -allylacetophenon, $NaNH_2$, CH_3J (48).

Weitere Synthesen.

Benzalaceton: Zimtaldehyd, Methanol, $ZnCl_2$ (3).

¹ KOHLER: Amer. chem. Journ. 42, 395 (1909).

Ketone mit zwei und drei Doppelbindungen.

Cinnamalaceton: Zimtaldehyd, Aceton, NaOH (77).

ε-Oxo-α-phenyl-α-γ-heptadien: Zimtaldehyd, Methyläthylketon, Na-Aethylat (80).

γ-Oxo-ε-methyl-α-phenyl-α-δ-hexadien: Benzaldehyd, Mesityloxyd, HCl (81).

Isopropylidencinnamalaceton: Zimtaldehyd, Mesityloxyd, alk. KOH (103).

Ketone mit dreifachen Bindungen.

Acetylphenylacetylen: Phenylacetylen-Na mit Acetylchlorid(bromid) oder Acetanhydrid (59).

Phenylpropionylacetylen: Phenylacetylen-Na, Propionylchlorid(bromid) (74).

Butyrylphenylacetylen: Phenylacetylen-Na mit Butyrylchlorid oder Isoamylbutyrat (76).

4-Phenyl-3-butin-2-on: PhenyläthynylMgBr, Ä, Acetanhydrid (75).

δ-Phenyl-α-propionyl-α-butin: δ-Phenyl-α-butin-Kalium, Propionylchlorid (82).

Phenylisovalerylacetylen: Phenylacetylen-Na, Isovalerylchlorid (83).

Phenylcapronylacetylen: analog (83).

Tetradecylbenzoylacetylen: Tetradecylpropionylsäurechlorid, Benzol, AlCl₃ (93).

VI. Ketone mit einem Cycloparaffinring.

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

Cyclopropylphenylketon: Trimethylen-carbonsäurechlorid, Benzol, AlCl₃ (6).

Cyclobutylphenylketon: Cyclobutan-carbonsäurechlorid, Benzol, AlCl₃ (22).

Hexahydrobenzophenon: Hexahydrobenzoylchlorid, Benzol, AlCl₃ (45).

3-Isopropylcyclopentylphenylketon: 3-Methoxyäthylcyclopentan-carbonsäure-1-chlorid, Benzol, AlCl₃ (52).

Tetrahydrobenzophenon: Benzoylchlorid, Cyclohexen, AlCl₃ (45a).

Methode von GRIGNARD.

Cyclopropylphenylketon: Äthylenacetonitril, C₆H₅MgBr, Ä (6).

Hexahydrobenzophenon: Benzonitril, CyclohexylMgBr, Ä (45).

Durch Ringschluß.

Cyclopropylphenylketon: Chlorpropylphenylketon, methylalk. KOH (6).

1-Methyl-2-benzoylcyclopropan: γ-Chlorbutylphenylketon, KOH (20).

Durch Methylierung.

1-Methyl-1-benzoylcyclopropan: Benzoylcyclopropan, NaNH₂, CH₃J (19).

Ungesättigte Ketone.

Durch Kondensation von Aldehyden mit Ketonen.

1-Benzalcylopentan-2: Benzaldehyd, Cyclopentan-2, alk. KOH (78).

1-Benzalcylohexan-2: Cyclohexanon, Benzaldehyd, verd. NaOH (78a).

Cinnamoylcyclohexan: Benzaldehyd, Methylcyclohexanon alk. NaOH oder Na-Aethylat (84).

Hexahydrobenzalacetophenon: Hexahydrobenzaldehyd, Acetophenon, Na-Methylat (85).

1-Methyl-3-styrylcyclohexen-6-on: Zimtaldehyd, Acetessigester, KOH (101).
1.5-Dimethyl-2-benzalicyclohexen-4-on-3: Benzaldehyd, 1.3-Dimethylcyclohexen-3-on-5, NaOH (102).

Mit zinkorganischen Verbindungen.

α -Methylcyclopentylidenaceton: α -Methylcyclopentylidenacetylchlorid, CH_3ZnJ (71).

Nach GRIGNARD.

Benzylidihydrocarvon: Carvon, BenzylMgCl, Ä (86).

VII. Kondensierte Systeme.

Hydrindone:¹

Durch intramolekulare FRIEDEL, CRAFTS-Kondensation.²

An Stelle von AlCl_3 kann auch FeCl_3 verwendet werden. Lösungsmittel CS_2 oder Petrolaether. *Sonnenlicht* kann von Vorteil sein.³

α -Hydrindon: Acrylsäurechlorid, Benzol, AlCl_3 oder β -Phenylpropionsäurechlorid mit AlCl_3 oder FeCl_3 (1).²

β -Methylhydrindon: α -Methylhydrozimtsäurechlorid, AlCl_3 , α -Bromisobutyrylbromid, Benzol, AlCl_3 (9).

3-Methylhydrindon-1: β -Phenylbuttersäurechlorid, AlCl_3 (12).

2.2-Dimethylhydrindon-1: α,α -Dimethylhydrozimtsäurechlorid, AlCl_3 (25).

3.3-Dimethylhydrindon-1: β,β -Dimethylacrylsäurechlorid, Benzol, AlCl_3 (26).

4.7-Dimethylhydrindon-1: Acrylsäurechlorid, p-Xylol, AlCl_3 (28).

2.2-Diaethylhydrindon-1: α,α -Diaethylhydrozimtsäurechlorid, AlCl_3 (46).

Ringschluß mit Schwefelsäure.

α -Hydrindon, *6-Chlorderivat*: p-Chlorhydrozimtsäure, H_2SO_4 (1).

β -Methylhydrindon-1: α -Methylhydrozimtsäure, H_2SO_4 (9).

6-Methylhydrindon-1: 4-Methylhydrozimtsäure, H_2SO_4 (10).

4-Methylhydrindon-1: 2-Methylhydrozimtsäure, H_2SO_4 (11).

Durch Destillation von Säuren oder Salzen.

α -Hydrindon: β -(2-Carboxyphenyl)propionsäure dest. (1).

β -Hydrindon: o-phenylendiessigsäures Ca dest. (2).

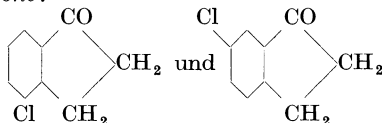
Durch Ringverengerung.

β -Hydrindon, *1.1.3.3-Tetrachlorderivat*: 1.1.4.4-Tetrachlor-2.3-dioxotetralin, Eg, Chlorkalk (2).

1-Methylhydrindon-2, *1.2.3-Trichlor-5-bromderivat*: 1.4.4-Trichlor-2.3-dioxo-6-brom-1-methyltetralin, Chlorkalk (8).

¹ Hydrindone aus Chalkonen: AUWERS, RISSE: Liebigs Ann. **502**, 282 (1933). — Siehe auch MAYER, MÜLLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2278 (1929).

² Mit β -Chlorpropionsäure oder Acrylsäure, Chlorbenzol und AlCl_3 entstehen zwei isomere *Chlorindanone*:



D. R. P. 485309 (1932).

³ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 994 (1921).

Durch Alkylierung.

2.2-Dimethylhydrindon-1: Hydrindon-1, NaNH_2 , CH_3J (25).

Weitere Synthesen.

α -Hydrindon, 2.2.3.3-Tetrachlorderivat: Phenylpropionsäure, PCl_5 . 2-Nitroderivat: Phthalaldehyd, Nitromethan alk. KOH (1).

8-Methylhydrindon-1: 2-Methylcyclohexan-2-carbon-1- β -propionsäure, $(\text{BaOH})_2$ (11a).

Hydrindylketone.

Methyl- β -hydrindylketon: Hydrindencarbonsäure-2-chlorid, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ (27).

Aethyl- β -hydrindylketon: Hydrindencarbonsäure-2-chlorid, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (37).

2-Isopropylidenindanon-1: Hydrindon, Aceton, KOH (79).

Methyl-, Aethyl- und Phenyl- β -hydrindylketon entstehen auch aus hydrindencarbonsaurem Ca beim Destillieren mit Essig-, Propion-, Benzoesäure.¹

Hydrinden-5-methylketon: Hydrinden, Acetylchlorid, AlCl_3 .²

Indone.

Indon, 1.2-Dichlorderivat: α . β -Dichlorzimtsäure, H_2SO_4 . 1-Bromderivat: β -Bromallozimtsäure, P_2O_5 im Vak. dest. 1.2-Dibromderivat: α . β -Dibromzimtsäure mit P_2O_5 oder H_2SO_4 . α . β -Dibromzimtsäurechlorid, AlCl_3 . 2.3.6-Tribromderivat: p-Bromphenylpropionsäure, Brom. Dann mit P_2O_5 dest. (58).

Indenone.

1-Methylinden-1-on-3: β -Methylzimtsäure, H_2SO_4 (72).

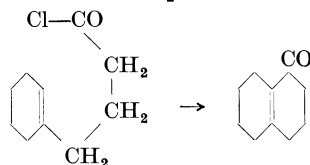
2-Methylinden-1-on-3: α -Methylzimtsäure, H_2SO_4 (73).

Octalone.

Bicyclische Ketone werden durch Kondensation cyclischer Ketone mit Substanzen, die sich während der Reaktion unter Bildung von α - β -ungesättigten Ketonen zersetzen, gebildet.

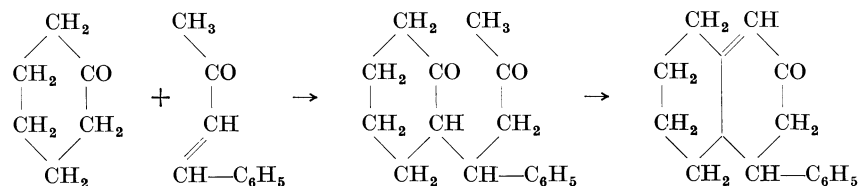
$\Delta^9,^{10}\alpha$ -Octalon.

8- Δ' -Cyclohexenylbuttersäurechlorid, CS_2 —7 bis —10° mit SnCl_4 .³



4-Phenyl- $\Delta^1,^9$ -octalon-2.

15 g Cyclohexanon, 6 g NaNH_2 , 200 ccm Ä. NH_3 im H_2 -Strom vertreiben. Kühlen, 22,5 g Benzalacetone, 20 ccm Ä eintropfen. 12 Stn. stehen. A: 16 g.

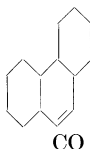


¹ SPILKER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 1539 (1893).

² BRAUN, KIRSCHBAUM, SCHEIBMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 1164 (1920).

³ COOK, LAWRENCE: Journ. chem. Soc. London **1935**, 1637.

Analog 9-Keto- $\Delta^{10,11}$ -dodekahydrophenanthren



aus Na-Cyclohexanon, 1-Acetylcyclohexen usw.¹

10-Methyl- $\Delta^{1,9}$ -octalon-2.

2-Methylcyclohexanon, Methyl- β -chloraethylketon.²

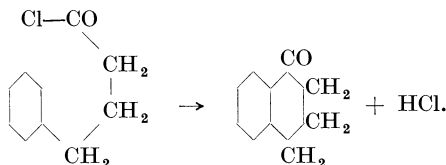
α -Methyl- $\Delta^4,10$ (5.10)-octalon-1.

Methyl- Δ' -cyclohexenylbuttersäurechlorid, SnCl_4 .³

Tetralone.

Durch intramolekulare FRIEDEL, CRAFTS-Reaktion.

α -Ketotetralin: γ -Phenylbuttersäurechlorid, AlCl_3 (7).⁴



1-Oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetralin: α -Methyl- γ -phenylbuttersäurechlorid, AlCl_3 (24).

1-Oxo-2.3-dimethyl-1.2.3.4-tetralin: α,β -Dimethyl- γ -phenylbuttersäurechlorid, AlCl_3 (36).

δ -Methyl- α -tetralon: γ -Phenylvaleriansäurechlorid, AlCl_3 (60).

7-Methyl- α -tetralon: γ -p-Tolylbuttersäurechlorid, AlCl_3 (61).

2-Methyl- α -tetralon: γ -Phenyl- α -methylbuttersäurechlorid, AlCl_3 (62).

4-Methyl- α -tetralon: analog (62).

2.7-Dimethyl- α -tetralon: analog (62).

3.7-Dimethyl- α -tetralon: analog (62).

4.7-Dimethyl- α -tetralon: analog (62).

1.6-Dimethyl-4-tetralon: γ -Methyl-p-tolylbuttersäurechlorid, AlCl_3 (63).

1-Methyl-7-aethyl- α -tetralon: γ -o-Tolyl- β -aethylbutyrylchlorid, AlCl_3 (64).

1.2.6-Trimethyl- α -tetralon: γ -(1.2-Dimethylphenyl-3)- α -methylbuttersäurechlorid, AlCl_3 (65).

3-Isopropyl- α -tetralon: γ -p-Cumylbuttersäurechlorid, AlCl_3 (66).

1-Methyl-4-isopropyl- α -tetralon: γ -(1-Methyl-4-isopropylphenyl-2)butyrylchlorid, AlCl_3 (68).

3.5-Dimethyl-8-isopropyltetralon: γ -2-Cymyl- β -methylbutyrylchlorid, AlCl_3 (69).

6.7-Cyclopenteno-1-tetralon: γ -5-Hydrindylbuttersäurechlorid, AlCl_3 , CS_2 .⁵

¹ RAPSON, ROBINSON: Journ. chem. Soc. London 1935, 1285.

² DU FEU, MC QUILLIN, ROBINSON: Journ. chem. Soc. London 1937, 53. Dort Weiteres über Synthesen von Octalonen und Ketotetrahydrohydrinden von angutärmethylsubstituiertem Typus.

³ COOK, LAWRENCE: Journ. chem. Soc. London 1937, 817.

⁴ Mit Ligroin als Lösungsmittel A: 10%, mit Benzol 70%, mit CS_2 91%. Siehe auch HORNE, SHRINER: Journ. Amer. chem. Soc. 55, 4652 (1933). — COOK, HEWETT: Journ. chem. Soc. London 1934, 473.

⁵ FIESER, SELIGMANN: Journ. Amer. Chem. Soc. 59, 883 (1937).

Durch intermolekulare FRIEDEL-, CRAFTS-Reaktion.

Methyl(5.6.7.8-tetralyl-2)keton: Tetralin, Acetylchlorid, AlCl_3 (35).¹

Ringschluß durch Schwefelsäure.²

α -Ketotetralin: γ -Phenylbuttersäure, H_2SO_4 (7).

7-Methyl- α -tetralon: γ -p-Tolylbuttersäure, H_2SO_4 (61).

7-Aethyl- α -tetralon: analog (61).

5.7-Dimethyl- α -tetralon: m-Xylylbuttersäure, H_2SO_4 (67).

1-Keto-3-phenyltetralin: β , γ -Diphenylbuttersäure, H_2SO_4 (111).

2-Methyl-6-aethyl-4-keto-1.2.3.4-tetralin: γ -(p-Aethylphenyl-) β -methylbuttersäure mit H_2SO_4 erw.³

Durch Erhitzen.

5.7-Dimethyl- α -tetralon: m-Xylylbutyrylchlorid im Vak. auf 150° (67).

Durch Destillation von Salzen.

β -Ketotetralin: o-phenylenessigpropionsaures Ca dest. (70).

Weitere kondensierte Systeme.

1.2-Benzocyclohepten-1-on-3: δ -Phenylvaleriansäurechlorid, AlCl_3 . Oder δ -Phenylvaleriansäure, P_2O_5 (23).

4-Methyl-1.2-benzocycloheptatrien-1.3.6-on-5: Phthalaldehyd, Methylaethylketon, NaOH (94).

4-Keto-1.7-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren: γ -(6-Methyl-2-naphthyl) Δ^1 -pentensäure, HJ, P (91).

VIII. Naphthalinketone.

Nach FRIEDEL, CRAFTS.

Bei 0° in Schwefelkohlenstofflösung entstehen hauptsächlich die Derivate der α -Reihe, bei höherer Temperatur Verbindungen der β -Reihe.² Ebenso sollen Chlor- und Brombenzol wirken, während in Nitrobenzol hauptsächlich β -Verbindung entsteht.^{4, 5}

Nach PFAU-OFNER⁶ hat tatsächlich das Lösungsmittel starken Einfluß auf den Reaktionsverlauf; die quantitativen Verhältnisse für Methylnaphthylketone sind bei 0° :

	α -Keton	β -Keton
In Schwefelkohlenstoff	65%	35%
„ Chlorbenzol	42%	58%
„ Nitrobenzol	11%	89%

α -Acetonaphthon: Naphthalin, Acetylchlorid, AlCl_3 0° . ω -Chlorderivat: Naphthalin, Chloracetylchlorid, AlCl_3 (95).

β -Acetonaphthon: Naphthalin, Acetylchlorid, AlCl_3 erhitzen (96).⁷

¹ Bei Anwendung von reinem Tetralin ist die A: 90%. HESSE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 1645 (1920).

² Die Ausbeuten können durch Sulfonierung beeinträchtigt werden.

³ BRUNNER, GROF: Monatsh. Chem. **66**, 433 (1935).

⁴ CAILLE: Compt. rend. Acad. Sciences **153**, 393 (1911). — WEITZENBÖCK, LIEB: Monatsh. Chem. **33**, 562 (1912).

⁵ F. P. 536257 (1921). — CHOPIN: Bull. Soc. chim. France (4), **35**, 610 (1924).

⁶ PFAU-OFNER: Helv. chim. Acta **9**, 670 (1926). Bei $8-10^\circ$ in Nitrobenzol A: 90% β -Keton. In Benzol gleiche Mengen α - und β -Keton. RIWKIN: Russ. Journ. allg. Chem. **5**, 277 (1935).

⁷ Acetylchlorid gibt mit β -Bromnaphthalin 1- und 6-Acetyl-2-bromnaphthalin. DZIEWOŃSKI, STERNBACH: Bull. Ont. Acad. Sciences Lettres A, **1931**, 59.

Aethyl- α -naphthylketon: Naphthalin, Propionylchlorid, AlCl_3 0° (97).

Aethyl- β -naphthylketon: Naphthalin, Propionylchlorid, AlCl_3 Wb. (98).

Propyl- α -naphthylketon: Naphthalin, Butyrylchlorid, AlCl_3 0° (99).

Isopropyl- α -naphthylketon: analog (99).

Propyl- β -naphthylketon: Naphthalin, Butyrylchlorid, AlCl_3 Wb. (100).

Isopropyl- β -naphthylketon: analog (100).

Isobutyl- β -naphthylketon: analog (100).

3-p-Toluyyl-2.6-dimethylnaphthalin: 3.7-Dimethyl- β -naphthylchlorid, Toluol, AlCl_3 (110).

Durch Alkylierung.

Aethyl- α -naphthylketon: Methyl- α -naphthylketon, NaNH_2 , CH_3J (97).

Aethyl- β -naphthylketon: analog (98).

Tert. Butyl- α -naphthylketon: Methyl- α -naphthylketon, wiederholt mit NaNH_2 , CH_3J , Bzl kochen (104).

Tert. Butyl- β -naphthylketon: analog (104).

Tert. Amyl- α -naphthylketon: analog (104).

Tert. Amyl- β -naphthylketon: analog (104).

Nach GRIGNARD.

1-Palmitoylnaphthalin: Palmitinsäureamid, α -NaphthylMgBr, Ä (107).

1-Stearoylnaphthalin: analog (107).

Weitere Naphthalinderivate.

Acenaphthenon: Naphthylacetylchlorid, AlCl_3 in Nitrobenzol (107a).

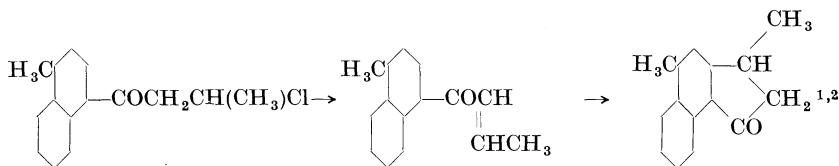
1-Keto-1.2.3.4-tetrahydro-8.9-acephenanthren: γ -(3-Acenaphthyl)butyrylchlorid, AlCl_3 , Nitrobenzol (108).

9- β -Phenyl-1.2-naphthoindon-1: β -Phenyl- β -(naphthyl-1-) β -oxypropionsäure, H_2SO_4 (109).

Synthese von α -Indanonon nach MAYER, MÜLLER.¹

Die aus Naphthalin, α -Methyl-, α -Chlor-(Brom-) oder 1.6-Dimethylnaphthalin mit β -Chlorpropionyl(butyryl)chlorid nach FRIEDEL, CRAFTS erhältlichen Ketone sind unbeständig und gehen beim Erwärmen mit Schwefelsäure in Indanone über.

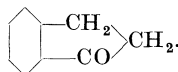
Primär findet Abspaltung von HCl in der aliphatischen Kette statt. Das entstandene ungesättigte Keton lagert sich in Indanon um:



10 g Keton in 80 ccm H_2SO_4 werden $\frac{1}{2}$ St. a. d. Wb. erhitzt. Die Ausbeuten sind sehr gut.

Beschreibung der Synthesen.

1. α -Hydrindon

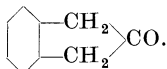


¹ MAYER, MÜLLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 2278 (1927).

² BRUNNTRÄGER: Diss. Frankfurt (1926). In der Benzolreihe gelingt der Ringschluß erst beim Vorhandensein von zwei Substituenten im Kern.

1. 20 g Acrylsäurechlorid, 34 g Bzl auf 20 g AlCl_3 , 60 g CS_2 tr.¹
2. 50 g β -Phenylpropionsäurechlorid, 100 g Petroläther auf 50 g fein-gepulv. AlCl_3 , wenig Petroläther Wb. tropfen. In wenigen Sekunden A: fast quant.^{2, 3}
3. 40 g β -Phenylpropionsäurechlorid, 80 g CS_2 + in $\frac{1}{2}$ St. 50 g FeCl_3 , CS_2 abdest.⁴
4. 20 g β -(2-Carboxyphenyl)propionsäure dest. A: 14 g.⁵
6-Chlorderivat: p-Chlorhydrozimtsäure, 20 T. H_2SO_4 180°. A: gut.⁶
2.2.3.3-Tetrachlorderivat: 10 g Phenylpropionsäure, 44 g PCl_5 4 Stn. 200 bis 210°.⁷
2-Nitroderivat: 3 g Phthalaldehyd, 6 g Nitromethan, 50 ccm Methanol 0° + 5 ccm 30proz. alk. KOH stehen. A: 3,4 g.⁸

2. β -Hydrindon



o-Phenylendiessigsäures Ca dest. A: gering.⁹

1.1.3.3-Tetrachlorderivat: 1.1.4.4-Tetrachlor-2.3-dioxotetralin, 8 T. Eg + allm. 30 T. 4proz. Chlorkalk. Stehen.¹⁰

3. Benzalaceton $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCOCH}_3$.

1. Styrol, Acetylchlorid, CS_2 , SnCl_4 . Mit Diaethylanilin 180°.¹¹
2. IsopropylMgJ, Ä auf üb. Benzaldehyd, Ä. 0°.¹²
3. Essigsäures, zimtsäures Ca dest.¹³
4. Zimtsäure, Eg über Fe_2O_3 470—480°.¹⁴
5. 100 g NaOH, 1 l Wasser, 800 ccm A 20—25° rühren + 53 g Benzaldehyd, 14,5 g Aceton 15 Min. rühren + 53 g Benzaldehyd, 14,5 g Aceton $\frac{1}{2}$ St. rühren. A: 94%.¹⁵
6. 50 g Benzaldehyd, 50 g Aceton 1 g HCl-Piperidin längere Zeit 150—160°.¹⁶
7. Benzaldehyd, Aceton, Acetanhydrid, etwas ZnCl_2 10 Stn. 100°.¹³
8. Zimtaldehyd, Na, CH_3J 120—130°.¹⁷
9. Zimtaldehyd, Methanol, ZnCl_2 kochen.¹⁷
10. Zimtsäurenitril, CH_3MgJ , Ä.¹⁸

3a. Vinylphenylketon $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}:\text{CH}_2$.

25 g Benzoylchlorid, 24 g AlCl_3 , 600 ccm CS_2 2 Stn. kochen, abkühlen, 10 l Aethylen einl. A: 25%.¹⁹

4. Propenylphenylketon $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}:\text{CHCH}_3$.

50 g Crotonsäurechlorid, 50 g Bzl, 150 ccm CS_2 E.K. + allm. etwas üb. AlCl_3 0°, 15 Min. *Sonnenlicht*. A: 44 g.²⁰

¹ KOHLER: Amer. chem. Journ. **42**, 376 (1909).

² INGOLD, PIGGOTT: Journ. chem. Soc. London **123**, 1483 (1923).

³ AMAGAT: Bull. Soc. chim. France (4), **41**, 942 (1927).

⁴ WEDEKIND: Liebigs Ann. **323**, 255 (1902).

⁵ WISLICENUS, KÖNIG: Liebigs Ann. **275**, 342 (1893).

⁶ MIERSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 2112 (1892).

⁷ CLARKE: Journ. chem. Soc. London **97**, 895 (1910).

⁸ THIELE, WEITZ: Liebigs Ann. **377**, 15 (1910).

⁹ SCHAAD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 222 (1893). — WISLICENUS, BENEDIKT: Liebigs Ann. **275**, 353 (1893). ¹⁰ ZINCKE, FRIES: Liebigs Ann. **334**, 356 (1904).

¹¹ LANGLOIS: Compt. rend. Acad. Sciencés **168**, 1052 (1919).

¹² MARSHALL: Journ. chem. Soc. London **107**, 521 (1915).

¹³ CLAISEN, CLAPARÈDE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 2462 (1881).

¹⁴ MAILHE: Bull. Soc. chim. France (4), **15**, 326 (1914).

¹⁵ Org.-Synth. **12**, 22 (1932). ¹⁶ D. R. P. 161171 (1904).

¹⁷ ENGLER, LEIST: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 257 (1873).

¹⁸ KOHLER: Amer. chem. Journ. **35**, 403 (1906).

¹⁹ NORRIS, COUCH: Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 2331 (1920).

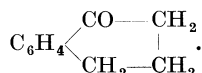
²⁰ KOHLER: Amer. chem. Journ. **42**, 395 (1909).

5. *Vinyl-p-tolylketon* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}:\text{CH}_2$.

Trichlorderivat: Trichloracrylsäurechlorid, Toluol, AlCl_3 , CO_2 -Strom. A: 80%.¹

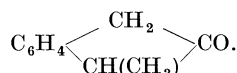
6. *Cyclopropylphenylketon*

1. Trimethylencarbonsäurechlorid, Bzl, AlCl_3 35—60°.²
2. 10 g γ -Chlorpropylphenylketon, 11,3 g KOH, 130 ccm Methanol 18 Stn. stehen. A: 5,5 g.³
3. Aethylenacetonitril, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä mit Wasser kochen. A: 75%.⁴

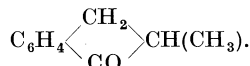
7. α -Ketotetralin

1. 5 g γ -Phenylbuttersäurechlorid, 25 g Ligroin (100—110°), 4 g AlCl_3 Wb. A: 10%.⁵ Phenylbuttersäurechlorid, AlCl_3 , 5 Mol Bzl stehen. A: 70%.⁶ Mit CS_2 kochen. A: 91%.⁷
2. 10 g γ -Phenylbuttersäure, 50 g H_2SO_4 3 Stn. Wb. A: 50%.⁸

8. 1-Methylhydrindon-2

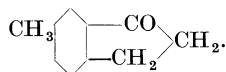


1.2.3-Trichlor-5-bromderivat: 2 g 1.4.4-Trichlor-2.3-dioxo-6-brom-1-methyltetralin + 51 ccm 8proz. Chlorkalklösung verreiben. 1½ Stn. stehen.⁹

9. β -Methylhydrindon

1. α -Methylhydrozimtsäurechlorid, AlCl_3 .¹⁰
2. 120 g H_2SO_4 150° + 10 g α -Methylhydrozimtsäure. Nach Lösung rasch abkühlen. A: 60%.¹¹
3. 10 g α -Methylhydrozimtsäurechlorid, 6—7 Vol. Petrolaether (90—100°) + 10 g AlCl_3 schütteln, 20 Min. Wb. A: 80%.¹²
4. 400 g α -Bromisobutyrylbromid allm. auf 1 l Bzl, 500 g AlCl_3 0°. Dann 40°.¹³

10. 6-Methylhydrindon-1



10 g 4-Methylhydrozimtsäure in 150 g H_2SO_4 165°. Sofort auf Eis gießen. A: 25%.¹¹

¹ BÖESEKEN, DUJARDIN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **32**, 105 (1913).

² HALLER, BENOIST: Ann. Chim. (9), **17**, 25 (1922).

³ CONNANT, SEGUR, KIRNER: Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 1884 (1924).

⁴ BARY: Bull. Soc. chim. Belg. **31**, 421 (1922).

⁵ KIPPING, HILL: Journ. chem. Soc. London **75**, 148 (1899).

⁶ AMAGAT: Bull. Soc. chim. France (4), **41**, 942 (1927).

⁷ Org.-Synth. **15**, 77 (1935).

⁸ KRÖLLPFEIFFER, SCHÄFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 624 (1923).

⁹ FRIES, HEMPELMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 3385 (1909).

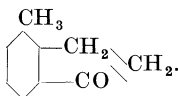
¹⁰ KIPPING: Proceed. chem. Soc. **246**, 34 (1902).

¹¹ MILLER, ROHDE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 1888 (1890).

¹² KIPPING, CLARKE: Journ. chem. Soc. London **83**, 915 (1903).

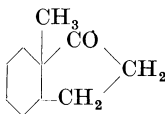
¹³ KISHNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1413 (1914).

11. 4-Methylhydrindon-1



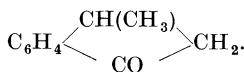
10 g 2-Methylhydrozimsäure in 150 g H_2SO_4 180—190°. Gleich auf Eis gießen.¹

11 a. 8-Methylhydrindon-1



15 g 2-Methylcyclohexan-2-carbon-1- β -propionsäure, 1,2 g $Ba(OH)_2$ 275—320° (Bad) langsam dest.²

12. 3-Methylhydrindon-1



β -Phenylbuttersäurechlorid, $AlCl_3$, Petroläther 2 Stn. stehen. A: 80%.³

13. Äthylstyrylketon $C_6H_5CH:CHCO_2C_2H_5$.

140 g Benzaldehyd, 100 g Methyläthylketon + 1500 ccm Wasser, 50 g 10proz. NaOH 8 T schütteln. A: 200 g.⁴

14. Isopropylidenpropiophenon $C_6H_5COCH:C(CH_3)_2$.

β - β -Dimethylacrylsäurechlorid, PhenylZnBr, Toluol.⁵

15. α -Methyl- α -benzalacetone $C_6H_5CH:C(CH_3)COCH_3$.

100 g Methyläthylketon, 140 g Benzaldehyd E. K. Mit HCl sätt. 2 Stn. stehen.⁴

16. 2-Methylbenzalacetone $CH_3C_6H_4CH:CHCOCH_3$.

Aceton, o-Toluylaldehyd, verd. NaOH.⁶

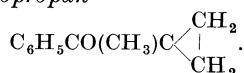
17. α -Äthylidenpropiophenon $C_6H_5COC(CH_3):CHCH_3$.

Tiglinsäurechlorid, PhenylZnBr, Toluol.⁷

18. Vinyl-m-xyllylketon $(CH_3)_2C_6H_3COCH:CH_2$.

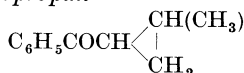
Trichlorderivat: Trichloracrylsäurechlorid, m-Xylol, $AlCl_3$, CS_2 .⁸

19. 1-Methyl-1-benzoylcyclopropan



Benzoylcyclopropan, $NaNH_2$, Bzl, CH_3J kochen, mit $1/10$ $NaNH_2$, CH_3J wiederholen.⁹

20. 1-Methyl-2-benzoylcyclopropan



γ -Chlorbutyl-phenylketon, üb. KOH 150—170°.¹⁰

¹ YOUNG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 2104 (1892).

² KOW, LINSLEAD, SIMONS: Journ. chem. Soc. London **1937**, 814.

³ BRAUN, KIRSCHBAUM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 3044 (1913).

⁴ HARRIES, MÜLLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 968 (1902).

⁵ BLAISE, HERMAN: Ann. Chim. (8), **23**, 530 (1911).

⁶ MEERWEIN: Liebigs Ann. **358**, 89 (1907).

⁷ BLAISE, HERMAN: Ann. Chim. (8), **23**, 529 (1911).

⁸ BÖESEKEN, DUJARDIN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **32**, 106 (1913).

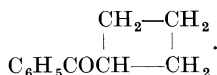
⁹ HALLER, BENOIST: Compt. rend. Acad. Sciences **154**, 1568 (1912).

¹⁰ WOHLGEMUTH: Ann. Chim. (9), **3**, 144 (1915).

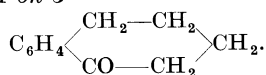
21. 4-Methylbenzalaceton $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHCOCH}_3$.

10 g p-Toluylaldehyd, 20 g Aceton, 900 ccm Wasser, 10 g 10proz. NaOH mehrere Tage schütteln. A: fast quant.^{1, 2}

3-Nitroderivat: 7 g 3-Nitro-4-methylbenzaldehyd 9 g Aceton, 400 ccm Wasser, 5 ccm 10proz. NaOH mehrere Tage schütteln. A: über 90%.¹

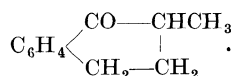
22. Cyclobutylphenylketon

30 g Cyclobutanearbonsäurechlorid, 60 g Bzl auf 40 g AlCl_3 , 100 g Bzl tr. 15 Min. stehen. A: 22 g.³

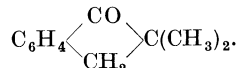
23. 1.2-Benzocyclohepten-1-on-3

1. 5 g δ -Phenylvaleriansäurechlorid, 6 Vol. Petroläther (60—80°) + 6 g AlCl_3 $\frac{1}{2}$ St. Wb. schütteln. A: 40%.⁴

2. 10 g δ -Phenylvaleriansäure, 50 g P_2O_5 , Bzl 3 Stn. kochen. A: 1,2 g.⁵

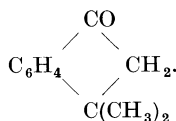
24. 1-Oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetralin

16 g α -Methyl- γ -phenylbuttersäurechlorid, 38 ccm Petroläther auf 11,7 g AlCl_3 , etwas Petroläther Wb. A: 75%.⁶

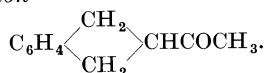
25. 2.2-Dimethylhydrindon-1

1. Hydrindon-1, Ä 2mal mit NaNH_2 , CH_3J 3 Stn. kochen. A: 80%.⁷

2. Dimethylbenzylacetylchlorid, 8 T. Petroläther, 1,2 Mol AlCl_3 verreiben. A: 80%.^{7, 8}

26. 3.3-Dimethylhydrindon-1

13,5 g β . β -Dimethylacrylsäurechlorid, 13,5 g Bzl, 40 ccm CS_2 E.K. + allm. 16,7 g AlCl_3 , 20 Min. *Sonnenlicht*, dann Wb. A: gut.⁹

27. Methyl- β -hydrindylketon

¹ HANZLIK, BIANCHI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2282 (1899).

² GATTERMANN: Liebigs Ann. **347**, 361 (1906).

³ PERKIN, SINCLAIR: Journ. chem. Soc. London **61**, 59 (1892).

⁴ KIPPING, HUNTER: Journ. chem. Soc. London **79**, 605 (1901).

⁵ BORSCHKE, EBERLEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 1466 (1914).

⁶ SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 1600 (1918).

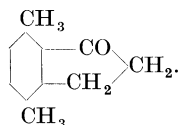
⁷ HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 1473 (1910).

⁸ HALLER, BAUER: Ann. Chim. (9), **16**, 340 (1921).

⁹ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 994 (1921).

1. 12 g Hydrindencarbonsäure-2-chlorid, 25 g $Zn(CH_3)_2$, 100 ccm Ä 3 T Wb.¹
 2. 12 Hydrinden, 100 g CS_2 , 10 g Acetylchlorid 0° + allm. 15 g $AlCl_3$ stehen, dann Wb.²

28. 4.7-Dimethylhydrindon-1



20 g Acrylsäurechlorid, 100 g p-Xylol + allm. 40 g $AlCl_3$ 2 Stn. stehen.³

29. Propylstyrylketon $C_6H_5CH:CHCOCH_2CH_2CH_3$.

50 g Methylpropylketon, 65 g Benzaldehyd, 25 g 10proz. NaOH, 750 ccm Wasser 8 T schütteln. A: 110 g.⁴

30. α -Benzaldiaethylketon $C_6H_5CH:C(CH_3)COC_2H_5$.

30 g Benzaldehyd, 45 g Diaethylketon, 300 ccm A, 250 ccm Wasser + 10 ccm konz. KOH. A: 20 g.⁵

31. α . α -Dimethyl- α' -benzalacetone $C_6H_5CH:CHCOCH(CH_3)_2$.

6 g Methylisopropylketon, 8 g Benzaldehyd, 6 g 10proz. NaOH, 50 ccm A 8 T stehen.⁶

32. α -Aethyl- α -benzalacetone $C_6H_5CH:C(C_2H_5)COCH_3$.

40 g Methylpropylketon, 50 g Benzaldehyd 0° + HCl sätt. 2 T stehen. A: 70 g.⁴

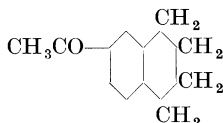
33. α -Propylidenpropiofenon $C_6H_5COC(CH_3):CHCH_2CH_3$.

α -Formylpropiofenon, C_2H_5MgBr , Ä + Acetanhydrid.⁷

34. ω -Methyl- ω -allylacetophenon $C_6H_5COCH(CH_3)CH_2CH:CH_2$.

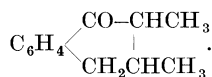
Propiofenon, $NaNH_2$, Bzl, Allyljodid kochen. A: gut.⁸

35. Methyl(5.6.7.8-tetrahydronaphthyl-2-)keton



20 g Tetralin, 13 g Acetylchlorid, 100 g CS_2 + 25 g $AlCl_3$, 200 g CS_2 einrühren. Unter 10° . 2 Stn. stehen.⁹

36. 1-Oxo-2.3-dimethyl-1.2.3.4-tetralin



8,2 g α . β -Dimethyl- γ -phenylbuttersäurechlorid, 12 ccm Petroläther ($60-70^\circ$) auf 5,5 g $AlCl_3$, 10 ccm Petroläther tropfen. A: 6 g.¹⁰

¹ PERKIN, RÉVAY: Journ. chem. Soc. London **65**, 240 (1894).

² BORSCHÉ, POMMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 109 (1921).

³ MOUREU: Bull. Soc. chim. France (3), **9**, 572 (1893).

⁴ HARRIES, BROMBERGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 3089 (1902).

⁵ VORLÄNDER: Liebigs Ann. **294**, 296 (1896).

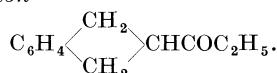
⁶ AUWERS, VOSS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4421 (1909).

⁷ REYNOLDS: Amer. chem. Journ. **44**, 317 (1910).

⁸ HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 826 (1914).

⁹ SCHARWIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2511 (1902).

¹⁰ SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 1602 (1918).

37. *Aethyl-β-hydrindylketon*

17 g Hydrindencarbonsäure-2-chlorid auf 10 g $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 70 ccm Ä. $\frac{1}{2}$ St. stehen, + 10 g $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 2 Stn. kochen. A: 15 g.¹

38. *γ-Oxo-α-phenyl-α-heptylen* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCO}[\text{CH}_2]_3\text{CH}_3.$

10 g Methylbutylketon, 13 g Benzaldehyd, 5 g 10proz. NaOH, 150 ccm Wasser 8 T schütteln.²

39. *β-Oxo-γ-benzalhexan* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{COCH}_3.$

Methylbutylketon, Benzaldehyd E.K. mit HCl sätt., 3 T 0° .³

40. *ω-Aethyl-ω-allylacetophenon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2.$

Butyrophenon, NaNH_2 , Allyljodid, Bzl kochen.⁴

41. *Benzalpinakolin* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCO}(\text{CH}_3)_3.$

20 g Pinakolin, 21,2 g Benzaldehyd, 75 ccm A, 25 ccm Wasser + 20 ccm 10proz. NaOH 20° 9 T stehen. A: quant.⁵

42. *δ-Oxo-β-methyl-γ-phenyl-β-hexylen* $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COCH}_2\text{CH}_3.$

β . β -Dimethylatropasäurechlorid, AethylZnJ.⁶

43. *δ-Oxo-γ-γ-dimethyl-β-phenylamylen* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:(\text{CH}_2)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COCH}_3.$

α . α -Dimethyl-β-phenylvinylacetylchlorid auf $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$.⁷

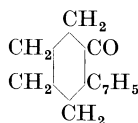
44. *Cuminalaceton* $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHCOCH}_3.$

10 g Aceton, 10 g Cuminol, 150 ccm Wasser, 85 g A + 10 g 10proz. NaOH mehrere Tage stehen.⁸

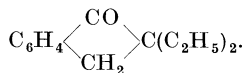
45. *Hexahydrobenzophenon* $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COC}_6\text{H}_5.$

Hexahydrobenzoylchlorid, Bzl, AlCl_3 .⁹

Imid: Benzonitril, CyclohexylMgBr, Ä. Zerlegen mit Ä, HCl.¹⁰

45a. *Tetrahydrobenzophenon*

Benzoylchlorid, Cyclohexen, AlCl_3 .¹¹

46. *2.2-Diaethylhydrindon-1*

1. Diaethylbenzylacetylchlorid, AlCl_3 , Petrolaether verreiben.^{12, 13}

¹ PERKIN, RÉVAY: Journ. chem. Soc. London **65**, 243 (1894).

² AUWERS, VOSS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4421 (1909).

³ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 2776 (1912).

⁴ HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 827 (1914).

⁵ VORLÄNDER, KALKOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 2269 (1897).

⁶ BLAISE, HERMAN: Ann. Chim. (8), **23**, 542 (1911).

⁷ COURTOT: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 359 (1906).

⁸ CLAISEN, PONDER: Liebigs Ann. **223**, 147 (1884).

⁹ V. MEYER, SCHARWIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1942 (1897).

¹⁰ MOUREU, MIGNONAC: Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 1806 (1913).

¹¹ CHRIST, FUSON: Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 893 (1937).

¹² HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 1477 (1910).

¹³ HALLER, BAUER: Ann. Chim. (9), **16**, 340 (1921).

47. α -Benzaldipropylketon $C_6H_5CH:C(C_2H_5)COCH_2CH_2CH_3$.

1. 37 g Benzaldehyd, 40 g Dipropylketon, 300 ccm A, 200 ccm Wasser + 40 ccm 10proz. NaOH 30 T stehen. A: 13,7 g.¹

2. Benzaldehyd, Dipropylketon 0°, mit HCl sätt., 7 T 0°.²

48. ω -Methyl- ω -aethyl- ω -allylacetophenon $C_6H_5COC(CH_3)(C_2H_5)CH_2CH:CH_2$.
 ω -Methyl- ω -aethylacetophenon, NaNH₂, Allyljodid oder ω -Aethyl- ω -allylacetophenon, NaNH₂, CH₃J.³

49. α -Methyl- α' -cuminalaceton $(CH_3)_2CHC_6H_4CH:CHCOCH_2CH_3$.

90 g Cuminal, 65 g Methylaethylketon, 1400 ccm Wasser, 33 g 10proz. NaOH 10 T schütteln. A: 36 g.⁴

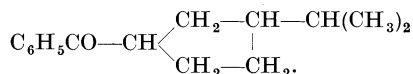
50. α -Methyl- α -cuminalaceton $(CH_3)_2CHC_6H_4CH:C(CH_3)COCH_3$.

100 g Cuminal, 72 g Methylaethylketon E.K. mit HCl sätt. 2 T stehen.⁴

* 51. γ -Methylamyl-styrylketon $C_6H_5CH:CHCOCH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$.

Amylacetone, Benzaldehyd, A + 25proz. NaOH bis Trübung. 1 St. schütteln, stehen.⁵

52. 3-Isopropylcyclopentylphenylketon

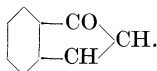


3-Methoethylcyclopentancarbonsäure-1-chlorid, Bzl, AlCl₃.⁶

55. Nonylstyrylketon $C_6H_5CH:CHCO[CH_2]CH_3$.

17 g Methylnonylketon, 11 g Benzaldehyd, 400 g 76proz. A + 1 g KOH 24 Stn. stehen.⁷

58. Indon



1,2-Dichlorderivat: 1. α . β -Dichlorzimtsäure in H₂SO₄ lösen.⁸

2. 10 g Phenylpropionsäure, 44 g PCl₃ 4 Stn. 200—210°.⁹

1-Bromderivat: 4 g β -Bromallozimtsäure, 5 g P₂O₅ bei 19 mm dest. A: 30%.¹⁰

1,2-Dibromderivat: 1. α . β -Dibromzimtsäure (Schmp. 139°), P₂O₅ bei 20 mm dest. A: 65%.¹¹

2. α . β -Dibromzimtsäure (Schmp. 100°) in H₂SO₄ 2 Stn. stehen.⁸

3. α . β -Dibromzimtsäurechlorid, CS₂ + 5% AlCl₃ 1 St. kochen. A: quant.¹²

2,3,6-Tribromderivat: 0,7 g p-Bromphenylpropionsäure, CHCl₃ + 0,5 ccm Brom 12 Stn. stehen, CHCl₃ abdest., + 1,2 g P₂O₅ dest. A: 0,4 g.¹³

¹ VORLÄNDER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 2262 (1897).

² Siehe Note 3 auf S. 825.

³ Siehe Note 8 auf S. 825.

⁴ HARRIES, WARUNIS: Liebigs Ann. **330**, 257 (1904).

⁵ WILD: Liebigs Ann. **414**, 118 (1917).

⁶ BOUVEAULT, LEVALLOIS: Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 1400 (1909).

⁷ THOMS: Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **11**, 3 (1901).

⁸ ROSER, HASELHOFF: Liebigs Ann. **247**, 140 (1889).

⁹ CLARKE: Journ. chem. Soc. London **97**, 895 (1910).

¹⁰ SCHLOSSBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 2426 (1900).

¹¹ LANSER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2477 (1899).

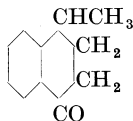
¹² STÖRMER, HEYMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1266 (1913).

¹³ BERGMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1484 (1931).

59. *Acetylphenylacetylen* $C_6H_5C:CCOCH_3$.

1. Acetylchlorid, 10 g Phenylacetylen-Na -10° , \ddot{A} 2 Stn. stehen. A: 6,2 g.¹
Oder mit Acetylbromid.²

2. 10 g Phenylacetylen, 2,2 g Na, 50 g \ddot{A} + 10 g Acetanhydrid, \ddot{A} 3 Stn. stehen.
A: 3,6 g.¹

60. δ -Methyl- α -tetralon

1 g γ -Phenylvaleriansäurechlorid, 10 g CS_2 , $AlCl_3$ mehrere Stn. 0° , 2 T 20° .³

61. 7-Methyl- α -tetralon.

1. 20 g γ -p-Tolylbuttersäurechlorid, 16 g $AlCl_3$, 60 g Petroläther 0° $1/2$ St. stehen.
 $1/2$ St. Wb. A: 72%.⁴

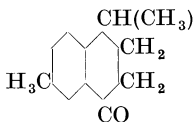
2. 10 g γ -p-Tolylbuttersäure, 50 g H_2SO_4 , 3 Stn. Wb. A: 50%.⁵ Analog
7-Aethyl- α -tetralon. A: 55%.⁵

62. 2-Methyl- α -tetralon.

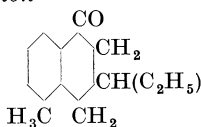
4,1 g γ -Phenyl- α -methylbuttersäurechlorid, 15 ccm Petroläther, 35 g $AlCl_3$ 0°
 $1/2$ St. stehen, $1/2$ St. Wb. A: 70%.

Analog 4-Methyl- α -tetralon, A: 70%; 2,7-Dimethyl- α -tetralon, A: 75%; 3,7-Di-
methyl- α -tetralon, A: 72%; 4,7-Dimethyl- α -tetralon, A: 76%.⁴

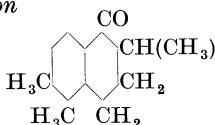
63. 1,6-Dimethyl-4-tetralon



35 g CS_2 , 15 g $AlCl_3$ + allm. 10 g γ -Methyl-p-tolylbuttersäurechlorid 3 Stn.
stehen 1 St. Wb. A: 94%.⁶

64. 1-Methyl-7-äthyl- α -tetralon

19,5 g γ -o-Tolyl- β -äthylbutyrylchlorid, 20 ccm Petroläther ($80-100^\circ$) allm.
auf 17 g $AlCl_3$, Petroläther. 2 Stn. Wb. A: 17 g.⁷

65. 1,2,6-Trimethyl- α -tetralon

7,8 g γ -(1,2-Dimethylphenyl-3-) α -methylbuttersäurechlorid, CS_2 auf 8 g $AlCl_3$,
 CS_2 . $1/2$ St. stehen. A: 6,2 g.⁸

¹ NEF: Liebig's Ann. **308**, 278 (1899).

² ANDRÉ: Compt. rend. Acad. Sciences **151**, 76 (1910).

³ BRAUN, STUCKENSCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 1727 (1923).

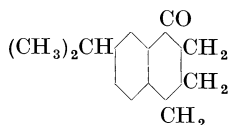
⁴ MAYER, STAMM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 1427 (1923).

⁵ KROLLPFEIFFER, SCHÄFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 6246 (1923).

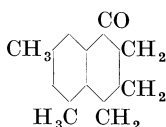
⁶ RUPE, SCHÜTZ: Helv. chim. Acta **9**, 994 (1926).

⁷ HARVEY, HEILBRON, WILKINSON: Journ. chem. Soc. London **1930**, 427.

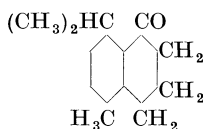
⁸ RUZICKA, EHMANN, MÖRGELI: Helv. chim. Acta **16**, 318 (1933).

66. 3-Isopropyl- α -tetralon

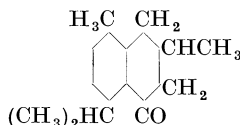
8 g AlCl_3 , Petrolaether, γ -p-Cumylbuttersäurechlorid (aus 12 g Säure) mehrere Stunden kochen. A: 6,5 g.¹

67. 5.7-Dimethyl- α -tetralon.

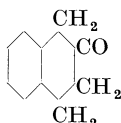
- 10 g m-Xylylbuttersäure, 50 g H_2SO_4 3 Stn. Wb. A: 15% (Sulfonierung).²
- m-Xylylbuttersäurechlorid Vakuum 150° . A: 40%.²

68. 1-Methyl-4-isopropyl- α -tetralon.

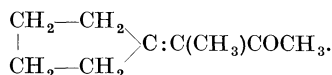
13,5 g γ -(1-Methyl-4-isopropylphenyl-2-)butyrylchlorid, 50 ccm Petrolaether + allm. 9 g AlCl_3 Wb. A: 9,2 g.³

69. 3.5-Dimethyl-8-isopropyl- α -tetralon

γ -2-Cymyl- β -methylbuttersäurechlorid, 3 Vol. Petrolaether ($60-80^\circ$) + 1,1 Mol AlCl_3 , Petrolaether 3 Stn. Wb. A: 94%.⁴

70. β -Ketotetralin.

o-Phenylenessigpropionsaures Ca dest.⁵

71. α -Methylcyclopentylidenaceton.

α -Methylcyclopentylidenacetylchlorid, CH_3ZnJ . A: gut.⁶

¹ RUZICKA, STOLL: Helv. chim. Acta 5, 933 (1922).

² KROLPFEIFFER, SCHÄFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 6246 (1923).

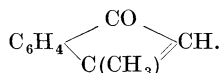
³ RUZICKA, MINGAZZINI: Helv. chim. Acta 5, 712 (1922).

⁴ RAPSON, SHORT: Journ. chem. Soc. London 1933, 129.

⁵ EINHORN, LUMSDEN: Liebigs Ann. 286, 275 (1895).

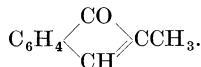
⁶ BARDHAU: Journ. chem. Soc. London 1928, 2603.

72. 1-Methylinden-1-on-3.



10 g Höh. schm. β -Methylzimtsäure, 40 ccm 100proz. H_2SO_4 -5° bis Lösung rühren. A: 22,5 g.¹

73. 2-Methylinden-1-on-3.



α -Methylzimtsäure Schmp. $91-92^\circ$, H_2SO_4 -2° 2 Min. A: 84%.¹

74. Phenylpropionylacetylen $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{CCOCH}_2\text{CH}_3$.

22 ccm Phenylacetylen, 4,6 g Na, 100 ccm $\ddot{\text{A}}$ 2 Stn. kochen. Allm. bei -5° auf 20 g Propionylchlorid, 50 ccm $\ddot{\text{A}}$, 2 Stn. Wb. A: 65%.² Oder mit Propionylbromid i. d. K.³

75. 4-Phenyl-3-butin-2-on.

PhenyläthynylMgBr, $\ddot{\text{A}}$ -30° in N_2 + Acetanhydrid. A: 45%.⁴

76. Butyrylphenylacetylen $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{CCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

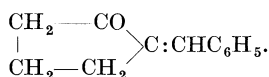
1. 15,8 g Isoamylbutyrat + 10,2 g Phenylacetylen, 2,3 g Na, 50 ccm $\ddot{\text{A}}$ 1 St. stehen. A: 14 g.⁵

2. 22 g Butyrylchlorid + 22 g Phenylacetylen, 4,6 g Na, 60 ccm $\ddot{\text{A}}$ 0° ; 1 St. kochen, rühren. A: 14 g.⁶

77. Cinnamalacetone $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCH}:\text{CHCOCH}_3$.

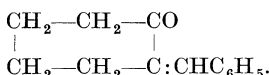
80 g Aceton, 3600 ccm Wasser, 40 g Zimtaldehyd + 80 g 10proz. NaOH $25-30^\circ$ schütteln, 48 Stn. stehen. A: 80%.⁷

78. 1-Benzalcylopentanon-2



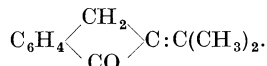
Benzaldehyd, 2—3 Mol Cyclopentanon-2, A + KOH. A: gering.⁸

78a. 1-Benzalcylohexanon-2



30 g Cyclohexanon, 15 g Benzaldehyd, 2500 ccm Wasser, 90 g 10proz. NaOH mehrere Tage stehen. A: 20 g.⁹

79. 2-Isopropylidenindanon-1



Hydrindon-1, Aceton + etwas alk. KOH Wb.¹⁰

¹ STOERMER, LAAGE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 982 (1917).

² MOUREU, BRACHIN: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 1176 (1906).

³ ANDRÉ: Compt. rend. Acad. Sciences **151**, 76 (1910).

⁴ KROEGER, NIEUWLAND: Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 1861 (1936).

⁵ MOUREU, DESLANGE: Bull. Soc. chim. France (3), **27**, 379 (1902).

⁶ MOUREU, BRACHIN: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 133 (1905).

⁷ BAUER, DIETERLE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2693 (1911).

⁸ VORLÄNDER, HOBOHM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 1838 (1896).

⁹ VORLÄNDER, KUNZE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2081 (1926).

¹⁰ KIPPING: Journ. chem. Soc. London **65**, 500 (1894).

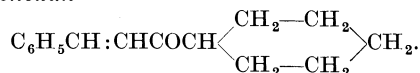
80. *ε-Oxo-α-phenyl-α.γ-heptadien* $C_6H_5CH:CHCH:CHCOCH_2CH_3$.
10 g Methyläthylketon, 10 g Zimtaldehyd $0^\circ + 4$ g ges. Na-Aethylat 2 T stehen.¹

81. *γ-Oxo-ε-methyl-α-phenyl-α.δ-hexadien* $C_6H_5CH:CHCOCH:C(CH_3)_2$.
Benzaldehyd, Mesityloxyd + HCl einl. Mehrere Tage stehen. Dest. im Vak.
A: sehr gut.²

82. *δ-Phenyl-α-propionyl-α-butin* $C_6H_5CH_2CH_2C:CCOC_2H_5$.
δ-Phenyl-α-butin-K, Propionylehlorid, Bzl (oder Ä).³

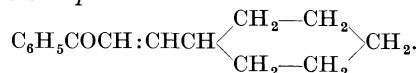
83. *Phenylisovalerylacetylen* $C_6H_5C:CCOCH_2CH(CH_3)_2$.
Phenylacetylen-Na, Isovalerylchlorid, Ä.⁴ Analog *Phenylcapronylacetylen*.⁴

84. *Cinnamoylcyclohexan*



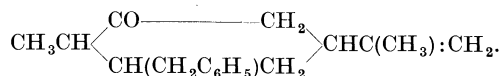
10 g Methylcyclohexanon, 8,4 g Benzaldehyd, 50 ccm A + 10 ccm 10proz. NaOH 0° schütteln, 12 Stn stehen. A: 80%.⁵ Oder mit 20proz. Na-Methylat.⁶

85. *Hexahydrobenzalacetophenon*



Hexahydrobenzaldehyd, Acetophenon + 3—4 ccm 20proz. Na-Methylat 2—3 T 10° .⁶

86. *Benzylidihydrocarvon*



30 g Carvon auf 6 g Mg, 31,6 g Benzylchlorid, 120 ccm Ä, rühren. 1 St. kochen.⁷

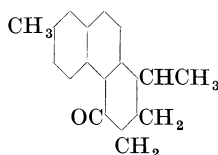
89. *o-(Pentanon-3-ylen)benzol*.

o-Phenylendipropionsaures Th unter 0,1 mm dest.⁸

90. *Styrylaceton* $CH(C_6H_5):CHCH_2COCH_3$.

Styrylacetylchlorid, CH_3ZnJ . A: 45%.⁹

91. *4-Keto-1.7-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren*.



γ-(6-Methyl-2-naphthyl)-*Δ*.β-pentensäure 5 Stn. + 9 g rot. P, 45 ccm HJ (1,7).¹⁰

¹ SCHOLTZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 614 (1896).

² CLAISEN, CLAPARÈDE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 351 (1881).

³ ANDRÉ: Ann. Chim. (8), **29**, 566 (1913).

⁴ ANDRÉ: Compt. rend. Acad. Sciences **151**, 76 (1910).

⁵ KOHLER, BURNLEY: Amer. chem. Journ. **43**, 417 (1910).

⁶ FRÉZOULS: Compt. rend. Acad. Sciences **154**, 1707 (1912).

⁷ RUPE, TOMI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 3070 (1914).

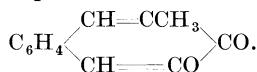
⁸ KUBOTA, ISEMURA: Bull. chem. Soc. Japan **6**, 103 (1931).

⁹ LINSTAD, WILLIAMS: Journ. chem. Soc. London **1926**, 2741.

¹⁰ HAWORTH, LETCKY, MAVIN: Journ. chem. Soc. London **1932**, 1787.

93. *Tetradecylbenzoylacetylen* $C_6H_5COC:C[CH_2]_{13}CH_3$.
Tetradecylpropionylsäurechlorid, Bzl, $AlCl_3$.¹

94. *4-Methyl-1.2-benzocycloheptatrien-1.3.6-on-5*



4,9 g Phthaldehyd, 700 ccm Wasser, 2,8 g Methyläthylketon + 18 ccm 2 n-NaOH 4 T stehen. A: 5 g.²

95. α -Acetonaphthon $C_{10}H_7COCH_3$.

1. 38 g Acetylchlorid, 67 g $AlCl_3$, CS_2 0° + 64 g Naphthalin. A: 30%.³

2. Naphthalin, Acetanhydrid Wb. + allm. $AlCl_3$.⁴

o-Chlorderivat: Chloracetylchlorid, Naphthalin, $AlCl_3$, CS_2 .⁵

96. β -Acetonaphthon $C_{10}H_7COCH_3$.

128 g Naphthalin, 80 g Acetylchlorid, 75 ccm CS_2 kochen + allm. 140 g $AlCl_3$, 5 Stn. kochen.⁶ Oder 130 g Naphthalin, 80 g Acetylchlorid, 500 g Nitrobenzol, 140 g $AlCl_3$ 8—10°, 2 Stn. 20 Min. A: 90%.⁷

97. *Aethyl- α -naphthylketon* $C_{10}H_7COC_2H_5$.

1. Propionylchlorid, Naphthalin, CS_2 + $AlCl_3$ 0°. A: 70%.⁸

2. 20 g Methyl- α -naphthylketon, $NaNH_2$, 70 g Bzl kochen bis Lösung, + kl. Üb. CH_3J kochen 3 Stn.⁹

98. *Aethyl- β -naphthylketon* $C_{10}H_7COC_2H_5$.

1. Propionylchlorid, Naphthalin, CS_2 , $AlCl_3$ Wb.⁸

2. 20 g Methyl- β -naphthylketon $NaNH_2$, 70 g Bzl kochen, + kl. Üb. CH_3J 3 Stn. kochen.⁹

99. *Propyl- α -naphthylketon* $C_{10}H_7COCH_2CH_2CH_3$.

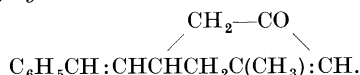
Naphthalin, CS_2 , Butyrylchlorid, $AlCl_3$ 0° 24 Stn. stehen. A: 80%.¹⁰ Analog *Isopropyl-*, *Isobutyl- α -naphthylketon*.¹⁰

100. *Propyl- β -naphthylketon* $C_{10}H_7COCH_2CH_2CH_3$.

5 g Naphthalin, 4 g Butyrylchlorid, 150 ccm CS_2 kochen, + allm. 5 g $AlCl_3$, 2 Stn. kochen. A: 70%.¹¹

Analog *Isopropyl-*, *Isobutyl-*. β -naphthylketon.¹⁰

101. *1-Methyl-3-styrylcyclohexen-6-on-5*



14 g (Zimtaldehyd, 2 Mol Acetessigester) + 6 g KOH, 150 ccm Wasser 8 Stn. kochen.¹²

¹ KRAFFT, HEIZMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3590 (1900).

² THIELE, WEITZ: Liebigs Ann. **377**, 9 (1910).

³ STOBBE: Liebigs Ann. **380**, 95 (1911).

⁴ ROUX: Ann. Chim. (6), **12**, 334 (1887).

⁵ WIDMAN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 911 (1918).

⁶ WEITZENBÖCK, LIEB: Monatsh. Chem. **33**, 562 (1912).

⁷ RIWKIN: Russ. Journ. allg. Chem. **5**, 277 (1935).

⁸ CAILLE: Compt. rend. Acad. Sciences **153**, 393 (1911).

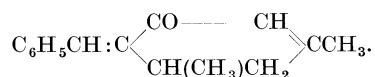
⁹ VOLKMAR: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 1175 (1910).

¹⁰ CAILLE: Compt. rend. Acad. Sciences **153**, 393 (1911). — ROUSSET: Bull. Soc. chim. France (3), **15**, 65 (1896).

¹¹ PERRIER: Bull. Soc. chim. France (3), **15**, 322 (1896).

¹² KNOEVENAGEL, WERNER: Liebigs Ann. **281**, 92 (1894).

102. 1.5-Dimethyl-2-benzalcylohexen-4-on-3

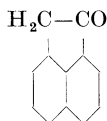


50 g Benzaldehyd, 50 g 1.3-Dimethylcyclohexen-3-on-5, 1 Vol A 0° + 20 g 10proz. NaOH 2 Stn. 0°. A: 75%.¹

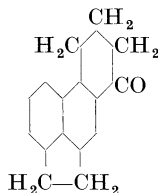
103. *Isopropylidencinnamalaceton* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCH}:\text{CHCOCH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$.
Zimtaldehyd, Mesityloxyd, alk. KOH kurz kochen.²

104. *Tert. Butyl- α -naphthylketon* $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COC}(\text{CH}_3)_3$.
Methyl- α -naphthylketon wiederholt mit NaNH_2 , CH_3J , Bzl kochen.³
Analog *tert. Butyl- β -*, *tert. Amyl- α -*, *tert. Amyl- β -naphthylketon*.⁴

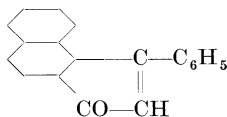
107. *1-Palmitoynaphthalin* $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CO}[\text{CH}_2]_{14}\text{CH}_3$.
Palmitylsäureamid, α -NaphthylMgBr, Ä kochen.
Analog *1-Stearoynaphthalin*.⁵

107 a. *Acenaphthenon*

10 g Naphthylacetylchlorid, 20 g Nitrobenzol + 8,5 g AlCl_3 , 17 g Nitrobenzol.⁶

108. *1-Keto-1.2.3.4-tetrahydro-8.9-acephenanthren*

10 g γ -(3-Acenaphthyl)buttersäurechlorid, 50 ccm Nitrobenzol 0° + 8 g AlCl_3
mehrere Stunden rühren 0°. A: 87%.⁷

109. *9- β -Phenyl-1.2-naphthoindon-1*

β -Phenyl- β -(naphthyl-1-) β -oxypropionsäure, H_2SO_4 .⁸

110. *3-p-Toluyll-2.6-dimethylnaphthalin*.
3.7-Dimethyl- β -naphthylchlorid, Toluol, AlCl_3 .⁹

¹ KOHLER: Amer. chem. Journ. **37**, 382 (1907).

² GHOSH: Journ. chem. Soc. London **115**, 299 (1919).

³ VOLKMAR: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 1175 (1910).

⁴ HALLER: Compt. rend. Acad. Sciences **130**, 689 (1900).

⁵ RYAN, NOLAN: Proceed. Irish Acad. **30 B**, 1 (1912).

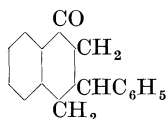
⁶ D. R. P. 230237 (1911).

⁷ FIESER, PETERS: Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 4376 (1932).

⁸ PIRRONE: Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (6), **19**, 102 (1934).

⁹ COUTSON: Journ. chem. Soc. London **1934**, 1406.

111. 1-Keto-3-phenyltetralin



7 g β,γ -Diphenylbuttersäure, 21 ccm H_2SO_4 , 7 ccm Wasser 70 Min. Wb.¹

IX. Verbindungen mit zwei Benzolringen.

Benzophenone.

Destillation von Säuren, Salzen oder von Säure oder Säureanhydrid über Metallverbindungen.

Benzophenon: Benzoesaures Ca dest. Benzoesäure über CaC_2 bei Rotglut im Vakuum oder über *Lithiumcarbonat*. Benzoesäureanhydrid über $CaCO_3$ (1).

4-Methylbenzophenon: benzoesaures, p-toluylsaures Ca dest. (5).

2.4.2'.4'-Tetramethylbenzophenon: 2.4-dimethylbenzoesaures Ca dest. (55).

Cymphenon: Cymylglyoxylsäure dest. (70).

Reaktion von FRIEDEL, CRAFTS.

Die besten Resultate gibt hier reines $AlCl_3$, von dem man 1,1 Mol anwendet (A: für *Benzophenon* 92%). Ein Gehalt an $FeCl_3$ hat schädlichen Einfluß, bedingt durch Nebenreaktionen (unbekannte Fe-haltige Produkte).² An Stelle von $AlCl_3$ können $ZrCl_4$, $SbCl_3$ oder $FeCl_3$ treten, welche bei der Benzophenonsynthese 75, 74 bzw. 70% Ausbeute ergeben. Mit $ZnCl_2$ erhält man 32%,^{4,5} $CrCl_3$ ist ganz wirkungslos. Lösungsmittel überschüssiger Kohlenwasserstoff, CS_2 oder Ligroin. Der günstige Einfluß des *Sonnenlichts* macht sich hauptsächlich bei der Synthese von Halogenderivaten bemerkbar, die sonst⁶ träge reagieren. So entsteht *4.4'-Dichlorbenzophenon* im Dunkeln nur in geringen Mengen, im diffusen Tageslicht mit 75—80%, im direkten Sonnenlicht mit 90% Ausbeute.⁷ *4.4'-Dijodbenzophenon* wird im Sonnenlicht mit 18%, im diffusen Tageslicht mit 4,5% Ausbeute erhalten.⁸ Bei den Benzolhomologen können unter dem Einflusse des Aluminiumchlorids *Methylwanderungen* eintreten. So entsteht *1-Methyl-3-brom-4-benzophenon* (bei 0°) aus Benzoylchlorid und o- und p-Bromtoluol. Es ist auch nicht gleichgültig, wie man die Reaktionskomponenten wählt. p-Jodbenzoylchlorid und Benzol liefern 92% *p-Jodbenzophenon*, während die Aus-

¹ SPRING: Journ. chem. Soc. London 1934, 1332.

² RIDDELL, NOLLER: Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4365 (1930).

³ GANGLOFF, HENDERSON: Journ. Amer. chem. Soc. 39, 1425 (1917). — KRISHNAMURTI: Journ. Madras Univ. 1928, 4.

⁴ MAYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 2049 (1922).

⁵ Noch schlechter Zinkstaub. GRUCAREVIC, MERZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 6, 1243 (1873).

⁶ p-Dichlorbenzol reagiert glatt mit Benzoylchlorid und halogenierten Benzoylchloriden, wenn man andauernd bei Wb.-Temperatur digeriert.

2.5-Dichlorbenzophenon: 14,5 g p-Dichlorbenzol, 14,5 g $AlCl_3$ + allm. 11,5 ccm Benzoylchlorid 3 T Wb.

2'.2.5-Trichlorbenzophenon: 14,7 g p-Dichlorbenzol, 17,4 g o-Chlorbenzoylchlorid + allm. 14 g $AlCl_3$ 3 T Wb.

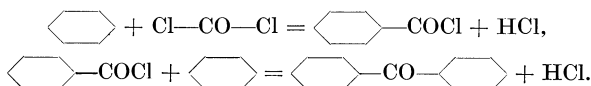
2'.4'.2.5-Tetrachlorbenzophenon: p-Dichlorbenzol, 2.4-Dichlorbenzoylchlorid, $AlCl_3$ 15 Stn. stehen, 1 Woche Wb.

GANZMÜLLER: Journ. prakt. Chem. (2), 138, 311 (1933).

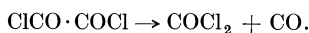
⁷ MONTAGNE: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 25, 384 (1906).

⁸ MONTAGNE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 51, 1486 (1918).

beute aus Benzoylchlorid und Jodbenzol selbst im Sonnenlicht nur mäßig ist.¹ Man kann sich zur Verbindung der Benzolkerne auch des *Phosgens* bedienen. Der Reaktionsverlauf entspricht dann dem Schema²



Ebenso reagiert hier auch *Oxalylchlorid* nur mit einem C-Atom, indem es durch AlCl_3 in Phosgen und CO gespalten wird.³



Auch CO_2 kann für die Reaktion verwendet werden.⁴

Sehr gute Ausbeute werden auch mit *Tetrachlorkohlenstoff* erhalten.⁵

An Stelle von Benzoylchlorid kann *Benzoessäureanhydrid* (+ Acetanhydrid) treten.⁶

Benzophenon: Benzol mit Phosgen oder Oxalylchlorid, AlCl_3 ; Benzol, Benzoylchlorid mit AlCl_3 , SbCl_3 , ZrCl_4 , FeCl_3 , weniger gut ZnCl_2 . Benzol,⁷ CCl_4 , AlCl_3 , Benzoessäureanhydrid, Acetanhydrid, Benzol, AlCl_3 ; *4-Fluorderivat*: 4-Fluorbenzoylchlorid, Benzol, AlCl_3 ; *2-Chlorderivat*: o-Chlorbenzoylchlorid, Benzol, AlCl_3 ; *4,4'-Dichlorderivat*: analog, im Sonnenlicht;⁸ *3-Bromderivat*: analog; *4-Jodderivat* analog.⁹ Weniger gut Benzoylchlorid, Jodbenzol, AlCl_3 , Sonnenlicht;⁹ *4,4'-Dijodderivat*: 4-Jodbenzoylchlorid, Benzol, AlCl_3 Sonnenlicht¹⁰ (1).¹¹

2-Methylbenzophenon: Benzoylchlorid, Toluol, AlCl_3 . Oder o-Toluylsäurechlorid, Benzol, AlCl_3 (3).

3-Methylbenzophenon: m-Toluylsäurechlorid, Benzol, AlCl_3 ; *6-Chlorderivat*: p-Chlortoluol, Benzoylchlorid, AlCl_3 (4).

4-Methylbenzophenon: Benzoylchlorid, Toluol mit AlCl_3 oder FeCl_3 . In kleiner Menge auch mit Zn-Staub. Oder p-Toluylsäurechlorid, Benzol, AlCl_3 (5).

4-Aethylbenzophenon: Aethylbenzophenon, Benzoylchlorid, AlCl_3 (15).

Benzoyl-m-xylol: Benzoylchlorid, m-Xylol mit reinem AlCl_3 ¹² oder FeCl_3 (17).

2,5-Dimethylbenzophenon: Benzoylchlorid, p-Xylol mit AlCl_3 oder SbCl_3 ¹³ (18).

2,4'-Dimethylbenzophenon: o-Toluylsäurechlorid, Toluol, AlCl_3 (19).

3,4-Dimethylbenzophenon: Benzoylchlorid, o-Xylol, AlCl_3 (21).

3,4'-Dimethylbenzophenon: m-Toluylsäurechlorid, Toluol, AlCl_3 (22).

4,4'-Dimethylbenzophenon: Toluol, Phosgen, AlCl_3 (23).

4-Propylbenzophenon: Propylbenzol, Benzoylchlorid, AlCl_3 (38).

4-Isopropylbenzophenon: analog (38).

2,4,5-Trimethylbenzophenon: Pseudocumol, Benzoylchlorid, AlCl_3 (39).

¹ KOOPAL: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **34**, 154 (1915).

² FRIEDEL, CRAFTS: Ann. Chim. (6), **1**, 517 (1884). — LIMPRICHT: Liebigs Ann. **312**, 92 (1900). ³ STAUDINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 3561 (1908).

⁴ MORGAN: Journ. Soc. chem. Ind. **50**, 108 (1931). — D. R. P. 524186 (1931).

⁵ FRIEDEL, CRAFTS: Ann. Chim. (6), **1**, 504 (1884). — MARVEL, SPERRY: Org.-Synth. I, 90 (1932). — BÖESEKEN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **24**, 3 (1905). — GOMBERG, JICKLING: Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 2577 (1915).

⁶ CRYER: Trans. Roy. Soc. Canada III (3), **19**, 29 (1925).

⁷ Wenn das Benzol nicht ganz rein ist, wird die Ausbeute schlechter.

⁸ Ausbeute im direkten Sonnenlicht 90%, im diffusen Licht 75—80%, im Dunkeln schlecht.

⁹ Die HCl-Entwicklung hört sofort auf, wenn Wolken vor die Sonne treten.

¹⁰ A: 18%, im diffusen Licht 4,5%.

¹¹ Man verwendet ein Wasserbad aus Glas. MONTAGNE: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **21**, 25 (1902).

¹² Mit ganz frischem AlCl_3 A: 80%, mit feuchtem AlCl_3 ganz schlecht.

¹³ Hier sind die Ausbeuten mit SbCl_3 besser als mit AlCl_3 .

- 2.4.6-Trimethylbenzophenon: analog (39).
 2.4.2'-Trimethylbenzophenon: o-Toluylsäurechlorid, m-Xylol, AlCl₃ (40).
 2.4.3'-Trimethylbenzophenon: analog (40).
 2-Benzoylcymol: Benzoylchlorid, Cymol mit AlCl₃ oder Zinkstaub (53).
 2.3.4.6-Tetramethylbenzophenon: Benzoylchlorid, Isodurool, AlCl₃ (54).
 2.4.2'.4'-Tetramethylbenzophenon: m-Xylol, CCl₄, AlCl₃ oder mit COCl₂ (55).
 2.5.2'.5'-Tetramethylbenzophenon: p-Xylol, Phosgen, AlCl₃ (56).
 Pentamethylbenzophenon: Mesitylsäurechlorid, Mesitylen, AlCl₃ (66).
 Hexamethylbenzophenon: Pseudocumol, Phosgen, AlCl₃ (69).

N a c h GRIGNARD.

Aus Säurechloriden:

Benzophenon: Benzoylchlorid, C₆H₅MgHal,¹ Ä (1).

Pentamethylbenzophenon: PentamethylphenylMgBr, Ä, Benzoylchlorid (66a).

Mit Chlorcyan:²

Man kann Nitrile und die daraus entstehenden Ketone in einer Operation nach dem Schema:



darstellen. Man verwendet 2¹/₂—3 Mol Magnesiumverbindung.

Benzophenon: C₆H₅MgBr, Ä, ClCN (1).

2.2'-Dimethylbenzophenon: o-TolylMgBr, Ä, ClCN (20).

4.4'-Dimethylbenzophenon: analog (23).

2.4-Dimethylbenzophenon: m-XylolMgBr, Ä, ClCN (17).

Aus Aldehyden:

Benzophenon: Benzaldehyd, C₆H₅MgBr, Ä (1).

4-Methylbenzophenon: Benzaldehyd, p-TolylMgJ, Ä (5).

Aus Nitrilen:³

Benzophenon: Benzonitril, C₆H₅MgBr, Ä (1).

2-Methylbenzophenon: o-Toluylsäurenitril, C₆H₅MgBr, Ä (3).

4-Methylbenzophenon: analog (5).

Mit Kohlendioxyd:

Benzophenon: 4.4'-Dichlorderivat, p-ChlorphenylMgBr, Ä, CO₂ (1).

Mit metallorganischen Verbindungen oder C₆H₅HgCl.

Benzophenon: Benzoylchlorid, Hg (C₆H₅)₂ oder Phenyl-Cu (1).

Phenyl-Lithium, CO₂.

Brombenzol, Benzol, Na, CO. Oder Na-Phenyl, Benzol, CO.⁴

Aus Säuren mit Phosphorperoxyd:⁵

Benzophenon: Benzoesäure, Benzol, P₂O₅ (1).

2-Methylbenzophenon: Benzoesäure, Toluol, P₂O₅ (3).

4-Methylbenzophenon: Benzoesäure, Toluol, P₂O₅ (5).

2-Benzoylcymol: Benzoesäure, Cymol, P₂O₅ (53).

¹ Die Ausbeuten sind am besten mit dem Jodid, am schlechtesten mit dem Chlorid.
² BÉHAL: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 461 (1904). — GRIGNARD, BELLET, COURTOT: Ann. Chim. (9), **12**, 364 (1919). — WILLEMART: Ann. Chim. (10), **12**, 345 (1929).
³ BARY: Bull. Soc. chim. Belg. **31**, 397 (1922).

⁴ SCHLUBACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 1614 (1922).

⁵ Als Verdünnungsmittel dient Sand.

Weitere Synthesen.

Benzophenon: Chlorbenzol, Benzonitril, Na (1).
as. Diphenylhydrazin, CHCl_3 , alk. KOH (1).

Desoxybenzoingruppe.

Destillation von Salzen oder von Säuren über Metalloxyden.

Desoxybenzoin: benzoesaures, phenylessigsäures Ca dest. Benzoessäure, Phenylessigsäure über MnO oder Fe_2O_3 (2).

o-Tolylbenzylketon: *o*-Toluylsäure, Phenylessigsäure über Fe_2O_3 (11).

m-Tolylbenzylketon: analog (11).

p-Tolylbenzylketon: analog (12).

Phenyl-p-tolubenzylketon: *p*-tolylelessigsäures, benzoesaures Ba Vak. dest. (13).

Reaktion von FRIEDEL, CRAFTS.

Desoxybenzoin: Phenylacetylchlorid, Benzol, AlCl_3 (2).

p-Tolylbenzylketon: Phenylacetylchlorid, Toluol, AlCl_3 (12). Oder mit Phenylessigsäureanhydrid (12).

Phenyl-p-tolubenzylketon: *p*-Tolylacetylchlorid, Benzol, AlCl_3 (13).

4-Aethyl-desoxybenzoin: Phenylacetylchlorid, Aethylbenzol, AlCl_3 (34).

2.4-Dimethyl-desoxybenzoin: analog (34).

2.5-Dimethyl-desoxybenzoin: analog (34).

3.4-Dimethyl-desoxybenzoin: analog (34).

4.4'-Dimethyl-desoxybenzoin: ω -Chlor-4-methylacetophenon oder Chloracetylchlorid, Toluol, AlCl_3 (35).

2.4.6-Trimethyl-desoxybenzoin: Phenylacetylchlorid, Mesitylen, AlCl_3 (50).

2.4.6-Triaethyl-desoxybenzoin: analog (50).

Mit Phosphorpentoxyd.¹

Desoxybenzoin: Phenylessigsäure, Benzol, P_2O_5 (2).

Nach GRIGNARD.

Desoxybenzoin: BenzylMgBr, Ä mit Benzaldehyd, Benzamid² oder Benzonitril. Ebenso mit Phenyliminobenzoylchlorid:



p-Tolylbenzylketon: BenzylMgCl, Ä, *p*-Tolunitril (12).

Durch Alkylierung.

läßt sich nur *eines* der Methylenwasserstoffe ersetzen. So wurde auch *Cetyl-desoxybenzoin* erhalten.⁴

¹ Siehe Note 5 auf S. 835.

² Für die Darstellung von Desoxybenzoinen nach BÉIS muß man 3—4 Mol Magnesiumverbindung anwenden und 40—48 Stn. erhitzen. JENKINS: Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 703, 1618, 2896, 3874 (1933).

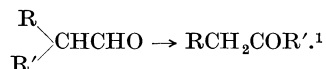
³ MARQUIS: Compt. rend. Acad. Sciences **142**, 711 (1906). — BUSCH, FALCO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 2557 (1910).

⁴ V. MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 534, 2944 (1887). — V. MEYER, OELKERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 1297 (1888). — NEF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 2551 (1888). — BISCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 346 (1889). — BUDDENBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 2066 (1890). — WEGE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 3540 (1891). — SUDBOROUGH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 2239 (1892). — PETRENKO-KRITSCHENKO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 2239 (1892). — BECKMANN, PAUL: Liebigs Ann. **266**, 1 (1891). — NEF: Liebigs Ann. **310**, 317 (1900).

- α-Phenylpropiophenon*: Desoxybenzoin-Na, CH₃J (10).
α-Phenylbutyrophenon: Desoxybenzoin, festes NaOH, C₂H₅Br(J) (31).
α-Phenylvalerophenon: Desoxybenzoin-Na, Propylbromid (49).
α-Phenylisovalerophenon: analog (49).
α-Phenylisocaprophenon: Desoxybenzoin, Isobutylbromid alk. Na-Aethylat (59).

Durch Umlagerung.

Disubstituierte Acetaldehyde (Diphenyl-, Di-p-tolyl-, Methylphenyl-, Dicyclohexyl-acetaldehyd) werden durch konz. H₂SO₄ in der Kälte, sowie durch Erhitzen mit verd. H₂SO₄ oder alk. Sublimatlösung zu den entsprechenden Ketonen isomerisiert:



Ketone der Diphenylpropangruppe.

Durch Destillation von Salzen oder Säuren über Metalloxyde.

- ω-Benzylacetophenon*: Benzoesäure, Hydrozimtsäure über MnO oder Fe₂O₃ (8).
Dibenzylketon: phenyllessigsäures Ba im Vak. dest. Phenyllessigsäure über ThO₂ oder MnO (9).
o-Tolyl-β-phenaethylketon: o-Toluylsäure, Hydrozimtsäure über Fe₂O₃ (32).
m-Tolyl-β-phenaethylketon: analog (32).
p-Tolyl-β-phenaethylketon: analog (32).
Di-p-tolubenzylketon: p-tolylessigsäures Ba dest. (48).

Nach GRIGNARD.

Aus ungesättigten Ketonen durch Anlagerung in 1.4-Stellung:

- ω-Benzylacetophenon*: Vinylphenylketon, C₆H₅MgBr, Ä (8).
β-Phenylbutyrophenon: Benzalacetophenon, CH₃MgJ, Ä oder Propenylphenylketon, C₆H₅MgBr, Ä. Analog. *γ.γ.γ-Trichlorderivat* (29).
α-Methyl-β-phenylvalerophenon: α-Propylidenpropiophenon, C₆H₅MgBr, Ä oder α-Benzalpropiophenon, C₂H₅MgBr, Ä (63).
β-Methyl-β-phenylvalerophenon: Dypnon, C₂H₅MgJ, Ä (58).
β-Phenylvalerophenon: Benzalacetophenon, C₂H₅MgBr, Ä (44).
β-Phenylisovalerophenon: δ-Oxo-β-methyl-δ-phenyl-β-butylen, C₆H₅MgBr, Ä (46).

Kondensation von Aldehyden mit Ketonen.

- ω-Benzylacetophenon, α-Chlorderivat*: Benzaldehyd, Acetophenon, HCl-Eg (8).
α-Benzylpropiophenon, α-Chlorderivat: Benzaldehyd, Propiophenon, HCl (30).

Durch Alkylierung.

- ω-Benzylacetophenon*: Acetophenon-Na, Benzylchlorid (8).
Benzyl-β-phenaethylketon: Dibenzylketon, CH₃J, Na-Methylat (27).
α-Benzylpropiophenon: ω-Benzylacetophenon, NaNH₂, CH₃J oder Propiophenon, NaNH₂, Benzylchlorid (30).

¹ DANILOW, VENUS-DANILOWA: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 57, 428 (1925); 58, 957 (1926); 59, 187 (1927). — Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1032 (1926); 60, 1050 (1927). — VENUS-DANILOWA: Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1954 (1928). — Über derartige Umlagerungen siehe ferner DANILOW, VENUS-DANILOWA: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 57, 347 (1925). — Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 377 (1926). — DANILOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 51, 114, 126 (1919); 58, 129 (1926). — ORECHOW, TIFFENEAU: Compt. rend. Acad. Sciences 182, 67 (1926).

- α-Aethyl-α'-diphenylacetone*: Dibenzylketon, C_2H_5J , alk. Na-Aethylat (43).
α-Benzylbutyrophenon: Propylphenylketon, $NaNH_2$, Benzylchlorid (45).
α-Benzylisobutyrophenon: *α*-Benzylpropiophenon, $NaNH_2$, CH_3J oder Isobutyrophenon-Na, Benzylchlorid (47).
ω-Methyl-ω-aethyl-ω-benzylacetophenon: *ω*-Methyl-*ω*-aethylacetophenon, $NaNH_2$, Benzylchlorid (64).
α.α-Dimethyl-β-o-tolylpropiophenon: Isobutyrophenon, $NaNH_2$, *o*-Xylylbromid (65).
α.α-Dimethyl-β-m-tolylpropiophenon: analog (65).
α.α-Dimethyl-β-p-tolylpropiophenon: analog (65).

Aus Säurechloriden mit Basen.

Dibenzylketon: Phenylacetylchlorid, Triäthylamin (9).

Durch Ringsprengung.

- Benzyl-β-phenaethylketon*: 1-Methyl-1.3-diphenylcyclopentantrion-2.4.5, KOH (27).
β-Phenylbutyrophenon, 4-Brom-γ-nitroderivat: 3-Nitro-1-phenyl-2-(4-brombenzoyl)-cyclopropan, Zinkstaub (29).

Nach FRIEDEL, CRAFTS.

Sonnenlicht wirkt günstig.¹

β-Phenylbutyrophenon: Crotonsäurechlorid, Benzol, $AlCl_3$ (29).

Nitroderivate:

- β-Phenylbutyrophenon, γ-Nitroderivat*: Benzalacetophenon, Nitromethan, methylalk. Na-Methylat. Oder mit alk. NH_1 oder sek. Aminen.² *4-Brom-γ-nitroderivat*: 4-Brom-*ω*-benzalacetophenon, Nitromethan, alk. Na-Aethylat (29).
β-Phenylvalerophenon, γ-Nitroderivat: Benzalacetophenon, Nitroäthan-Na (44).
β-Phenylisocaprophenon, γ-Nitroderivat: Benzalacetophenon, Nitropropan, Na-Methylat (62).

Diphenylbutanone:

Destillation von Salzen.

Benzyl-β-phenaethylketon: phenyllessigsäures, hydrozimtsäures Ca dest. (26).

Durch Ringsprengung.

γ-Phenylbutyrophenon, γ-Brom-β-nitroderivat: 3-Nitro-1-phenyl-2-benzoylcyclopropan, Eg-HBr (28).

Diphenylpentanone:

Destillation von Salzen oder Leiten von Säuren
über erhitzte Metalloxyd.

α.α'-Dibenzylacetone: hydrozimtsäures Ca dest. Hydrozimtsäure über ThO_2 , MnO oder Fe_2O_3 (42).

Weitere Synthesen.

α.α'-Dibenzylacetone, 4.4'-Dinitroderivat: Na-Acetondicarbonsäureester, *p*-Nitrobenzylchlorid (42).

¹ KOHLER: Amer. chem. Journ. 42, 394 (1909).

² Gegenwart von etwas Wasser wirkt günstig.

Diphenylhexanone:

- 4-Methyl-2-phenylcaprophenon*: ϵ -Phenylcapronsäurechlorid, Toluol, AlCl_3 (67).
Diphenyl-1.1-hexanon-2: Butylhydrobenzoin, H_2SO_4 (68).

Diphenylaliphylketone.

Nach FRIEDEL, CRAFTS.

- 4-Phenylacetophenon*: Diphenyl, Acetylchlorid, AlCl_3 (6).
4-Benzylacetophenon: Acetylchlorid, Ditan, AlCl_3 (16).
4-Phenylpropiofenon: Diphenyl, Propionylchlorid, AlCl_3 (24).
4-Phenylbutyrophenon: Diphenyl, Butyrylchlorid, AlCl_3 (41).
4-Phenylisobutyrophenon: analog (41).
4-Phenylisovalerophenon: Diphenyl, Isovalerylchlorid, AlCl_3 (57).

Nach GRIGNARD:

- Benzhydrilacetone*: Benzalacetone, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (36).¹
Aethyl(β - β -diphenylaethyl)ketone: Aethylstyrylketone, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (51).¹
 *α - α -Di-*o*-tolylacetone*: Milchsäureester, *o*-TolylMgBr, Ä (52).²
 *α - α -Di-*p*-tolylacetone*: analog (52).²
 α -Aethyl- α' -acetyldibenzyl: α - β -Diphenylvaleronitril, CH_3MgJ , Ä (50).
Isopropyl(β - β -diphenylaethyl)ketone: Isopropylstyrylketone, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (61).¹
1.3-Diphenylhexanon-4: α - γ -Diphenylbutyramid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä .³

Weitere Synthesen.

- α - α -Diphenylacetone, 2.4.2'.4'-Tetranitroderivat*: 2.4-Dinitrophenylacetone, 4-Brom-1.3-dinitrobenzol, Na-Aethylat (14).
 α -Acetyldibenzyl, α -Chlorderivat: Phenylacetone, Benzaldehyd, HCl (33).
 α -Methyl- α - α -diphenylacetone: Acetophenon, Zn, HCl. Aus primär entstandenem Acetophenonpinakon durch Umlagerung. Auch aus as. Dimethyl-diphenylglykol mit H_2SO_4 ⁴ (37).

X. Ungesättigte Ketone.

Chalkone:⁵

Durch Kondensation von Aldehyden mit Ketonen oder von 2 Mol Keton.

- Benzalacetophenon(Chalkon)*: Benzaldehyd, Acetophenon + HCl-Eg, H_2SO_4 -Eg, Acetanhydrid, Na-Pyrosulfat, Na-Methylat oder Lauge (75).⁶
Dyppon: Acetophenon kochen oder mit Eg-HCl oder Na-Aethylat (80).
 α -Methylchalkon: Benzaldehyd, Propiophenon, alk. KOH oder Na-Methylat (81).
Phenyl(3-methylstyryl)ketone: *m*-Tolylaldehyd, Acetophenon, NaOH (82).
Phenyl(4-methylstyryl)ketone: analog (82).

¹ Addition in 1.4-Stellung.² Durch Einwirkung von Magnesiumverbindungen auf Milchsäureester entstehen Propylenglykole, die bei der Zersetzung der Mg-Verbindung in Diarylacetone übergehen:STOERMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2288 (1906).³ LÉVY, JULLIEN: Bull. Soc. chim. France (4), **45**, 941 (1930).⁴ MEERWEIN: Liebigs Ann. **396**, 259 (1913).⁵ KOSTANECKI, TAMBOR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1923 (1899).⁶ Oder mit Co, Cu, Fe oder Ni. D. R. P. 554785 (1932).

- p-Tolylstyrylketon*: Benzaldehyd, Methyl-p-tolylketon, NaOH (83).
p.p'-Dimethylchalkon: p-Tolylaldehyd, p-Methylacetophenon, Na-Aethylat (86).
p'-Aethylchalkon: Benzaldehyd, Aethylacetophenon, Na-Methylat oder NaOH, Methanol (87).
p'-Propylchalkon: analog (87).
Cuminalacetophenon: Cuminaldehyd, Acetophenon, Na-Methylat (94).

Nach GRIGNARD.

- Benzalacetophenon*: Zimtsäurenitril, C_6H_5MgBr , Ä. Benzaldehyd, CH_3MgJ , Ä (75).
 α -Methylchalkon: α -Formylpropiofenon, C_6H_5MgBr , Ä (81).

Nach FRIEDEL, CRAFTS.¹

- Benzalacetophenon, 4'-Bromderivat*: Cinnamoylchlorid, Brombenzol, $AlCl_3$ (75).
Dypton: Acetophenon, C_2H_5Br , $AlBr_3$ (80).
2.4.6-Trimethyl- ω -benzalacetophenon: Zimtsäurechlorid, Mesitylen, $AlCl_3$ (93).

Mit Zinkalkylen.

- Dypton*: Acetophenon, $Zn(C_2H_5)_2$ (80).

• Diphenylbutenone:

- Benzylstyrylketon*: Phenylacetone, Benzaldehyd, KOH (79).

Diphenylpentenone:

- β -Phenaethylstyrylketon*: Benzylacetone, Benzaldehyd, NaOH (88).

Verbindungen mit zwei Doppelbindungen.

- Dibenzalacetone*: Benzaldehyd, Aceton, NaOH oder mit Eg-HCl oder Eg- H_2SO_4 . Benzalaldehyd, Benzalacetone, NaOH (102).
Cinnamalacetophenon: Zimtaldehyd, Acetophenon, Na-Aethylat (101).

Verbindungen mit dreifachen Bindungen.

- Phenylbenzoylacetylen*: Phenylacetylen-Na mit Benzoylchlorid oder Benzoesäureester (96).

- Bis-phenylacetylenylketon, Diaethylacetal*: PhenylacetylenylMgJ, Ä, Ortho-ameisensäureester (124).

XI. Verbindungen mit einem Cycloparaffinrest.

Durch Ringschluß.

- 1-Phenyl-2-benzoylcyclopropan, 3-Nitroderivat*: α -Brom- γ -nitro- β -phenylbutyrophenon, K-Acetat. α,γ -Dibrom- γ -nitro- β -phenylbutyrophenon, Zinkstaub (85).

- 1-Phenyl-1-benzoylcyclohexan*: α,α -Diphenyl- β,β -pentamethylenäthylenoxyd, $ZnCl_2$ dest. (96).

Durch Alkylierung.

- 1-Benzyl-1-benzoylcyclopropan*: Benzoylcyclopropan, $NaNH_2$, Benzylchlorid (90).

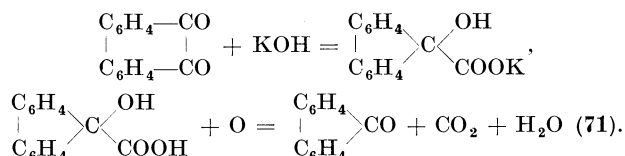
¹ Auch hier wirkt *Sonnenlicht* günstig.

XII. Kondensierte Ringsysteme.

Fluorenone:

Durch Ringverengung.

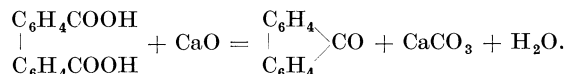
Fluorenon: Phenanthrenchinon mit CaO oder PbO erhitzen. Oder mit KMnO_4 oder NaOH + Luft oxydieren. Die letztere Reaktion ist analog der Benzilumlagerung:



Retenketon: analog (91).

Durch Ringschluß.

Fluorenon: Diphenylcarbonsäure-2, H_2SO_4 . Diphenylcarbonsaures Ca mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ erhitzen oder diphensaures Ca dest.:



2-Aminobenzophenon diazotieren, verkochen. 1(und 3)-Bromderivat: 2,6-Dibrombenzophenon kochen (71).

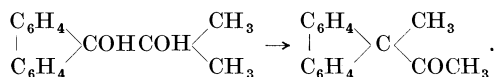
Retenketon: Methylisopropyldiphenylcarbonsäure-2, SO_2 oder mit CaO, Natronkalk, Na-Methylat dest. (91).

3-Methylfluorenol: 2-Amino-4-methylbenzophenon diazotieren, verkochen (74).

Carbonylgruppe in der Seitenkette.

9-Aethyl-9-propionylfluorenol: α,α -Diaethyl- α',α' -diphenyläthylenglykol, H_2SO_4 (95).

9,9-Methylacetylfluorenol: Pinakolinumlagerung:



9,9-Aethylpropionylfluorenol: analog.¹

Pyrenketon:

Pyrensaures Ba mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ destillieren (72).

Anthrone:

Durch Ringschluß mittels Schwefelsäure.

Anthron: Benzylbenzoesäure, H_2SO_4 (73).²

2-Methylanthron-9: 4'-Methylditancarbonsäure-2, H_2SO_4 (78).

2-Aethylanthron-9: analog (78).

2,3-Dimethylanthron-9: analog (78).

2-Propylanthron-9: analog (78).

2-Isopropylanthron-9: analog (78).

¹ MEERWEIN: Liebigs Ann. 396, 206 (1913).

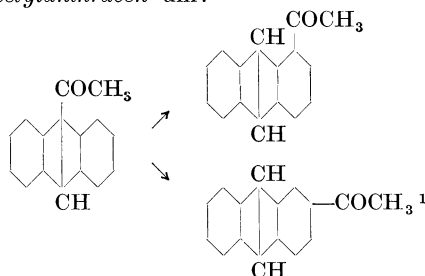
² Luftabschluß!

Weitere Synthesen.

Anthron: ω -Chlor(Brom)toluylsäurechlorid(bromid), Benzol, AlCl_3 , oder Phthalid, Benzol, AlCl_3 . *10.10-Dichlorderivat*: Phenyl- α -tolylketon, Chlor (73).

Methylenanthron: Anthron, Formalin, Piperidin (119).

Acetylanthracene: *ms*-Acetylanthracen lagert sich unter dem Einflusse von AlCl_3 in α - und β -Acetylanthracen um:



Hydrindone usw.

Ringschluß durch Schwefelsäure.

3-Phenylhydrindon-1: Zimtsäure, Benzol, H_2SO_4 . β , β -Diphenylpropionsäure, H_2SO_4 (76).

2-Phenylhydrindon-1: α -Phenylhydrozimtsäure, H_2SO_4 (77).

Ringschluß mit Aluminiumchlorid oder durch Erhitzen.

3-Phenylhydrindon-1: Zimtsäurechlorid, Benzol, AlCl_3 .² *2-Chlorderivat*: α -Chlor-transzimtsäurechlorid, Benzol, AlCl_3 (76).²

2-Phenylhydrindon-1: α -Phenylhydrozimtsäurechlorid, AlCl_3 (77).

2- β -Phenaethylindanon-1: γ -Phenyl- α -benzylbuttersäurechlorid Vak. dest. (92).

Ketoindane:

2-Benzoylindan: Hydrindencarbonsäure-2-chlorid, Benzol, AlCl_3 (84).

Ungesättigte Verbindungen.

3-Oxo-1-phenylinden: β , β -Diphenylhydracrylsäureester, H_2SO_4 (98).

2-Methyl-1-phenylinden-1-on-3: α -Methyl- β -phenylzimtsäure, SOCl_2 . α -Methyl- β , β -diphenylhydracrylsäureester, H_2SO_4 (100).

α -Methyl- β -phenylindon: α -Methyl- β -diphenylmilchsäureester, H_2SO_4 (118).

2-Benzalindanon-1: Hydrindon-1, Benzaldehyd, alk. KOH. α -Benzylzimtsäure, H_2SO_4 (99).

Anhydro-bis-indanon: Indanon, AlCl_3 .³

Tetralinderivate:

2-Benzoyltetralin: Tetralin, Benzoylchlorid, AlCl_3 (89).

XIII. Naphthalinderivate.

Nach FRIEDEL, CRAFTS.

Phenyl- α -naphthylketon: α -Naphthoesäurechlorid, Benzol, AlCl_3 oder Benzoylchlorid, Naphthalin, AlCl_3 (106).⁴

Phenyl- β -naphthylketon: Benzoylchlorid, Naphthalin, AlCl_3 (107).

Benzyl- α -naphthylketon: Phenylacetylchlorid, Naphthalin, AlCl_3 (108).

¹ D. R. P. 492 247 (1933).

³ D. R. P. 529 484 (1931).

² Im Sonnenlicht.

⁴ Im Tageslicht.

o-Tolyl- α -naphthylketon: *o*-Toluylsäurechlorid, Naphthalin, AlCl_3 (109).

m-Tolyl- α -naphthylketon: analog (109).

p-Tolyl- α -naphthylketon: analog (109).

2-Methyl-1-benzoylnaphthalin: 2-Methyl-1-naphthoylechlorid, Benzol, AlCl_3 (115).

Acenaphthylbenzylketon: Acenaphthyl, 4 Mol AlCl_3 , CS_2 , Phenyllessigsäureanhydrid.¹

Mit Zink, Eisen- oder Zinkchlorid.

Phenyl- α -naphthylketon: Benzoylchlorid, Naphthalin mit Zn oder ZnCl_2 (106).

Phenyl- β -naphthylketon: Benzoylchlorid, Naphthalin mit Fe, Zn oder ZnCl_2 (107).

Mit Phosphorpentoxyd.

Phenyl- α -naphthylketon: α -Naphthoesäure, Benzol, P_2O_5 oder Benzoesäure, Naphthalin, P_2O_5 , oder Benzoylchlorid, Naphthalin, P_2O_5 (106).

Phenyl- β -naphthylketon: β -Naphthoesäure, Bzl, P_2O_5 , oder Benzoesäure, Naphthalin, P_2O_5 oder Benzoylchlorid, Naphthalin, P_2O_5 (107).

Nach GRIGNARD.

Phenyl- α -naphthylketon: α -NaphthylMgBr, Ä, Benzoylchlorid oder mit ClCN , $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (106).

Durch Einwirkung von Säuren (Anhydriden) auf Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Al-Hydrosilikaten. *Phenyl- β -naphthylketon*: Naphthalin, Benzoesäure, Tonsil (107).

XIV. Weitere Verbindungen.

1.3-Diphenylcyclohexen-3-on-5: Benzalacetophenon, Acetylaceton oder Benzoylacetone, NaOH (103).

1-Phenyl-2-benzoylcyclopenten-1: α,δ -Dibenzoylbutan mit NaNH_2 oder alk. Na-Aethylat (104).

1-Methyl-1.4-diphenyl-2-ethylonocyclopenten-1: β,η -Dioxo- δ,ε -diphenyloctan, Na-Aethylat (105).

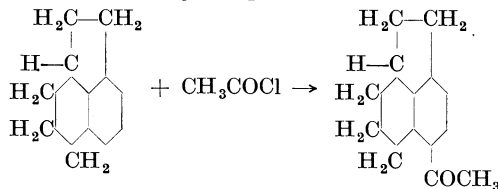
1-Phenyl-3-styrylcyclohexen-6-on-5: Cinnamalacetophenon und Acetessigester oder Acetylaceton, Na-Aethylat oder Lauge (121).

Weitere Synthesen nach FRIEDEL, CRAFTS.

Das früher² als 9-Acetylphenanthren angesehene Keton soll nach neueren Forschungen ein Gemisch von 2- und 3-Acetylphenanthren sein.³

Anthracen liefert je nach den Bedingungen 1-, 2- und 9-Acetylphenanthren.⁴

Im Fluoren tritt der Acetylrest ausschließlich in 2-Stellung (2-Acetylfluoren)⁵ aus Tetraphthen entsteht 5-Acetyltetraphthen.⁶



¹ D. R. P. 646 702 (1937). ² WILLGERODT: Journ. prakt. Chem. (2), 84, 383 (1911).

³ MOSETTIG, VAN DE KAMP: Journ. Amer. chem. Soc. 52, 3704 (1930).

⁴ D. R. P. 492 247 (1933).

⁵ DZIEWOŃSKI, OBTULOWICZ: Bull. Int. Acad. Polon. Sciences, Lettres A 1930, 399. — DZIEWOŃSKI, SCHNAYDER: Bull. Int. Acad. Polon. Sciences, Lettres A 1930, 529.

⁶ BRAUN, KIRSCHBAUM: Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 1680 (1922).

Anhydro-bis-hydrindone:

Anhydro-bis- α -hydrindon: α -Hydrindon mit Cyanessigester, Na-Aethylat oder α -Hydrindon, verd. H_2SO_4 (110).

Anhydro-bis- β -hydrindon: β -Hydrindon mit NaOH oder verd. H_2SO_4 oder mit Cyanessigester und Piperidin (Diaethylamin) (111).

1-Ketooctahydrophenanthren: ar. 4-Tetralinbuttersäurechlorid dest. (117).

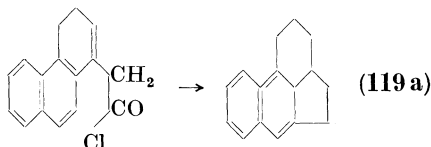
1-Keto-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren: γ' -Naphthyl- α -methylbuttersäure, H_2SO_4 (112).

1-Keto-1.2.3.4-tetrahydro-5.10-aceanthren: β -(1-Acenaphthoyl)propionsäurechlorid, $AlCl_3^1$ (113).

Ketotetrahydrobenzfluoren: Fluorylbuttersäurechlorid, Benzol, $AlCl_3$ (114).

1-Keto-octahydroanthracen: γ -(2-Tetrayl)buttersäure, H_2SO_4 (116).

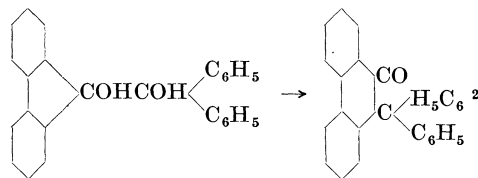
2-Oxotetrahydro-4.5-benzoacenaphthen: Tetrahydrophenanthrylessigsäurechlorid, Bzl, $AlCl_3$



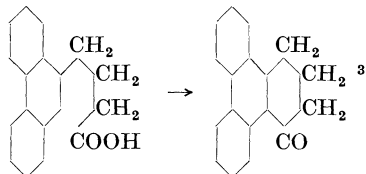
4-Keto-1.2.3.4-tetrahydrofluoranthren: Fluorenylpropionsäurechlorid, $AlCl_3$ (120).

1-Phenyl-3-(3-phenylcyclopentyliden)cyclopentanon-4: 1-Phenylcyclopentanon-3, Na-Aethylat (122).

9.9-Diphenylphenanthron: Pinakolinumlagerung und Ringerweiterung:



4-Keto-1.2.4.4-tetrahydrotriphenylen: 8-9-Phenanthrylbuttersäure, Toluol 100° + P_2O_5 , 130° :



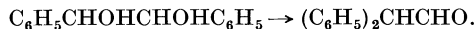
¹ Verdünnungsmittel *Nitrobenzol*.

² MEERWEIN: *Liebigs Ann.* **396**, 207 (1913).

³ BERGMANN, BLUM-BERGMANN: *Journ. Amer. chem. Soc.* **59**, 1441 (1937).

XV. Aldehyde.

Diphenylacetaldehyd durch *Umlagerung* und Wasserabspaltung aus Hydrobenzoin:



Analog aus Methyl- und Aethylhydrobenzoin: α,α -*Diphenylpropionaldehyd* und α,α -*Diphenylbutylaldehyd*.¹

Diphenylbutylacetaldehyd: Butylhydrobenzoin, Oxalsäure erhitzen (46a).

Beschreibung der Synthesen.

1. *Benzophenon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$.

1. Benzol mit Phosgen sätt. i. d. K. + allm. AlCl_3 . Längere Zeit stehen. A: sehr gut.²
2. 25 ccm Bzl, 12,7 g Oxalylchlorid, 50 ccm CS_2 E.K. + 26 g AlCl_3 2 Stn. kochen. A: 16,2 g.³
3. Phenyl-Li, Ä kochen, CO_2 einl. A: 76%.⁴
4. Benzoesaures Ca dest.⁵ Oder Benzoesäure über CaC_2 , 20 mm, dunkle Rotglut.⁶ Über Li_2CO_3 550°.⁷ Benzoesäureanhydrid über CaCO_3 oberh. 550°.⁸
5. 70 g Bzl, 112 g Benzoylchlorid, 300 g SbCl_3 12 Stn. kochen. A: 74%.⁹ Mit FeCl_3 . A: 70%, ZnCl_2 . A: 32%,¹⁰ mit viel Bzl, ZrCl_4 2 Stn. Wb. A: 75%.¹¹
6. 455 g AlCl_3 , 1 l CCl_4 10—15° rühren + 50 ccm Bzl E.K., + 550 ccm Bzl, 550 ccm CCl_4 5—10° in 2 Stn. Bei 10° 3 Stn. rühren, 12 Stn. stehen. A: 89%.¹²
7. 50 ccm Bzl, 35 g Benzoylchlorid, 100 ccm CS_2 (oder 70 ccm Bzl) in 10 Min. + 35 g AlCl_3 . 2—3 Stn. 50°. A: 35 g.¹³
8. Chlorbenzol, Benzonitril, Na.¹⁴
9. 0,1 Mol Benzoylchlorid, 15 ccm Ä rühren Luftabschluß. + rasch 0,1 Mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl}$ (Br, J), Ä. A: J 68,5%, Br 55%, Cl 48%.¹⁵
10. 2,5 Mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä auf Chloreyan, Ä.¹⁶ A: 80%.
11. 12 g Mg, 75 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, 150 ccm Ä allm. auf 106 g Benzaldehyd, 200 ccm Ä 0°. 12 Stn. stehen. 12 Stn. Wb.¹⁷
12. 15 g CHCl_3 , 50 ccm A + 25 g KOH, 100 ccm A auf 11 g as. Diphenylhydrazin, 50 ccm A. 2 Stn. kochen. A: 60%.¹⁸
13. 10 g Benzoesäure, Bzl, P_2O_5 , Sand 18 Stn. 200°. A: 4 g.¹⁹
14. 2-Mol Benzoylchlorid + $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 180° oder + 2 Mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ 240° Rohr.²⁰
15. Benzonitril, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. Mit Säure zers.²¹ A: 79%.²²

¹ TIFFENEAU, DORLENCOURT: Compt. rend. Acad. Sciences 143, 1242 (1906).

² FRIEDEL, CRAFTS, ADOR: Ber. Dtsch. chem. Ges. 10, 1854 (1877).

³ STAUDINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 1596 (1912).

⁴ GILMAN, VAN ESS: Journ. Amer. chem. Soc. 55, 1258 (1933).

⁶ PELIGOT: Liebigs Ann. 12, 41 (1834). ⁵ HAEHN: Arch. Pharmaz. 244, 238 (1906).

⁷ SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences 159, 219 (1914).

⁸ SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences 156, 1733 (1913).

⁹ MENSCHUTKIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 45, 1726 (1913).

¹⁰ GANGLOFF, HENDERSON: Journ. Amer. chem. Soc. 39, 1425 (1917).

¹¹ KRISHNAMURTI: Chem. Ztrbl. 1929 I, 2156.

¹² Org.-Synth. I, 90 (1932). ¹³ GATTERMANN, WIELAND: Praktikum 337 (1936).

¹⁴ MORTON, STEVENS: Journ. Amer. chem. Soc. 53, 2769 (1931).

¹⁵ GILMAN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51, 47 (1932).

¹⁶ GRIGNARD, BELLET, COURTOT: Ann. Chim. (9), 12, 379 (1919).

¹⁷ MARSHALL: Journ. chem. Soc. London 105, 532 (1914).

¹⁸ STAUDINGER, KUPFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 509 (1912).

¹⁹ KOLLARITS, MERZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 6, 538 (1873).

²⁰ OTTO: Ber. Dtsch. chem. Ges. 3, 197 (1870).

²¹ MOUREU, MIGNONAC: Compt. rend. Acad. Sciences 156, 1803 (1913).

²² BARY: Bull. Soc. chim. Belg. 31, 397 (1922).

16. Benzoesäureanhydrid, Acetanhydrid, Benzol, AlCl_3 .¹
 17. 46 g Na, 100 ccm Benzol schütteln + 78,5 g Brombenzol 4 T, CO einl. 8 T, 12 Stn. stehen. A: 2,6 g.²
 18. Phenyl-Cu, Benzoylchlorid.³
4-Fluorderivat: 40 g p-Fluorbenzoylchlorid, 35 g AlCl_3 , 10 ccm CS_2 45°, + 50 g Bzl Wb. bis Ende der HCl-Entw. A: 85%.⁴
2-Chlorderivat: 100 g AlCl_3 , 100 ccm CS_2 , 80 g Bzl + 100 g o-Chlorbenzoylchlorid 12 Stn. stehen, $\frac{1}{2}$ St. Wb. A: 93%.⁵
4,4'-Dichlorderivat: 1. p-ChlorphenylMgBr, Ä Wb. + CO_2 . A: 50%.⁶
 2. 40 g p-Chlorbenzoylchlorid, 32 g Chlorbenzol, 100 g CS_2 , 32 g AlCl_3 2 T Wb. A: im Dunkeln gering, im diff. Licht: 75—80%, im dir. Sonnenlicht 90%.⁷
3-Bromderivat: 74 g m-Brombenzoylchlorid, 60 g Bzl, 50 ccm CS_2 , 75 g AlCl_3 45°. A: fast quant.⁴
4-Jodderivat: 1. 42 g p-Jodbenzoylchlorid, 25 g Bzl, CS_2 , + 30 g AlCl_3 Wb. A: 92%.⁴
 2. 14 g Benzoylchlorid, 40 g Jodbenzol, 13 g AlCl_3 60°. Sonnenlicht. A: mäßig.⁴
4,4'-Dijodderivat: 106 g p-Jodbenzoylchlorid, 80 ccm Jodbenzol, 300 ccm CS_2 , 56 g AlCl_3 4 T 55—60°. Sonnenlicht. A: 18% im Sonnenlicht, sonst 4,5%.⁵

2. Desoxybenzoin



1. Phenyllessigsäure, Bzl, P_2O_5 .⁹
 2. Phenylacetylchlorid (aus 68 g Säure), 400 ccm Bzl 0° auf 75 g AlCl_3 . 1 St. Wb. A: 80%.¹⁰
 3. Benzoesäurephenylimidchlorid auf BenzylMgCl, Ä. Vers. m. 10proz. H_2SO_4 . A: 60%.¹¹
 4. 1 T. benzoesaures, 1 T. phenyllessigsäures Ca dest. A: gering.¹²
 5. 1,3 Mol Benzoesäure, 1 Mol Phenyllessigsäure über MnO 400—450°. A: 0,8 Mol.¹³
Über Fe_2O_3 470—480°.¹⁴
 6. BenzylMgBr, Ä auf üb. Benzaldehyd, Ä.¹⁵ Oder 4 Mol BenzylMgCl, Ä, Benzamid. A: 77%.¹⁶
- Imid*: Benzonitril, BenzylMgCl, Ä.¹⁷

3. 2-Methylbenzophenon $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_5$.

1. 13,3 g Toluol, 10 g Benzoesäure, 13,3 g P_2O_5 10 Stn. 200—220°. A: 4 g.¹⁸
2. Benzoylchlorid, Toluol, AlCl_3 .¹⁹ A: 5—20%.

¹ CRYER: Chem. Abstracts **20**, 408 (1926).
² SCHLUBACH, GOES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 2889 (1922).
³ GILMANN, STRALEY: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **55**, 821 (1936).
⁴ KOOPAL: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **34**, 154 (1915).
⁵ MAYER, FREUND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 2051 (1922).
⁶ BODROUX: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 29 (1904).
⁷ MONTAGNE: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **25**, 384 (1906).
⁸ MONTAGNE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 1486 (1918).
⁹ ZINCKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**, 1771 (1876).
¹⁰ Org.-Synth. **12**, 16 (1932).
¹¹ MARQUIS: Compt. rend. Acad. Sciences **142**, 713 (1906).
¹² RADZISZEWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**, 756 (1875).
¹³ SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 835 (1914).
¹⁴ MAILHE: Bull. Soc. chim. France (4), **15**, 324 (1914).
¹⁵ MARSHALL: Journ. chem. Soc. London **107**, 516 (1915).
¹⁶ JENKINS: Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 704 (1933).
¹⁷ MOUREU, MIGNONAC: Ann. Chim. (9), **14**, 335 (1920).
¹⁸ KOLLARITS, MERZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 538 (1873). — THÖRNER: Liebigs Ann. **189**, 84 (1877).
¹⁹ ELBS: Journ. prakt. Chem. (2), **35**, 466 (1887).

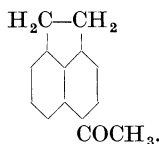
3. 50 g Bzl, 50 g o-Toluylsäurechlorid, 75 ccm CS₂, 50 g AlCl₃. A: 44 g.¹
Imid: C₆H₅MgBr, Ä auf o-Toluylsäurenitril.²

4. *3-Methylbenzophenon* CH₃C₆H₄COC₆H₅.
 m-Toluylsäurechlorid, Bzl, AlCl₃.³
6-Chlorderivat: 32 g p-Chlortoluol, 14 g Benzoylchlorid, 27 g AlCl₃ 0°, dann 75°. A: 83%.⁴

5. *4-Methylbenzophenon* CH₃C₆H₄COC₆H₅.
 1. p-TolylMgJ, Ä auf 2 Mol Benzaldehyd.⁵
 2. 30 g Benzoesäure, 40 g Toluol, 40 g P₂O₅, 40 g Sand Rohr 10 Stn. 200—220°. A: 10 g.⁶
 3. 100 g Benzoylchlorid, 1 kg Toluol, 50 g AlCl₃. A: 92%.⁷ Oder mit FeCl₃.⁸ Oder mit Zn 160—200°. A: gering.⁹
 4. p-Toluylsäurechlorid, Bzl, AlCl₃.³
 5. Benzoesaures, p-toluylsaures Ca dest.¹⁰
Imid: p-Toluylsäurenitril, C₆H₅MgBr, Ä.²

6. *4-Phenylacetophenon* C₆H₅C₆H₄COCH₃.
 245 g Diphenyl, 300 g Acetylchlorid, 400 g CS₂ allm. auf 245 g AlCl₃.¹¹

7. *5-Acetylnaphthen*



10 g Acenaphthen, 7,5 g Acetylchlorid, 800 g CS₂ Wb. 10 g AlCl₃ in $\frac{3}{4}$ Stn. A: 8 g.¹²
5-Chlorderivat: 25 g Acetophenon, 30 g Chloracetylchlorid, 250 ccm CS₂ kochen, + allm. 30 g AlCl₃.¹³

8. *ω-Benzylacetophenon* C₆H₅CH₂CH₂COC₆H₅.
 1. 60 g Acetophenon, Na, Ä + Benzylchlorid, 3 Vol. Ä 24 Stn. stehen. A: 40 g.¹⁴
 2. Vinylphenylketon, Ä + C₆H₅MgBr, Ä.¹⁵
 3. 1,2 Mol Benzoesäure, Hydrozimtsäure über MnO 400—450°. A: 0,7 Mol.¹⁶
 Über Fe₂O₃ 470—480°. ¹⁷
α-Chlorderivat: 88 g Benzaldehyd, 10 g Acetophenon 0° mit HCl sätt., + 20 ccm Eg, + HCl sätt. A: 86%.¹⁸

¹ REDDELIEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 1468 (1915).

² Siehe Note 21 auf S. 845.

³ ADOR, RILLIET: Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 2199 (1879).

⁴ HELLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1500 (1913).

⁵ Siehe Note 15 auf S. 846.

⁶ Siehe Note 18 auf S. 846.

⁷ HANS MEYER: Monatsh. Chem. **28**, 1223 (1907).

⁸ STEELE: Journ. chem. Soc. London **83**, 1477 (1903).

⁹ GRUCAREVIC, MERZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 1243 (1873).

¹⁰ RADZISZEWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**, 810 (1873).

¹¹ ADAM: Ann. Chim. (6), **15**, 255 (1888).

¹² GRAEBE, GUINSBOURG: Liebigs Ann. **327**, 92 (1903).

¹³ MAYER, KAUFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 295 (1920).

¹⁴ HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **149**, 8 (1909).

¹⁵ KOHLER: Amer. chem. Journ. **42**, 391 (1909).

¹⁶ SABATIER, MAILHE: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 832 (1914).

¹⁷ MAILHE: Bull. Soc. chim. France (4), **15**, 325 (1915).

¹⁸ ANSCHÜTZ, MONFORT: Liebigs Ann. **284**, 2 (1894).

9. *Dibenzylketon* $C_6H_5CH_2COCH_2C_6H_5$.

1. 35 g Phenylacetylchlorid + 22,8 g Triäthylamin, Ä. A: 20 g.¹
2. Phenylessigsäures Ba dest. 200 mm. A: 50%.²
3. Phenylessigsäure über ThO_2 400°. A: fast quant.³ Über MnO 400—450°.⁴

10. α -*Phenylpropiophenon* $C_6H_5COCH(CH_3)C_6H_5$.

Desoxybenzoin-Na + CH_3J $\frac{1}{4}$ St. kochen.⁵

11. *o-Tolylbenzylketon* $CH_3C_6H_4COCH_2C_6H_5$.

o-Toluylsäure, Phenylessigsäure über Fe_2O_3 470—480°. Analog *m*-*Tolylbenzylketon*.⁶

12. *p-Tolylbenzylketon* $CH_3C_6H_4COCH_2C_6H_5$.

1. Phenylacetylchlorid (aus 65 g Säure), Toluol, 100 g $AlCl_3$. A: 84%.⁷
2. 6,5 g *p*-Tolunitril, 50 ccm Ä auf 1,9 g Mg, 18 g Benzylchlorid, 50 ccm Ä 4 Stn. Wb.⁸
3. *p*-Toluylsäure, Phenylessigsäure über Fe_2O_3 470—480°. ⁶
4. Toluol, 4 Mol $AlCl_3$, 1 Mol Phenylessigsäureanhydrid.⁹

13. *Phenyl-p-tolubenzylketon* $CH_3C_6H_4CH_2COC_6H_5$.

1. *p*-Tolylacetylchlorid, Bzl, $AlCl_3$.¹⁰
2. *p*-Tolylessigsäures, benzoesaures Ba 60 mm dest.¹¹

14. α,α -*Diphenylacetone* $(C_6H_5)_2CHCOCH_3$.

2.4.2'-*A*'-Tetranitroderivat: 2,2 g 2.4-Dinitrophenylacetone, ber. Menge Na-Aethylat + 2,5 g 4-Brom-1.3-dinitrobenzol, 110 ccm A mehrere Tage stehen.¹²

15. *4-Aethylbenzophenon* $CH_3CH_2C_6H_4COC_6H_5$.

Aethylbenzol, Benzoylchlorid, $AlCl_3$.¹³

16. *4-Benzylacetophenon* $C_6H_5CH_2C_6H_4COCH_3$.

45 g Acetylchlorid allm. auf 120° CS_2 , 100 g $AlCl_3$ 0°. 2 Stn. rühren mit Ditan.¹⁴

17. *Benzoyl-m-Xylol* $(CH_3)_2C_6H_3COC_6H_5$.

1. 112 g *m*-Xylol, 28 g Benzoylchlorid, 53 g frisches $AlCl_3$. A: 80%.¹⁵ Mit $FeCl_3$. A: über 70%.¹⁶
2. C_6H_5MgBr , Ä auf Chloreyan, Ä + 2.4-Dimethylphenylmagnesiumbromid, Ä.^{17, 18} A: 55%.

¹ WEDEKIND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2075 (1901).

² STOBBE, RUSSWURM, SCHULZ: Liebigs Ann. **308**, 175 (1899).

³ SABATIER, MURAT: Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 1953 (1913).

⁴ Siehe Note 16 auf S. 847.

⁵ V. MEYER, OELKERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 1297 (1888).

⁶ Siehe Note 17 auf S. 847. ⁷ WEISS: Monatsh. Chem. **40**, 394 (1919).

⁸ TURNER: Journ. chem. Soc. London **107**, 1462 (1915).

⁹ D. R. P. 646702 (1937).

¹⁰ STRASSMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 1231 (1889).

¹¹ STRZELECKA: Anz. Akad. Krakau **12**, Jan. 1902.

¹² BORSCHKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 1316 (1909).

¹³ SÖLLSCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**, 1682 (1882).

¹⁴ DUVAL: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 789 (1910).

¹⁵ ELBS: Journ. prakt. Chem. (2), **35**, 469 (1887).

¹⁶ MEISSEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2421 (1899).

¹⁷ GRIGNARD, BELLET, COURTOT: Ann. Chim. (9), **12**, 382 (1919).

¹⁸ GRIGNARD, BELLET, COURTOT: Ann. Chim. (9), **12**, 364 (1919).

18. *2.5-Dimethylbenzophenon* $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COC}_6\text{H}_5$.

1. 50 g AlCl_3 allm. auf 30 g p-Xylol, 47 g Benzoylchlorid, 90 g CS_2 . 1 T stehen, 12 Stn. Wb. A: 70%.¹

2. 22 g p-Xylol, 28 g Benzoylchlorid, 20 g SbCl_3 6 Stn. kochen. A: 80%.²

19. *2.4'-Dimethylbenzophenon* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

40 g Toluol, 40 g o-Toluylsäurechlorid, 150 ccm CS_2 , 40 g AlCl_3 2 Tage stehen.³

20. *2.2'-Dimethylbenzophenon* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

3 Mol o-TolylMgBr, Ä auf Chlorcyan, Ä.⁴ A: 73%.

21. *3.4-Dimethylbenzophenon* $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COC}_6\text{H}_5$.

Benzoylchlorid, o-Xylol, AlCl_3 .⁵ A: 80%.

22. *3.4'-Dimethylbenzophenon* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

m-Toluylsäurechlorid, Toluol, CS_2 , AlCl_3 .⁶

23. *4.4'-Dimethylbenzophenon* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

1. 70 ccm Toluol, 50 ccm CS_2 , 50 g AlCl_3 + 12 ccm mit Phosgen bei 0° ges. CS_2 $\frac{1}{2}$ St. Wb; Phosgenzusatz 3—4mal wied. A: 70%.^{5, 7}

2. 3 Mol p-TolylMgBr, Ä auf Chlorcyan, Ä. A: 80%.⁴

24. *4-Phenylpropionphenon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}_3$.

Diphenyl, Propionylchlorid, CS_2 allm. auf AlCl_3 , Wb. A: 80%.⁸

26. *Benzyl- β -phenaethylketon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

Phenylessigsäures + üb. hydrozimtsäures Ca dest.⁹

27. *Benzyl- β -phenaethylketon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

1. Dibenzylketon, CH_3J , Na-Methylat.¹⁰

2. 12 g 1-Methyl-1.3-diphenylcyclopentantrion-2.4.5 + 55 g KOH, 300 g Wasser 24 Stn. kochen. A: 7 g.¹¹

28. *γ -Phenylbutyrophenon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$.

γ -Brom- β -nitroderivat: 3-Nitro-1-phenyl-2-benzoylcyclopropan (Eg + BrH).¹²

29. *β -Phenylbutyrophenon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$.

1. Benzalacetophenon + CH_3MgJ , Ä.¹³

2. Propenylphenylketon + $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹⁴

3. 50 g Crotonsäurechlorid, 50 g Bzl, 150 ccm CS_2 E.K. + Kl. Üb. AlCl_3 Sonnenlicht 0° 15 Min. A: 44 g.¹⁴

γ -Nitroderivat: 104 g Benzalacetophenon, 37 g Nitromethan, 175 g Methanol

¹ ELBS, LARSEN: Journ. prakt. Chem. (2), **35**, 472 (1887).

² COMSTOCK: Amer. chem. Journ. **18**, 552 (1896).

³ SCHARWIN, SCHORIGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 2026 (1903).

⁴ GRIGNARD, BELLET, COURTOT: Ann. Chim. (9), **12**, 380 (1919).

⁵ ELBS: Journ. prakt. Chem. (2), **35**, 466 (1887).

⁶ SCHARWIN, SCHORIGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 2027 (1903).

⁷ LIMPRICHT: Liebigs Ann. **312**, 92 (1900).

⁸ WILLGERODT, SCHOLTZ: Journ. prakt. Chem. (2), **81**, 396 (1910). — CARPENTER, TARNER: Journ. chem. Soc. London **1934**, 871.

⁹ GOLDSCHMIEDT, KNÖPFER: Monatsh. Chem. **19**, 413 (1892).

¹⁰ OPOLSKI: Anz. Akad. Krakau **1900**, 2/IV.

¹¹ CLAISEN, EWAN: Liebigs Ann. **284**, 267 (1894).

¹² KOHLER, ENGELBRECHT: Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 1382 (1919).

¹³ KOHLER: Amer. chem. Journ. **31**, 655 (1904).

¹⁴ KOHLER: Amer. chem. Journ. **42**, 394 (1909).

+ 15 g Na, 120 g Methanol 40°. A: 92%.¹ Oder mit alk. NH₃ oder sek. Aminen und etwas Wasser.²

4-Brom-γ-nitroderivat: 1. 50 g 4-Brom-ω-benzalacetophenon, 150 g A 60° + 15 g Nitromethan, 5 g Na, 75 ccm 95proz. A schütteln. A: 87%.³

2. 2 g 3-Nitro-1-phenyl-2-(4-brombenzoyl)cyclopropan + 5 g Zinkstaub + 80 ccm 80proz. A 1¼ Stn. kochen.³

γ.γ.γ-Trichlorderivat: C₆H₅MgBr, Ä auf (γ.γ.γ-Trichlorpropenyl)phenylketon 20°. A: 93%.⁴

30. α-Benzylpropiophenon C₆H₅COCH(CH₃)CH₂C₆H₅.

1. ω-Benzylacetophenon, Bzl, NaNH₂ kochen + CH₃J.⁵

2. Propiophenon, NaNH₂; + Benzylchlorid.⁶

α-Chlorderivat: Benzaldehyd, Propiophenon 0° + HCl sätt., 2 T 0° stehen.⁷

31. α-Phenylbutyrophenon C₆H₅CH(CH₂CH₃)COC₆H₅.

Desoxybenzoin, C₂H₅Br(J), festes NaOH. A: 91%.⁸

32. o-Tolyl-β-phenaethylketon CH₃C₆H₄COCH₂CH₂C₆H₅.

o-Toluylsäure, Hydrozimtsäure über Fe₂O₃ 470—480°.⁹ Analog *m-* und *p-Tolyl-β-phenaethylketon*.⁹

33. α-Acetyldibenzyl C₆H₅CH₂CH(C₆H₅)COCH₃.

α-Chlorderivat: 3 g (Phenylacetone + Benzaldehyd) 0° mit HCl sätt. 24 Stn. stehen. A: 1,7 g.¹⁰

34. 4-Aethyl-desoxybenzoin CH₃CH₂C₆H₄COCH₂C₆H₅.

Aethylbenzol, Phenylacetylchlorid, AlCl₃.¹¹ Analog 2.4,¹¹ 2.5,¹² 3.4.¹² *Dimethyl-desoxybenzoin*.

35. 4.4'-Dimethyl-desoxybenzoin CH₃C₆H₄COCH₂C₆H₄CH₃.

1. 10 g ω-Chlor-4-methylacetophenon, 200 g Toluol, 20 g AlCl₃ 1½ Stn. kochen.¹³

2. 200 g Toluol kochen + 70 g AlCl₃, + allm. 30 g Chloracetylchlorid. Kochen, Vak.-Dest.¹³

36. Benzhydrylaceton (C₆H₅)₂CHCH₂COCH₃.

240 g Benzalacetone + 72 g Mg, C₆H₅Br, Ä. A: 24%.¹⁴

37. α-Methyl-α.α-diphenylacetone (C₆H₅)₂C(CH₃)COCH₃.

Acetophenon, A + Zn, HCl mehrere Tage Wb.¹⁵

¹ KOHLER: Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 893 (1916).

² WORRALL, BRADWAY: Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 1607 (1936).

³ KOHLER, WILLIAMS: Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 1646 (1919).

⁴ KOHLER: Amer. chem. Journ. **38**, 548 (1907).

⁵ HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **149**, 8 (1909).

⁶ HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 528 (1914).

⁷ KOHLER: Amer. chem. Journ. **31**, 655 (1904).

⁸ V. MEYER, OELKENS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 1299 (1888). — JANSSEN: Liebigs Ann. **250**, 132 (1889).

⁹ MAILHE: Bull. Soc. chim. France (4), **15**, 325 (1914).

¹⁰ GOLDSCHMIEDT, KNÖPFER: Monatsh. Chem. **18**, 442 (1897).

¹¹ SÖLLSCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**, 1681 (1882).

¹² WEGE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 3540 (1891).

¹³ COLLET: Bull. Soc. chim. France (3), **17**, 508 (1897).

¹⁴ KOHLER: Amer. chem. Journ. **38**, 530 (1907).

¹⁵ THÖRNER, ZINCKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 1989 (1878).

- 38.** *4-Propylbenzophenon* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_5$.
Propylbenzol, Benzoylchlorid, AlCl_3^1 Analog *4-Isopropylbenzophenon*: A: 30%.^{1,2}
- 39.** *2.4.5-Trimethylbenzophenon* $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COC}_6\text{H}_5$.
Pseudocumol, Benzoylchlorid, CS_2 oder Ligroin + AlCl_3 . A: 70%.^{2,3} Analog *2.4.6-Trimethylbenzophenon*. A: 80%.^{3,4}
- 40.** *2.4.2'-Trimethylbenzophenon* $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.
20 g o-Toluylsäurechlorid, 30 g m-Xylol, 300 g CS_2 + 50 g AlCl_3 7 Stn. Wb. A: 60%.⁵ Analog *2.4.3'-Trimethylbenzophenon*.⁵
- 41.** *4-Phenylbutyrophenon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
Diphenyl, Butyrylchlorid, CS_2 , AlCl_3 Wb.⁶ Analog *4-Phenylisobutyrophenon*. A: 80%.⁶
- 42.** *α . α' -Dibenzylaceton* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.
1. Hydrozimtsaures Ca im CO_2 -Strom dest.⁷
2. Hydrozimtsäure über ThO_2 400—430°,^{8,9} über MnO 400°,⁹ über Fe_2O_3 430—490°.¹⁰
4.4'-Dinitroderivat: Na-Acetondicarbonsäureester, p-Nitrobenzylchlorid 3 Stn. kochen.¹¹
- 43.** *α -Aethyl- α . α' -diphenylaceton* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.
Dibenzylketon, wenig A, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ + alk. Na-Aethylat 1 St. stehen.¹²
- 44.** *β -Phenylvalerophenon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$.
Benzalacetophenon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹³
 γ -Nitroderivat: Benzalacetophenon, Nitroaethan-Na, A.¹⁴
- 45.** *α -Benzylbutyrophenon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COC}_6\text{H}_5$.
Propylphenylketon, NaNH_2 + Benzylchlorid, Ä.¹⁵
- 46.** *β -Phenylisovalerophenon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$.
 δ -Oxo- β -methyl- δ -phenyl- β -butylen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹⁶
- 46a.** *Diphenylbutylacetaldehyd*.
40 g Butylhydrobenzoin, 200 g Oxalsäure (2aq) 6—7 Stn. stark erhitzen.¹⁷
- 47.** *α -Benzylisobutyrophenon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COC}_6\text{H}_5$.
1. α -Benzylpropiophenon, NaNH_2 , CH_3J , Toluol kochen.¹⁸
2. Isobutyrophenon-Na, Benzylchlorid.¹⁸

¹ SMITH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 4032 (1891).

² KLAGES, ALLENDORFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 1000 (1898).

³ ELBS: Journ. prakt. Chem. (2), **35**, 486 (1887).

⁴ MONTAGNE: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **27**, 355 (1908).

⁵ SMITH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 4050 (1891). — SEER: Monatsh. Chem. **32**, 156 (1911). ⁶ WILLGERODT, SCHOLTZ: Journ. prakt. Chem. (2), **81**, 398 (1910).

⁷ MANCHOT, KRISCHE: Liebigs Ann. **337**, 188 (1904).

⁸ SENDERENS: Bull. Soc. chim. France (4), **9**, 952 (1911).

⁹ SABATIER, MURAT: Ann. Chim. (9), **4**, 295 (1915).

¹⁰ MAILHE: Bull. Soc. chim. France (4), **15**, 325 (1914).

¹¹ FICHTER, WORTSMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1993 (1904).

¹² FRANCIS: Journ. chem. Soc. London **75**, 868 (1899).

¹³ KOHLER: Amer. chem. Journ. **38**, 548 (1907).

¹⁴ KOHLER: Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 897 (1916).

¹⁵ HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 829 (1914).

¹⁶ KOHLER: Amer. chem. Journ. **42**, 399 (1909).

¹⁷ BILLARD: Bull. Soc. chim. France (4), **29**, 444 (1921).

¹⁸ HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **149**, 8 (1909).

48. *Di-p-tolubenzylketon* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.
p-Tolylessigsäures Ba dest. A: gering.¹
49. α -*Phenylvalerophenon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{COC}_6\text{H}_5$.
Na-Desoxybenzoin, Propylbromid.² Analog α -*Phenylisovalerophenon*.²
50. *2.4.6-Trimethyl-desoxybenzoin* $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.
8 g Mesitylen, 12 g Phenylacetylchlorid, 40 g Petroläther + 15 g AlCl_3 $1/2$ St.
Wb.¹ Analog *Triäthylverbindung*.³
51. *Aethyl(- β - β -diphenyläthyl)keton* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$.
100 g Aethylstyrylketon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: 40%.⁴
52. α - α -*Di-o-tolylaceton* $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CHCOCH}_3$.
Milchsäureester auf o-TolylMgBr, Ä.³ Analog α - α -*Di-p-tolylaceton*.⁵
53. *2-Benzoylcymol* $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{COC}_6\text{H}_5$.
1. 110 g Cymol, 100 g Benzoesäure, 118 g P_2O_5 dest. A: 25 g.⁶
2. Cymol, Benzoylchlorid + etwas Zn mehrere Stunden kochen. A: mäßig.⁷
3. Cymol, Benzoylchlorid, CS_2 , AlCl_3 . A: 60%.⁸
54. *2.3.4.6-Tetramethylbenzophenon* $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2\text{COC}_6\text{H}_5$.
Isodurool, Benzoylchlorid, AlCl_3 .⁹
55. *2.4.2'.4'-Tetramethylbenzophenon* $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$.
1. m-Xylol, CCl_4 , AlCl_3 .¹⁰
2. 2.4-Dimethylbenzoesäures Ca dest.¹¹
3. 14,25 ccm COCl_2 auf 50 g m-Xylol, 120 ccm CS_2 , 65 g AlCl_3 0°. 48 Stn. stehen.
A: 70%.¹²
56. *2.5.2'.5'-Tetramethylbenzophenon* $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$.
13 ccm CS_2 0° mit COCl_2 sätt. + 72 ccm p-Xylol, 50 ccm CS_2 , 52 g AlCl_3 $1/2$ St.
Wb. COCl_2 -Zusatz 3—4mal wiederholen. A: 60%.¹³
57. *4-Phenylisovalerophenon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
Isovalerylchlorid, Diphenyl, CS_2 , AlCl_3 . A: 80%.¹⁴
58. β -*Methyl- β -phenylvalerophenon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$.
20 g Dypnon, Ä, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä 1 St. kochen. A: 10 g.⁴
59. α -*Phenylisocaprophenon* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COC}_6\text{H}_5$.
Desoxybenzoin, Isobutylbromid, alk. Na-Aethylat. A: fast quant.¹⁵

¹ ERRERA: Gazz. chim. Ital. **21 I**, 102 (1891).

² BISCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 346 (1889).

³ KLAGES, LICKROTH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1564 (1899).

⁴ KOHLER: Amer. chem. Journ. **38**, 533 (1907).

⁵ STOERMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2304 (1906).

⁶ KOLLARITS, MERZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 546 (1873).

⁷ GRUCAREVIC, MERZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 1244 (1873).

⁸ ELBS: Journ. prakt. Chem. (2), **35**, 494 (1887).

⁹ ESSNER, GOSSIN: Bull. Soc. chim. France (2), **42**, 171 (1884).

¹⁰ BÖESEKEN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **24**, 4 (1905).

¹¹ BÖESEKEN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **26**, 286 (1907).

¹² MILLS, NODDER: Journ. chem. Soc. London **119**, 2098 (1921).

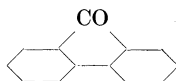
¹³ ELBS: Journ. prakt. Chem. (2), **35**, 481 (1887).

¹⁴ WILLGERODT, SCHOLTZ: Journ. prakt. Chem. (2), **81**, 401 (1910).

¹⁵ V. MEYER, OELKERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 1299 (1888).

60. α -Aethyl- α' -acetyldibenzyl $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COCH}_3$.
 α . β -Diphenylvaleronitril, CH_3MgJ , Ä.¹
61. Isopropyl(- β . β -diphenylaethyl)keton $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$.
 32 g Isopropylstyrylketon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: 37,5 g.²
62. β -Phenylisocaprophenon $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$.
 γ -Nitroderivat: Benzalacetophenon, 2 Mol Nitropropan, Methanol + 5 Tr. Na-Methylat mehrere Wochen stehen. A: 92%.³
63. α -Methyl- β -phenylvalerophenon $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COC}_6\text{H}_5$.
 α -Propylidenpropiophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä oder α -Benzalpropiophenon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.⁴
64. ω -Methyl- ω -aethyl- ω -benzylacetophenon $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COC}_6\text{H}_5$.
 ω -Methyl- ω -aethylacetophenon, NaNH_2 , Benzylchlorid, 5 Vol. Bzl 5 Stn. kochen. A: 70%.⁵
65. α . α -Dimethyl- β -o-tolylpropiophenon $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COC}_6\text{H}_5$.
 Isobutyrophenon, NaNH_2 , o-Xylylbromid, Ä kochen. A: 90%.⁶ Analog m-Verbindung. A: 75% (in Bzl). p-Verbindung A: 80%.⁶
66. 2.4.6.3'.5'-Pentamethylbenzophenon $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$.
 6,5 g Mesitylsäurechlorid, 8 g Mesitylen, 35 ccm CS_2 , 7 g AlCl_3 2 $\frac{1}{2}$ Stn. stehen, 1 $\frac{1}{2}$ Stn. kochen. A: 7,6 g.⁷
- 66 a. 2.3.4.5.6-Pentamethylbenzophenon $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{COC}_6\text{H}_5$.
 PentamethylphenylMgBr, Ä, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$. A: 35%.⁸
67. 4-Methyl-2-phenylcaprophenon $\text{C}_6\text{H}_5[\text{CH}_2]_5\text{COC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.
 ϵ -Phenylcapronsäurechlorid, Toluol, AlCl_3 . A: 80%.⁹
68. Diphenyl-1.1-hexanon-2.
 45 g Butylhydrobenzoin, 200 ccm H_2SO_4 0° 1 St. stehen. A: 13 g.¹⁰
69. 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethylbenzophenon $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$.
 25 g Pseudocumol + COCl_2 bei 0°. 1 $\frac{1}{2}$ fach d. ber. Menge einl., + 25 g AlCl_3 5 Stn. schütteln, kühlen.¹¹
70. Cymophenon $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{COC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
 Cymylglyoxyssäure dest.¹²

71. Fluorenon



1. Phenanthrenchinon, 15 T. CuO dest.¹³ Oder über erhitztes PbO . A: gut.¹⁴

¹ KOHLER: Amer. chem. Journ. **35**, 399 (1906).

² KOHLER: Amer. chem. Journ. **38**, 535 (1907).

³ KOHLER: Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 899 (1916).

⁴ REYNOLDS: Amer. chem. Journ. **44**, 318 (1910).

⁵ DUMESNIL: Compt. rend. Acad. Sciences **153**, 111 (1911).

⁶ HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **153**, 22 (1911).

⁷ WEILER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1910 (1899).

⁸ CLÉMENT: Compt. rend. Acad. Sciences **202**, 425 (1936).

⁹ BRAUN, DEUTSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 2183 (1912).

¹⁰ BILLARD: Bull. Soc. chim. France (4), **29**, 429 (1921).

¹¹ WENZEL: Monatsh. Chem. **35**, 988 (1913).

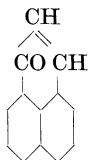
¹² BOUVEAULT: Bull. Soc. chim. France (3), **17**, 942 (1897).

¹³ ANSCHÜTZ, SCHULTZ: Liebigs Ann. **196**, 44 (1879).

¹⁴ WITTENBERG, V. MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**, 502 (1883).

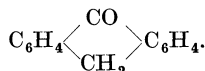
2. 4 g Phenanthrenchinon, sehr verd. NaOH kochen, + wenig KMnO_4 Wb. A: 58%. Oder 4 T mit NaOH an der Luft kochen. A: 0,85 g.¹
3. Diphenylcarbonsäure-2 in H_2SO_4 lösen.²
4. Diphenysaures Ca dest.³ oder diphenylcarbonsaures Ca mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ erhitzen.⁴
5. 2-Aminobenzophenon diaz., mit Wasser verkochen.⁵
- 1-(und 3-)Bromderivat: 2,6-Dibrombenzophenon 2—3 T kochen.⁶

72. Pyrenketon



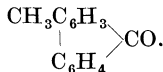
Pyrensaures Ba + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dest.⁷

73. Anthron



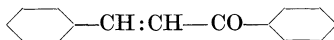
1. 10 g o-Benzylbenzoesäure, 200 g H_2SO_4 1 St. 90° Luftabschluß.⁸
2. 20 g ω -Brom-o-toluylsäurebromid, 5,6 g Bzl, 25 g AlCl_3 , 200 ccm CS_2 E. K. 1 T rühren. A: 8 g.⁹
- 10.10-Dichlorderivat: Chlor in 30 g Phenyl-o-tolyketon 110—120° 8 Stn. leiten.¹⁰
3. Phthalid, Benzol, AlCl_3 .¹¹ Oder mit Chlortoluylsäurechlorid.¹²

74. 3-Methylfluorenon



5 g 2'-Amino-4-methylbenzophenon, 1,8 g NaNO_2 , 25 ccm 10proz. H_2SO_4 diazotieren, Wb. A: 4 g.¹³

75. Chalkon



1. Benzaldehyd, 200 g Acetophenon E. K. mit HCl sätt., mehrere Tage stehen, mehrere Stunden Wb. A: 130 g.¹⁴ Oder mit Acetanhydrid 160°.¹⁴ Oder mit $\text{Eg-H}_2\text{SO}_4$.¹² Oder mit Na-Pyrosulfat 6 Stn. Wb. A: 30%.¹⁵
2. 10,5 g Benzaldehyd, 12 g Acetophenon, 3 ccm 20proz. Na-Methylat, Methanol mehrere Tage unter 0°. A: 90%.¹⁶

¹ ANSCHÜTZ, JAPP: Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 211 (1878).

² WEGER, DÖRING: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 881 (1903).

³ KERP: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 228 (1896).

⁴ FITTIG, OSTERMAYER: Liebigs Ann. **166**, 376 (1873).

⁵ STAEDEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 3363 (1894).

⁶ MONTAGNE, VAN CHARANTE: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **32**, 166 (1913).

⁷ BAMBERGER, PHILIP: Liebigs Ann. **240**, 178 (1887).

⁸ FISCHER, SCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 2789 (1894).

⁹ MAYER, FISCHBACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 1252 (1925).

¹⁰ THÖRNER, ZINCKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 1479 (1877).

¹¹ STEYERMARK, GARDNER: Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 4884 (1930).

¹² SCHULTZE: Diss. Bonn (1898).

¹³ ULLMANN, MALLET: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 1694 (1898).

¹⁴ CLAISEN, CLAPARÈDE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 2463 (1881).

¹⁵ ODELL, HINES: Journ. Amer. chem. Soc. **35**, 83 (1913).

¹⁶ WIELAND: Liebigs Ann. **328**, 221 (1903).

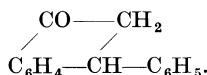
3. 520 g Acetophenon auf 218 g NaOH, 1960 ccm Wasser, 1 kg 95proz. A. 0°, 460 g Benzaldehyd einrühren. 3 Stn. rühren 15—30° 10 Stn. 0°. A: 97%.¹

4. Zimtsäurenitril, C₆H₅MgBr, Ä. A: über 50%.²

5. 12 g Mg, 72 g CH₃J, 200 ccm Ä 0° + 52 g Benzaldehyd, 50 ccm Ä 12 Stn. stehen, + 52 g Benzaldehyd, 50 ccm Ä 12 Stn. Wb. A: 30 g.³

4'-Bromderivat: Cinnamoylchlorid auf Brombenzol, CS₂, AlCl₃ 0°. A: 25%.⁴

76. 3-Phenylhydrindon-1



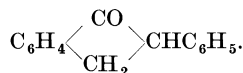
1. 25 g Zimtsäure, 50 g Bzl, 125 g H₂SO₄ 50° 1—2 Stn. A: 4 g.⁵

2. 20 g β.β-Diphenylpropionsäure, 50 g Bzl, 0° + 5 g AlCl₃. A: 13 g.⁶ Mit H₂SO₄ A: gering.⁶

3. Zimtsäurechlorid, üb. Bzl, CS₂ + etwas über 1 Mol AlCl₃, Sonnenlicht.⁴

2-Chlorderivat: 5 g α-Chlortranszimtsäurechlorid, 36 ccm Bzl, 3,3 g AlCl₃ Sonnenlicht oder 3 Stn. Wb.⁷ A: 80%.

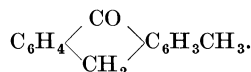
77. 2-Phenylhydrindon-1



1. 10 g α-Phenylhydrozimtsäurechlorid, 25 g CS₂ kühlen, + 2,5 g AlCl₃ 10 Stn. stehen.⁶

2. 10 g α-Phenylhydrozimtsäure auf 80 g H₂SO₄ 140°. A: 30%.⁸

78. 2-Methylanthron-9



4'-Methyldiphenylmethancarbonsäure-2, H₂SO₄, 12 Stn. stehen.⁹ Analog 2-Aethylanthron. A: gut.¹⁰ 2.3-Dimethylanthron,¹¹ 2-Propylanthron,¹⁰ 2-Isopropylanthron.¹⁰

79. Benzylstyrylketon C₆H₅CH:CHCOCH₂C₆H₅.

21,5 g (Phenylaceton + Benzaldehyd), 800 ccm Wasser, 10 ccm 8proz. KOH 1 T 30°, + 10 ccm KOH, 3 g Benzaldehyd mehrere Tage stehen.¹²

80. Dympnon C₆H₅C(CH₃):CHCOC₆H₅.

1. Jn 500 g Acetophenon, 70 g HCl einleiten, 36 Stn. stehen, + 50 g Eg, Vak. dest.¹³ Oder 100 g Acetophenon, 100 g Eg kühlen, + HCl sätt., 24 Stn. stehen, 2 Stn. unter Evak. Wb. A: 62 g.¹⁴

¹ Org.-Synth. I, 71 (1932).

² KOHLER: Amer. chem. Journ. **35**, 403 (1906).

³ MARSHALL: Journ. chem. Soc. London **107**, 511 (1915).

⁴ KOHLER, HERITAGE, BURNLEY: Amer. chem. Journ. **44**, 64 (1910).

⁵ LIEBERMANN, HARTMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 2124 (1892).

⁶ AUWERS, AUFFENBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 108 (1919).

⁷ AUWERS, KÜGEL: Journ. prakt. Chem. (2), **143**, 166 (1935).

⁸ MILLER, ROHDE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 2096 (1892).

⁹ LIMPRICHT: Liebigs Ann. **314**, 241 (1900).

¹⁰ SCHOLL, POTSCHWAUSCHEG, LENKO: Monatsh. Chem. **32**, 693 (1911).

¹¹ LIMPRICHT, MARTENS: Liebigs Ann. **312**, 103 (1900).

¹² GOLDSCHMIEDT, KNÖPFER: Monatsh. Chem. **18**, 438 (1897).

¹³ HENRICH, WIRTH: Monatsh. Chem. **25**, 431 (1904).

¹⁴ KOHLER: Amer. chem. Journ. **31**, 658 (1904).

2. Acetophenon, Na-Aethylat,¹ oder Acetophenon längere Zeit kochen.²
3. Acetophenon, C₂H₅Br + 1/4 Mol AlBr₃.³
4. 150 g Acetophenon, 19 g Zn (C₂H₅)₂ 2 T stehen.⁴

81. *α-Methylchalkon* C₆H₅CH:C(CH₃)COC₆H₅.

1. 6,3 g Propiophenon, 5 g Benzaldehyd + 15 ccm 20proz. alk. KOH oder Na-Methylat 7 T stehen.⁵
2. C₆H₅MgBr, Ä auf *α*-Formylpropiophenon. Vak. dest.⁶

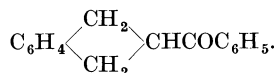
82. *Phenyl(3-methylstyryl)keton* CH₃C₆H₄CH:CHCOC₆H₅.

- 10 g Acetophenon, 10 g m-Toluylaldehyd, 80 g A + 8 g 10proz. NaOH 1 T stehen. Analog *Phenyl(4-methylstyryl)keton*.⁷

83. *p-Tolylstyrylketon* C₆H₅CH:CHCOC₆H₄CH₃.

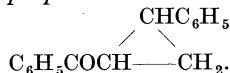
- 10,6 g Benzaldehyd, 13,4 g Methyl-p-tolylketon, 100 g A + 10 g 10proz. NaOH stehen.⁸

84. *2-Benzoylindan*



- 25 g Hydrindencarbonsäure-2-chlorid, 100 g Bzl + allm. 30 g AlCl₃ 3 Stn. Wb.⁹

85. *1-Phenyl-2-benzoylcyclopropan*



- 3-Nitroderivat*: 1. 15 g *α*-Brom-*γ*-nitro-*β*-phenylbutyrophenon, 100 ccm A, 15 g K-Acetat 1 St. stehen 1 St. Wb. A: 75%.¹⁰
2. *α,γ*-Dibrom-*γ*-nitro-*β*-phenylbutyrophenon, Zinkstaub. A: gering.¹¹

86. *p,p'*-*Dimethylchalkon* CH₃C₆H₄CH:CHCOC₆H₄CH₃.

- 8 g p-Methylacetophenon, 7,2 g p-Tolylaldehyd + 0,2 g Na, wenig A 1/4 St. stehen. A: 82%.¹²

87. *p'-Aethylchalkon* C₆H₅CH:CHCOC₆H₄C₂H₅.

- 15 g p-Aethylacetophenon, 10,8 g Benzaldehyd + 0,6 g Na, 20 ccm Methanol 0° 8 T stehen. A: 60%.¹² Analog *p'-Propylchalkon*. A: 63%.¹²

88. *β-Phenaethylstyrylketon* C₆H₅CH:CHCOCH₂CH₂C₆H₅.

- 17 g Benzylacetone, 12 g Benzaldehyd, 50 g 10proz. NaOH, 350 g A, 500 g Wasser 3 T schütteln. A: 20 g.¹³

¹ ELKMAN: Chem. Weekbl. 1, 349 (1904).

² ENGLER, DENGLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 26, 1444 (1893).

³ KONOWALOW, FINOGEJEV: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 34, 945 (1903).

⁴ DELACRE: Bull. Acad. Roy. Belg. (3), 20, 466 (1934).

⁵ ABELL: Journ. chem. Soc. London 79, 929 (1901).

⁶ REYNOLDS: Amer. chem. Journ. 44, 316 (1910).

⁷ HANZLIK, BIANCHI: Ber. Dtsch. chem. Ges. 32, 2285 (1899). — GIUA: Gazz. chim. Ital. 46 I, 293 (1916). ⁸ SORGE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 35, 1070 (1902).

⁹ PERKIN, RÉVAY: Journ. chem. Soc. London 65, 245 (1804).

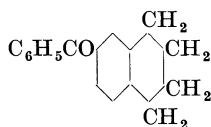
¹⁰ KOHLER, ENGELBRECHT: Journ. Amer. chem. Soc. 41, 1381 (1919).

¹¹ KOHLER: Journ. Amer. chem. Soc. 38, 897 (1916).

¹² WEYGAND, MATTHES: Liebigs Ann. 449, 60 (1926). — WEYGAND, MENSENDORF: Ber. Dtsch. chem. Ges. 68, 1825 (1935).

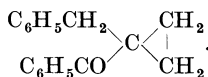
¹³ HARRIES, GOLLNITZ: Liebigs Ann. 330, 233 (1904).

89. 2-Benzoyltetralin



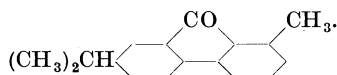
20 g Tetralin, 20 g Benzoylchlorid, 50 g CS₂ allm. auf 26 g AlCl₃, 1 kg CS₂.¹

90. 1-Benzyl-1-benzoylcyclopropan



Benzoylcyclopropan, Bzl, NaNH₂ kochen, + Benzylchlorid.²

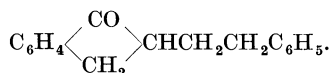
91. Retenketon



1. Methylisopropylidiphenylcarbonsäure-2 + SOCl₂ stehen, oder mit CaO, Natronkalk, Na-Methylat dest.³

2. Retenchinon, KOH, KMnO₄ oder mit PbO dest.⁴

92. 2-β-Phenaethylindanon-1



γ-Phenyl-α-benzylbuttersäurechlorid Vak. dest. A: 60%.⁵

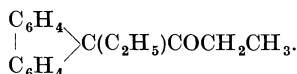
93. 2.4.6-Trimethyl-ω-benzalacetophenon C₆H₅CH:CHCOC₆H₂(CH₃)₃.

96 g Mesitylen, 160 g Zimtsäurechlorid, 500 g CS₂ + allm. 100 g AlCl₃, kühlen. 3 St. Sonnenlicht. A: sehr gut.⁶

94. Cuminalacetophenon (CH₃)₂CHC₆H₄CH:CHCOC₆H₅.

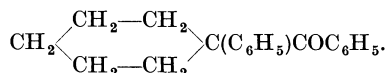
12 g Acetophenon, 14,8 g Cuminaldehyd, 10 g Methanol, 5 g 20proz. Na-Methylat, 12 St. stehen.⁷

95. 9-Aethyl-9-propionylfluoren



α.α-Diaethyl-α'.α'-diphenylenaethylenglykol, 10 T. H₂SO₄ i. d. K.⁸

96. 1-Phenyl-1-benzoylcyclohexan



α.α-Diphenyl-β.β-pentamethylenaethylenoxyd, ZnCl₂ dest.⁹

¹ SCHARWIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2513 (1902).

² HALLER, BENOIST: Compt. rend. Acad. Sciences **154**, 1570 (1912).

³ LUX: Monatsh. Chem. **29**, 773 (1908).

⁴ BAMBERGER, HOOKER: Liebigs Ann. **229**, 132 (1885).

⁵ RUPE: Liebigs Ann. **395**, 117 (1913).

⁶ KOHLER: Amer. chem. Journ. **38**, 553 (1907).

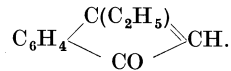
⁷ BODFORSS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 144 (1919).

⁸ MEERWEIN: Liebigs Ann. **396**, 244 (1913).

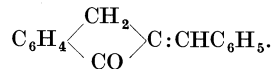
⁹ MEERWEIN: Liebigs Ann. **419**, 170 (1919).

97. *Phenylbenzoylacetylen* $C_6H_5C:CCOC_6H_5$.

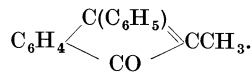
1. Benzoylbromid, 20 g Phenylacetylen-Na, Ä -20° . A: 18 g.¹
2. Benzoessäureester, Phenylacetylen-Na $\frac{1}{2}$ St. stehen.²

98. *3-Oxo-1-phenylinden*

- β . β -Diphenylhydracrylsäureester, H_2SO_4 stehen. A: gering.³

99. *2-Benzalindanon-1*

1. Hydrindon-1, Benzaldehyd + wenig alk. KOH kurz stehen.⁴
2. α -Benzylzimsäure, 15 T. H_2SO_4 kurz i. d. K., oder mit 5 T. H_2SO_4 einige Minuten 60° .⁵

100. *2-Methyl-1-phenylinden-1-on-3*

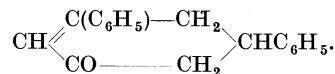
1. 3 g α -Methyl- β -phenylzimsäure, 15 g $SOCl_2$ kochen.⁶
2. α -Methyl- β -diphenylhydracrylsäureester, H_2SO_4 stehen.⁷

101. *Cinnamalacetophenon* $C_6H_5CH:CHCH:CHCOC_6H_5$.

- 2 g Zimtaldehyd, 2 g Acetophenon, A + einige Tropfen alk. Na-Aethylat, bis beim Schütteln bleib. Färbung. Mehrere Stunden stehen.⁸

102. *Dibenzalacetone* $C_6H_5CH:CHCOCH:CHC_6H_5$.

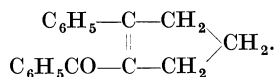
1. 2 Mol Benzaldehyd, Aceton E. K. + HCl sätt.⁹ Oder mit H_2SO_4 -Eg 8 Stn. 0° . A: sehr gut.¹⁰
2. 7 g Benzalacetone, 5 g Benzaldehyd, 150 g A, 200 g Wasser + 20 g 10proz. NaOH 2 T stehen. A: fast quant.^{10, 11}
3. 200 g Benzaldehyd, 52 g Aceton, 2 l 96proz. A, 800 ccm Wasser, 360 ccm 10proz. NaOH. A: 80%.¹²

103. *1.3-Diphenylcyclohexen-3-on-5*

- 4,1 g Benzalacetophenon + 4 g Acetylacetone, oder 3,6 g Benzoylacetone, 30 g A + 8 g 20proz. NaOH 3 Stn. Wb.¹³

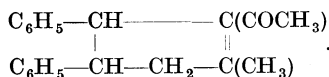
¹ ANDRÉ: Compt. rend. Acad. Sciences **151**, 76 (1910).
² MOUREU, DELANGE: Compt. rend. Acad. Sciences **134**, 46 (1902).
³ DE FAZI: Gazz. chim. Ital. **49 II**, 259 (1919).
⁴ KIPPING: Journ. chem. Soc. London **65**, 498 (1894).
⁵ SCHMID: Journ. prakt. Chem. (2), **62**, 546 (1900).
⁶ RUPE, STEIGER, FIEDLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 67 (1914).
⁷ DE FAZI: Gazz. chim. Ital. **46 I**, 257 (1916).
⁸ HINRICHSSEN, LOHSE: Liebigs Ann. **336**, 341 (1904).
⁹ CLAISEN, CLAPARÈDE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 350 (1881).
¹⁰ CLAISEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 2460 (1881).
¹¹ CLAISEN, PONDER: Liebigs Ann. **223**, 141 (1884).
¹² STRAUS, CASPARI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 2698 (1907).
¹³ SCHOLTZ: Arch. Pharmaz. **254**, 565 (1916).

104. 1-Phenyl-2-benzoylcyclopenten-1



α, δ -Dibenzoylbutan, Bzl + NaNH_2 oder alk. Na-Aethylat kochen.¹

105. 1-Methyl-3.4-diphenyl-2-ethylencyclopenten-1



2 g β, η -Dioxo- δ, ε -diphenyloctan, 800 ccm A 0° + 3 g Na-Aethylat 24 Stn. schütteln. A: 80%.²

106. Phenyl- α -naphthylketon $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_{10}\text{H}_7$.

1. 49 g α -Naphthoesäurechlorid, 36 g Bzl, 150 g CS_2 + allm. 36 g AlCl_3 Wb. A: 42 g.³
2. α -Naphthoesäure, Bzl, P_2O_5 12 Stn. 200—220° oder Benzoesäure, Naphthalin, P_2O_5 12 Stn. 200—220°.⁴
3. α -NaphthylMgBr, Ä + Benzoylchlorid, Ä Wb.⁵
4. Benzoylchlorid, Naphthalin Zn 180° 40 Min. A: 35%.⁶ Oder + ZnCl_2 125°.^{7, 8}
5. 100 g Benzoylchlorid, Naphthalin, 100 g AlCl_3 , 200 g CS_2 Tageslicht. A: 78%.^{7, 9}
6. Chlore cyan, Ä + $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä + α -NaphthylMgBr, Ä.¹⁰
7. 14 g Benzoylchlorid, 25,6 g Naphthalin, 0,4 g P_2O_5 2 Stn. 180—200°. A: 75%.¹¹

107. Phenyl- β -naphthylketon $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_{10}\text{H}_7$.

1. 20 g β -Naphthoesäure, üb. Bzl, 25 g P_2O_5 mehrere Stunden 200—220°. A: 10 g.⁴ Oder Benzoesäure, Naphthalin P_2O_5 12 Stn. 200—220°.⁴
2. Benzoylchlorid, üb. Naphthalin, Zn (oder Fe) 40 Min. 180°. A: 35%. Oder mit ZnCl_2 125°.^{6, 7}
3. 100 g Benzoylchlorid, 90 g Naphthalin, 200 g CS_2 , 100 g AlCl_3 kochen.^{8, 9}
4. 14 g Benzoylchlorid, 25,6 g Naphthalin, 0,4 g P_2O_5 180—200° 2 Stn. A: 18%.¹¹
5. Naphthalin, Benzoesäure, Toncil 4 Stn. 100—350°.¹²

108. Benzyl- α -naphthylketon $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COC}_{10}\text{H}_7$.

Phenylacetylchlorid, Naphthalin + AlCl_3 bis Ende der Reaktion eintragen.¹³

109. o-Tolyl- α -naphthylketon $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_{10}\text{H}_7$.

Naphthalin, o-Toluylsäurechlorid, CS_2 , AlCl_3 i. d. K. Analog m- und p-Tolyl- α -naphthylketon.¹⁴

¹ BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences 155, 289 (1912).

² HARRIES, ESCHENBACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 29, 386 (1896).

³ REDDELIEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 2722 (1913).

⁴ KOLLARITS, MERZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 6, 541 (1873).

⁵ ACREE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 628 (1904).

⁶ GRUCAREVIC, MERZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 6, 1238 (1873).

⁷ ROUX: Ann. Chim. (6), 12, 338 (1887).

⁸ PERRIER, CAILLE: Bull. Soc. chim. France (4), 3, 654 (1908).

⁹ MONTAGNE: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 26, 281 (1907). — CAILLE: Compt. rend. Acad. Sciences 153, 393 (1914).

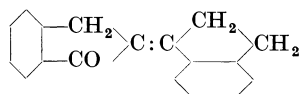
¹⁰ GRIGNARD, BELLET, COURTOT: Ann. Chim. (9), 12, 383 (1919).

¹¹ LECHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 2667 (1913).

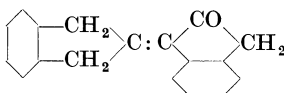
¹² A. P. 1995402 (1935).

¹³ GRAEBE, BURGERER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 12, 1078 (1879).

¹⁴ SCHOLL, SEER: Liebigs Ann. 394, 145 (1912).

110. *Anhydro-bis- α -hydrindon*

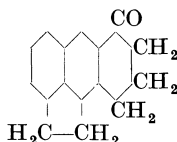
1. 3,3 g α -Hydrindon in wenig heißem A, 0,6 g Na, 2,6 g Cyanessigester, 15 g A kurz kochen. A: 0,8 g.¹
2. α -Hydrindon, H_2SO_4 (1 Vol.: 2 Vol.) 10 Min. kochen.²

111. *Anhydro-bis- β -hydrindon*

1. β -Hydrindon, verd. H_2SO_4 kochen.³
2. 3,5 g β -Hydrindon, 20 ccm Methanol, 300 ccm Wasser + 10 ccm 10proz. NaOH 2 T stehen.³
3. 10 g β -Hydrindon, 9 g Cyanessigester + allm. 30 Tr. Diaethylamin oder Piperidin unter 18° schütteln. A: 35%.⁴

112. *1-Keto-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren.*

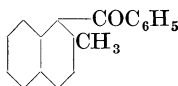
γ -1-Naphthyl- α -methylbuttersäure, 85proz H_2SO_4 . A: 70%.⁵

113. *1-Keto-1.2.3.4-tetrahydro-5.10-aceanthren*

β -(1-Acenaphthoyl)propionsäurechlorid, Nitrobenzol, AlCl_3 . A: 73%.⁶

114. *Ketotetrahydrobenzfluoren.*

25 g Fluorylbuttersäure, 250 ccm Bzl, 21 g PCl_5 kochen, abkühlen, rühren, + 20 g AlCl_3 $\frac{1}{2}$ St. kochen.⁷

115. *2-Methyl-1-benzoylnaphthalin*

17 g AlCl_3 , 60 ccm Bzl, 10 g 2-Methyl-1-naphthoylchlorid, 20 ccm Bzl mehrere Stunden Wb.⁸

116. *1-Ketooctahydroanthracen.*

10 g γ -(2-Tetrayl)buttersäure, 50 g H_2SO_4 Wb. A: 75%.⁹

¹ INGOLD, THORPE: Journ. chem. Soc. London **115**, 150 (1919).

² KIPPING: Journ. chem. Soc. London **65**, 496 (1894).

³ HEUSLER, SCHIEFFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 32 (1899).

⁴ INGOLD, THORPE: Journ. chem. Soc. London **115**, 156 (1919).

⁵ HAWORTH: Journ. chem. Soc. London **1932**, 1132.

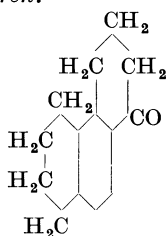
⁶ FIESER, PETERS: Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 4376 (1932).

⁷ KOELSCH: Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3886 (1933).

⁸ MAYER, SIEGLITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 1839 (1922).

⁹ KROLLPFEIFFER, SCHÄFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 6246 (1923).

117. 1-Ketooctahydrophenanthren.

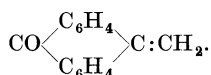


ar. 4-Tetralinbuttersäurechlorid dest.¹

118. α -Methyl- β -phenylindon.

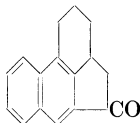
α -Methyl- β -diphenylmilchsäureester, H_2SO_4 i. d. K.²

119. 9-Methylenanthron



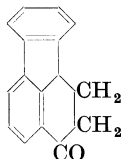
20 g Anthron, 100 ccm Methanol, 0,5 ccm Piperidin kochen, + in 5 Min. 25 ccm 40proz. Formalin 10 Min. kochen. A: 18 g.³

119 a. 2-Oxo-6.7.8.9-tetrahydro-4.5-benzocenaaphthen



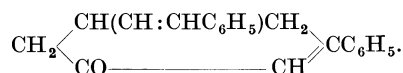
1.2.3.4-Tetrahydrophenanthryl-1-essigsäurechlorid, Bzl, $AlCl_3$ 0°.⁴

120. 4-Keto-1.2.3.4-tetrahydrofluoranthen



10 g β -9-Fluorenylpropionsäurechlorid, Petrolaether (60°), $AlCl_3$ mehrere Stunden Wb. A: 3,3 g.⁵

121. 1-Phenyl-3-styrylcyclohexen-6-on-5



1. 11,5 g Cinnamalacetophenon auf 8 g Acetessigester, 0,2 g Na, 80 g Ä, wenig A, 1 St. stehen. A: 11 g.⁶

2. 4,6 g Cinnamalacetophenon, 4 g Acetylaceton, 30 ccm A, Na-Aethylat 3 Stn. Wb. oder + 8 g 20proz. wäss.-alk. NaOH. A: 1,5 g.⁷

¹ D. R. P. 397150 (1924). ² DE FAZI: Gazz. chim. Ital. **54**, 996 (1924).

³ BARNETT, MATTHEWS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 767 (1926).

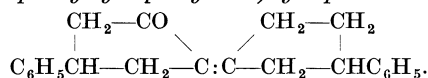
⁴ HOCH: Compt. rend. Acad. Sciences **205**, 65 (1937).

⁵ BRAUN, ANTON: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 149 (1929).

⁶ VORLÄNDER, STAUDINGER: Liebigs Ann. **345**, 225 (1906).

⁷ SCHOLTZ: Arch. Pharmaz. **254**, 556 (1916).

122. 1-Phenyl-3-(3-phenylcyclopentyliden)cyclopentanon-4



4,8 g 1-Phenylcyclopentanon-3 + 0,37 g Na, 7 ccm A 1 T stehen.¹

124. Bis-phenylacetylenylketon $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{CCOC}:\text{CC}_6\text{H}_5$.

Diaethylacetal: PhenylacetylenMgJ, Ä + Orthokohlensäureester.²

XVI. Verbindungen mit drei Benzolringen.

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

Phenyl-p-diphenylylketon: Diphenyl, Benzoylchlorid, AlCl_3 (10).

Benzylidiphenylketon: Diphenyl, Phenylacetylchlorid, AlCl_3 (13).

4-Benzylbenzophenon: 4-Benzoylbenzylbromid oder 4-Benzoylbenzalbromid, Benzol, AlCl_3 (14).

β . β -Diphenylpropiophenon: Zimtsäurechlorid, Benzol, AlCl_3 .³ Benzalacetophenon, Benzol, AlCl_3 (17).

ω -Phenyl- ω -p-tolylacetophenon: Phenyl-p-tolylacetylchlorid, Benzol im Vakuum mit AlCl_3 stehen (19).

Methode von GRIGNARD.

β . β -Diphenylpropiophenon: ω -Benzalacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.^{4, 6} α -Bromderivat: α -Bromzimtsäureester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (17).

p-Tolyl(α . β -diphenylaethyl)keton: p-Tolunitril, BenzylMgCl, Ä (21).

Aethyltriphenylmethylketon: Triphenylacetylchlorid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (22).

β . β -Diphenylbutyrophenon: Dypnon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (24).⁴

β . β -Diphenylisobutyrophenon: $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä auf α -Benzalpropiophenon oder α -Methylzimtsäureester (25).⁵

β . β -Diphenylvalerophenon: Phenyl(β . β -diphenylvinyl)keton, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (26).⁵

α . β -Diphenylvalerophenon: α . β -Diphenylvaleronitril, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (27).

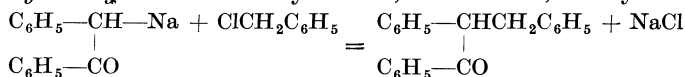
2.4.6-Trimethyl- β . β -diphenylpropiophenon: 2.4.6-Trimethyl- ω -benzalacetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (29).

Mit Schwefelsäure oder Salzsäure.

β . β -Diphenylpropiophenon: ω -Benzalacetophenon, Benzol, H_2SO_4 oder HCl (17).

Durch Alkylierung.

ms-Benzyl-desoxybenzoin: Desoxybenzoin, alk. NaOH, Benzylchlorid:



¹ BORSCHKE, MERZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 205 (1908).

² JOZITSCH, KOSCHELEW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 1082 (1910).

³ Analog erhält man durch Anlagerung von Benzol an β -Benzoylstyrol β . β -Diphenylpropiophenon:



VORLÄNDER, FRIEDBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 1144 (1923).

⁴ Über diese Reaktion siehe noch AUWERS, AUFFENBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 110 (1919). — MCKENZIE, BARROW: Journ. chem. Soc. London **119**, 69 (1921).

⁵ Anlagerung in 1.4-Stellung.

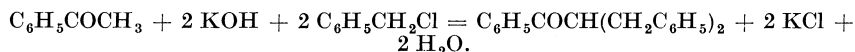
⁶ Analog entsteht mit p-TolylMgBr, Ä β -Phenyl- β -p-tolylpropiophenon. ALBESCO: Ann. Chim. (9), **18**, 216 (1922).

Oder Desoxybenzoin, Benzylalkohol, KOH. *α-Chlorderivat*: Desoxybenzoin, Benzaldehyd, HCl. *2-Nitroderivat*: Desoxybenzoin-Na, o-Nitrobenzylchlorid.

α-Chlor-3-nitroderivat: Desoxybenzoin, 3-Nitrobenzaldehyd, HCl (18).

p-Tolyl(α.β-diphenylaethyl)keton: p-Tolylbenzylketon-Na, Benzylchlorid (21).

ω.ω-Dibenzylacetophenon: Acetophenon, Benzylchlorid, KOH oder Acetophenon-Na, Benzylchlorid:



α.α'-Dichlorderivat: ω.(α-Chlorbenzyl)acetophenon, Benzaldehyd, HCl (23).

2.4-Dimethyl-ms-benzyl-desoxybenzoin: 2.4-Dimethyldesoxybenzoin-Na, Benzylchlorid (28).

2.5-Dimethyl-ms-benzyl-desoxybenzoin: analog (28).

3.4-Dimethyl-ms-benzyl-desoxybenzoin: analog (28).

4.4'-Dimethyl-ms-benzyl-desoxybenzoin: analog (28).

Semipinakolinumlagerung.

1-Phenyl-2-diphenylaethanon-1: 1-Phenyl-2-diphenylaethylenjodhydrin, AgNO₃ (16).

1.2.2-Triphenylbutanon-3: 1.1-Diphenyl-2-benzylpropandiol-1.2, H₂SO₄ (15).

XVII. Ungesättigte Verbindungen.

Phenylchalkone.

α-Phenylchalkon: Desoxybenzoin, Benzaldehyd mit KOH oder HCl (35).

β-Phenylchalkon: β-Phenylzimsäurenitril oder Dibenzoylmethan, C₆H₅MgBr, Ä (34).

γ-Diphenylmethylenbutyrophenon: Glutarsäuredimethylester, C₆H₅MgBr, Ä (48).

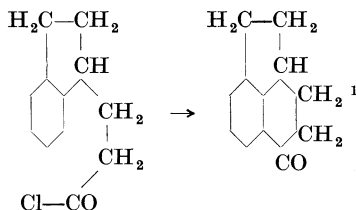
α-Benzhydril-α'-benzalacetone: Dibenzalacetone, C₆H₅MgBr, Ä (49).

Cinnamaldesoxybenzoin: Desoxybenzoin, Zimtaldehyd, Diaethylamin (57).

XVIII. Kondensierte Ringsysteme.

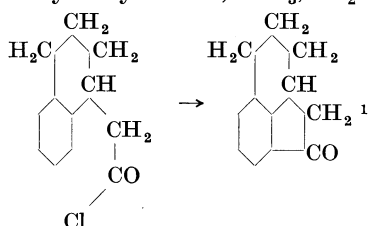
2.3-Benzofluorenon: α-Hydrindon, o-Phthalaldehyd, methylalk. KOH (1).

6-Tetraphthenketon: β.α'-Hydrindylpropionylchlorid, AlCl₃, Wb. In Petroläther A: 20%, in CS₂ 36%.

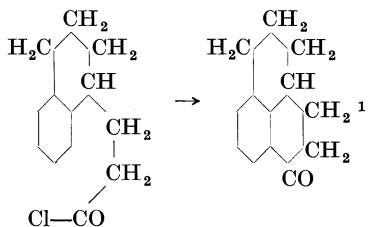


¹ BRAUN, REUTTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1922 (1926).

2-Tetraphthenketon: α -Tetraalylacetylchlorid, AlCl_3 , CS_2 . A: 60%.



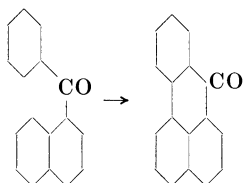
Hexahydrobenzanthron- α -keton: β,α' -Tetraalylpropionylchlorid, CS_2 , AlCl_3 . A: 45%.



Benzanthrone.

SCHOLLSches Backverfahren.²

Die Reaktion besteht in der intramolekularen Dehydrierung aromatischer Kerne beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid unter Bildung neuer Ringsysteme:



An Stelle von AlCl_3 kann auch FeCl_3 verwendet werden.

Benzanthron:³ Phenyl- α -naphthylketon, AlCl_3 oder FeCl_3 . 6-Chlorderivat: α -Naphthyl-m-chlorphenylketon, AlCl_3 (2).

2-Methylbenzanthron: 2-Methyl-1-benzoylnaphthalin, AlCl_3 (5).

4-Methylbenzanthron: 1-Methyl-4-benzoylnaphthalin, AlCl_3 (6).

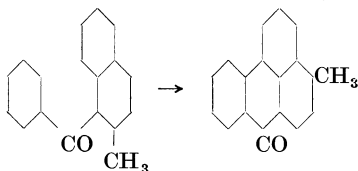
6-Methylbenzanthron: m-Tolyl- α -naphthylketon, AlCl_3 (8).

7-Methylbenzanthron: p-Tolyl- α -naphthylketon, AlCl_3 (9).

Naphthobenzanthron: α,α -Dinaphthylketon, AlCl_3 (64).

7-Phenylbenzanthron: α -Naphthyl-diphenylketon, AlCl_3 (76).

Es war zu erwarten, daß sich aus 2-Methyl-1-benzoylnaphthalin 4-Methylbenzanthron bilden würde, es tritt aber *Wanderung der Methylgruppe* ein:

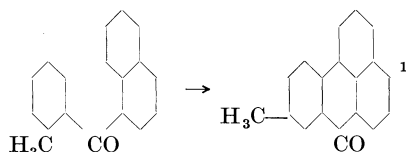


¹ Siehe Note 1 auf S. 863.

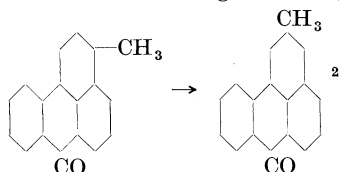
² SCHOLL, SEER: Liebigs Ann. **394**, 111, 143 (1912). — Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 109 (1922). — MAYER, SIEGLITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 1852 (1922). — D. R. P. 239671 (1911).

³ Über die Benzanthronbildung aus Cinnamylidenanthron mit AlCl_3 siehe D. R. P. 488606 (1933).

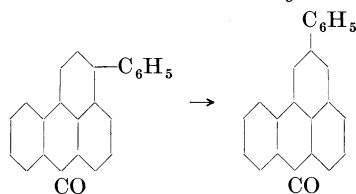
Beim Verbacken von *o*-Tolyl- α -naphthylketon entsteht an Stelle des erwarteten 5-Methylbenzanthrone *6*-Methylbenzanthron



Weiter wurde Wanderung der Methylgruppe beim Bz-1-Methylbenzanthron beobachtet. Es entsteht unter der Einwirkung von AlCl_3 *Bz*-2-Methylbenzanthron.



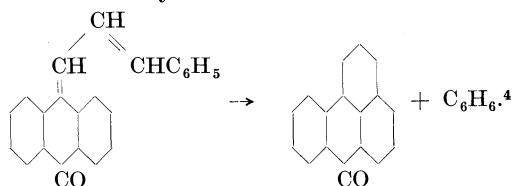
Auch *Phenylgruppen* können unter dem Einfluß von AlCl_3 wandern.³ Aus *Bz*-1-Phenylbenzanthron entsteht so *Bz*-2-Phenylbenzanthron:



Anwendung der AlCl_3 - NaCl -Schmelze.

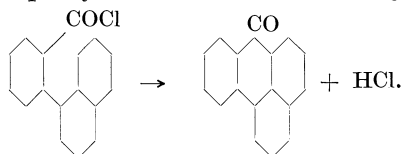
Benzanthron: Anthron, Zimtaldehyd, AlCl_3 - NaCl (2).

Aus dem zunächst entstandenen *Cinnamylidenanthron* tritt der 1-Wasserstoff zusammen mit dem Phenylrest aus:



Durch Ringschluß aus *o*-Naphthylbenzoesäuren.⁵

Benzanthron: 2- α -Naphthylbenzoesäurechlorid, AlCl_3 (2).



6-Isopropylbenzyl-naphthoesäure mit ZnCl_2 oder H_2SO_4 (40).

¹ MAYER und SCHÜLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1464 (1930).
² VOLLMANN: Diss. Frankfurt a. M. (1931). — KRÄNZLEIN: Aluminiumchlorid in der organischen Chemie, 2. Aufl., 104 (1932).
³ D. R. P. 491 973 (1934). ⁴ D. R. P. 488 606 (1933).
⁵ Siehe auch Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 294 (1917).

Mit Glycerin und Schwefelsäure.

- Benzanthron*: Anthron, Glycerin, H_2SO_4 .^{1, 2} *3-Chlorderivat*: β -Chloranthron, Glycerin, H_2SO_4 . *5-Chlorbenzanthron*: 1-Chlor-9-anthron, Glycerin, H_2SO_4 120° (2).
2-Methylbenzanthron: 3-Methylantranol-9, Glycerin, H_2SO_4 . Oder 1-Chlor-2-methylantranon, Glycerin, H_2SO_4 , Anilinsulfat (5).
6-Methylbenzanthron: 2-Methylantranol-9, Glycerin, H_2SO_4 (8).
Benznaphthanthron: Naphthantranon, Glycerin, H_2SO_4 (60).
Naphthanthron: 1-Oxypyren, Glycerin, 80proz. H_2SO_4 $\frac{3}{4}$ Stn. 120—125°.³

Mit 1.2.3.3-Tetrachlorpropylen und Schwefelsäure.

- Bz-2-Chlorbenzanthron*: 72 g 1.2.3.3-Tetrachlorpropylen, 870 g 96proz. H_2SO_4 bei 35° rühren, während 78 g Anthron zugegeben werden. 16 Stn. bei 40°, 8 Stn. bei 50° rühren.
4-Bz-2-Dichlorbenzanthron und *5-Bz-2-Dichlorbenzanthron* analog mit 4-Chlor-10-anthron; *4.8-Bz-2-Trichlorbenzanthron* aus 1.5-Dichloranthron, *5.8-Bz-2-Trichlorbenzanthron* aus 1.4-Dichloranthron.⁴

Nach GRIGNARD.

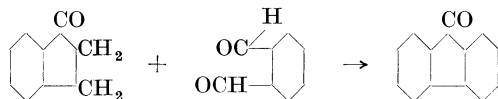
- Bz-3-Phenylbenzanthron*: Benzanthron, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (75).
4-Propyl-1.9-benzanthron-10: Benzanthron, großer Üb. an $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgJ}$, Ä 10 Stn. kochen.⁵

Weitere Synthesen.

- Bz-1-Phenylbenzanthron*: Anthron, β -Chlorpropioiphenon, H_2SO_4 . Anthron, α -Chlornaphthalin, Zimtaldehyd (74).

Fluorenderivate:

- 2.3-Benzofluoren*: α -Hydrindon, o-Phthalaldehyd, methylalk. KOH (1).



- Chrysoketon*: 2-Aminophenyl- α -naphthylketon diazotieren. 2- β -Naphthylbenzoesäure oder 2-Phenyl-naphthoesäure-1, H_2SO_4 (3).

- Allochrysoketon*: 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbonsäureester-2-Ca, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dest. (4).

- 2-Benzoylfuoren*: Fluoren, Benzoylchlorid, AlCl_3 . Fluorencarbonsäurechlorid, Benzol, AlCl_3 (32).

- 9-Benzoylfuoren*: Fluoren-K,⁶ Benzoesäureester. Oder Fluoren-Li, Benzoylchlorid (33).

Anthracenderivate:

- 10-Phenylanthron*: Tritancarbonsäure-2, H_2SO_4 (30).

- 2-Phenylanthron-2*: (4-Phenylbenzyl)benzoesäure, ZnCl_2 (31).

- ms-Benzylanthron*, α,α -Dichlorderivat: Anthranol, Phenylchloroform (37).

- 3-Methyl-10-phenylanthron*: 5-Methyltritancarbonsäure-2, H_2SO_4 (38).

¹ Angeblich auch aus Hydrochinon, Glycerin, H_2SO_4 mit Cu-Fe oder Fe-Zn. Russ. P. 29475 (1933). ² Siehe auch Org.-Synth. 14, 4 (1934).

³ VOLLMANN: Liebigs Ann. 531, 1 (1937). ⁴ A. P. 2074181 (1937).

⁵ CHARRIER, GHIGI: Ber. Dtsch. chem. Ges. 69, 2211 (1936).

⁶ A: 80%. Mit der Na-Verbindung A: 7%.

2-Methyl-10-phenylanthron: analog (38).

4-Methyl-1-p-tolylanthron: 2-(2-Methyl-5-p-tolylbenzyl)benzoesäure, ZnCl_2 (39).

Phenylanthranlylketon: Anthracen, Benzoylchlorid mit *feuchtem*¹ AlCl_3 oder Zinkstaub. Oder Anthracen, Benzoesäureanhydrid, AlCl_3 (51).

ms-Benzalanthron: Anthron, Benzaldehyd, Pyridin, Piperidin (52).

Phenanthrenderivate:

α -Ketoctahydromethylenphenanthren: Tetraphthylpropionsäurechlorid, AlCl_3 (62).

9-Benzoylphenanthren: Phenanthren, Benzoylchlorid, AlCl_3 (53).

Dinaphthylketone:

Methode von GRIGNARD.

α . α -Dinaphthylketon: α -NaphthylMgBr, Ä mit α -Naphthoylchlorid, α -Naphthonitril oder Chlorcyan (54).

α . β -Dinaphthylketon: α -NaphthylMgBr, Ä, β -Naphthonitril (55).

β . β -Dinaphthylketon: β -NaphthylMgBr, Ä, β -Naphthonitril (56).

Mit Phosphorpentoxyd.

α . β -Dinaphthylketon: α - oder β -Naphthoesäure, Naphthalin, P_2O_5 (55).

β . β -Dinaphthylketon: β -Naphthoesäure, Naphthalin, P_2O_5 (56).

Weitere Synthesen.

α . β -Dinaphthylketon: α -Naphthoylchlorid, Naphthalin, Zink. β -Naphthoylchlorid, Mg-Dinaphthyl (55).

β . β -Dinaphthylketon: β -Naphthoylchlorid, Zink. Cu- β -Naphthoat dest. (56).

2-Methyl- α . α' -dinaphthylketon: α -Naphthoylchlorid, β -Methylnaphthalin, AlCl_3 (69).

2-Methyl- α . β' -dinaphthylketon: analog (69).

4.4'-Diacenaphthylketon: Acenaphthen, COCl_2 , AlCl_3 (56 a).

Weitere Naphthalinderivate.

5-Benzoylacenaphthen: Acenaphthen, Benzoylchlorid, AlCl_3 (11).

7.8-Dihydrophenalon-9: (β -Naphthyl-1)propionylchlorid, AlCl_3 (42).

2-Tetraphthenketon: α -Tetrallylacetylchlorid, AlCl_3 (45).

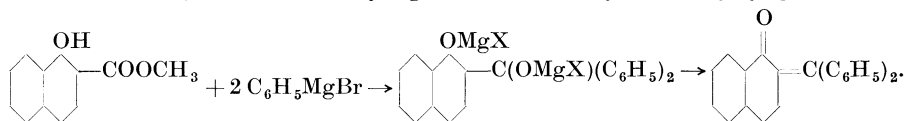
6-Tetraphthenketon: Hydrindylpropionylchlorid, AlCl_3 (44).

Hexahydrobenznaphten- α -keton: β . α' -Tetrallylpropionylchlorid, AlCl_3 (46).

α -Ketodekahydropyren: Hexahydrobenzonaphthylpropionylchlorid, AlCl_3 (63).

p-Naphthofuchson: Benzophenonchlorid, α -Naphthol (70).

o-1-Naphthofuchson-2: 1-Oxynaphthoesäuremethylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä:



Oder: Benzophenonchlorid, β -Naphthol, AlCl_3 (71).

Dimethyl- α -naphthofuchson: Di-p-tolyl(4-oxy-3-carboxynaphthyl-1)carbinol, KOH (73).

¹ Nur *feuchtes* AlCl_3 besitzt die Fähigkeit zu reduzieren. NENITZESCU, ISĂCESCU: Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1100 (1933).

α-Naphthylidiphenylketon: Diphenylcarbonsäure-4-chlorid, Naphthalin, AlCl_3 (72).

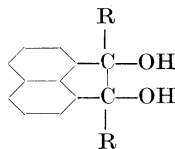
Diphenylacenaphthenon: Dichloracenaphthenon, Benzol, AlCl_3 (78).

3-Benzoylpyren: Pyren, Benzoylchlorid, AlCl_3 (77).

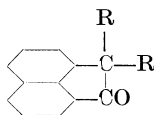
γ-Oxo-α.ε-di-(naphthyl-1-)-α.δ-pentadien, *2.2'-Dichlorderivat*: 2-Chlornaphthaldehyd, Aceton, H_2SO_4 (79).

4'-Ketotetrahydro-3.4-benzopyren: *γ*-3-Pyrenylbuttersäure, SnCl_4 (61).

Alle Pinakone



werden beim Erhitzen mit JH-Eg in 7.7-Diacylacenaphthenone (Pinakoline)



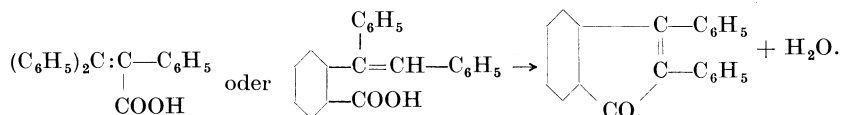
umgelagert.

$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, p-Tolyl, p-Cl-(F)-phenyl.¹

Weitere Verbindungen.

3.3-Diphenylhydrinden-1: *β*-Chlorzimtsäurechlorid, Benzol, AlCl_3 im *Sonnenlicht*. *β.β.β*-Triphenylpropionsäure, H_2SO_4 (41).

Diphenylindon: Phenylessigester, Benzophenonchlorid. Triphenylacrylsäure oder o-Diphenylvinylbenzoesäure, ZnCl_2 :



β-Oxy-*α.β.β*-triphenylpropionsäure, P_2O_5 , Benzalphthalid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. Benzylidendesoxybenzoinidibromid auf $140\text{--}150^\circ$ (50).

1.1.3-Triphenylcyclobutanon-2: Diphenylketen, Styrol (36).

1.1-Diphenyl-3-p-tolylcyclobutanon-2: analog (36 a).

Benzhydrilcyclohexylketon: Diphenylcyclohexylacetaldehyd, H_2SO_4 (43).

1.2.3-Triphenylcyclohexen-3-on-5: *α*-Benzalacetessigester, Desoxybenzoin, KOH (58).

1.2.4-Triphenylcyclohexen-4-on-3: Dibenzylketen, Zimtaldehyd, Diaethylamin (59).

Phenylidiindenon: *α.γ*-Diketo-*β*-benzalhydrindon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (65).

Anhydrodiphenyl(2-oxynaphthyl-1-)carbinol: *β*-Naphthol, Benzophenonchlorid, Na-Aethylat (66).

Cinnamaldesoxybenzoin: Desoxybenzoin, Zimtaldehyd, Diaethylamin (67).

4.6-Diphenyl-1.2-benzocycloheptatrien-1.3.6-on-5: Phthalaldehyd, Dibenzylketen, methylalk. KOH (68).

¹ BACHMANN, CHU: Journ. Amer. chem. Soc. 58, 1118 (1936).

Biacenaphthylidenon: Acenaphthenon mit NaOH oder Acetylchlorid (84).

1-Oxo-2-(di- α -naphthylmethyl-)-1,2-dihydronaphthalin: 1-Oxynaphthoesäure-2-methylester, α -NaphthylMgBr, Ä (90).

α -Naphthoyldesoxybenzoin: Diphenyl- α -naphthylglykol, H_2SO_4 (94).

2-Methyl-1-(phenanthroyl-9')-naphthalin: Phenanthrencarbonsäure-9-chlorid, β -Methylnaphthalin, $AlCl_3$ (96).¹

10.10-Diphenylantron: ms-Phenylloxanthranol, Benzol, H_2SO_4 . ms-Chlor-ms-phenylantron, Benzol, $AlCl_3$. Sym. Phthalylchlorid (Diphenylphthalid), Benzol, $AlCl_3$. Phthalyltetrachlorid, Benzol, $AlCl_3$. Phthalsäureester, C_6H_5MgBr , Ä (85).

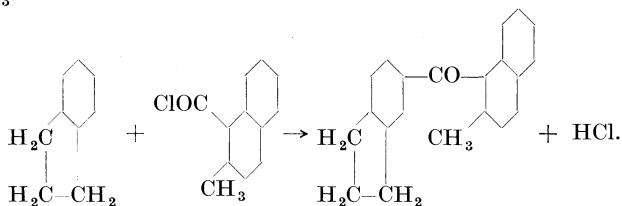
9-Phenyl-9-benzoylfluoren: Benzoylchlorid, Tritan-K. α,α -Diphenyl- β -diphenylenaethylen oxydieren (86).

Diphenylphenantron: 9-Oxy-9-(α -oxybenzhydryl)fluoren, H_2SO_4 (87).

Diphenylenphenantron: α,β -Dibrom- α,β -bis-diphenylenaethan, Wasser 150°. Fluorenon, Acetylchlorid, Zinkstaub. Fluorennoxim, Sn, HCl. Dibiphenylen-aethen oxydieren. α,β -Diacetoxy- α,β -bis-diphenylenaethan, H_2SO_4 (88).

Anthrafuchson: Anthron, Benzophenonchlorid (89).

2-Methyl-1,5'-naphthylhydrindylketon: Hydrinden, 2-Methyl-1-naphthoylchlorid, $AlCl_3$.²

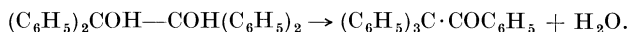


XIX. Verbindungen mit vier oder fünf Benzolkernen.

β -Benzpinakoline.

Durch Umlagerung.

Aus Benzpinakon wird durch Erhitzen, Einwirkung von Säuren, Säurechloriden usf. unter Abspaltung von Wasser und Wanderung eines Benzolrestes das unsymmetrische Produkt gebildet:



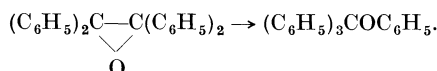
Da das Benzpinakon bei der Reduktion des Benzophenons entsteht, kann man aus letzterem entweder direkt das β -Benzpinakolin gewinnen oder unter andern Versuchsbedingungen ein Isomeres derselben, das α -Benzpinakolin

¹ Lösungsmittel *Tetrachloraethan*.

² COOK: Journ. chem. Soc. London 1931, 2529.

$(C_6H_5)_2C \underset{\text{O}}{\diagdown} - C(C_6H_5)_2$, das selbst leicht durch die oben genannten Agentien in

β -Benzpinakolin umgelagert wird:



Analoge Produkte werden bei der Reduktion des Phenyltolylketons und des p-Xylolphenylketons erhalten.

β -Benzpinakolin: Benzophenon mit Sn, HCl oder Al, H_2SO_4 oder Zn, Acetylchlorid. Benzpinakon mit Benzoylchlorid, Acetylchlorid oder PCl_5 . Oder mit Eg-HCl, Eg-Jod oder verd. H_2SO_4 oder konz. HCl. α -Benzpinakolin mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid, HCl, HJ, H_2SO_4 oder Zn + HCl oder Eg. Benzophenonchlorid, feucht. Essigester, Zink; 2.2'-Dichlorderivat: sym. 2.2'-Dichlorbenzpinakon, Acetylchlorid; α . β -Dichlor- α . α - β . β -tetraphenylaethan mit Methanol der Eg kochen (80).

β -Phenyl- α -naphthylpinakolin: Phenyl- α -naphthylketon, Zn, alk. HCl (91).

Nach GRIGNARD.

β -Benzpinakolin: Triphenylacetylchlorid, C_6H_5MgBr , Ä oder TriphenylMgCl, Ä, mit Benzaldehyd oder Benzoesäureester (80).

Weitere Synthesen.

β -Benzpinakolin: Triphenylmethyl-Na mit Benzoesäureester oder Benzoylchlorid (80).

4.4'-Diphenylbenzophenon: Diphenyl, Phosgen, $AlCl_3$ (80a).

4-Benzhydrylbenzophenon: Benzoylbenzalbromid, Benzol, $AlCl_3$. Tritan, Benzoylchlorid, $AlCl_3$. β -Benzpinakolin dest. (81).

Dibenzhydrylketon: 1.1.3.3-Tetraphenylcyclobutandion-2.4, methylalk. KOH (82).

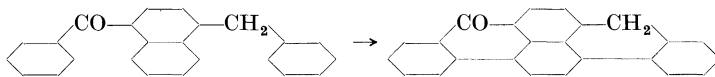
ms.-Benzhydryldesoxybenzoin: C_6H_5MgBr , Ä mit α -Phenylzimtsäurephenylester oder Benzal(Isobenzal)desoxybenzoin (83).¹

Sym. Tetraphenylaceton: Diphenyllessigester, Na (93).

1.2.3.4-Tetraphenylbuten-2-on-1: Desoxybenzoin, Acetanhydrid mit Borfluorid (92).

Pentaphenylaceton: Triphenylmethyl-Na, Diphenylacetylchlorid (95).

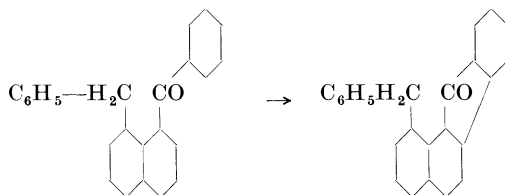
4.5.8.9-Dibenzo-10-oxo-3-hydropyren: 1-Benzoyl-4-benzyl-naphthalin, $AlCl_3$.²



¹ Addition in 1.4-Stellung.

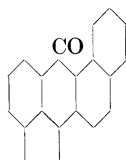
² DZIEWOŃSKI, MOSZEW: Chem. Ztrbl. 1931 I, 2875.

Benzylchrysofluorenon: 1-Benzoyl-8-benzyl-naphthalin, AlCl_3 :¹



Wegen Besetzung der Peristellung kann sich hier kein Sechsring bilden.²

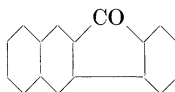
Cholanthren



β -1-Hydrindyl- α -naphthoesäure 0° 2 Stn. H_2SO_4 .³

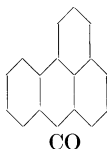
Beschreibung der Synthesen.

1. *2,3-Benzofluorenon*



10 g α -Hydrindon, 10 g o-Phthaldehyd kochen + in $\frac{1}{2}$ St. 25 cem 28proz. methylalk. KOH. Noch 1 St. kochen. A: 11 g.⁴

2. *Benzanthron*



1. Anthrachinon, 80—83proz. H_2SO_4 110 — 115° + Fe-Staub, Al- oder Cu-Pulver, Glycerin in 2—4 Stn. $\frac{1}{2}$ St. 118 — 120° . A: fast quant.^{5, 6}

Oder mit Acetanhydrid, Glycerin, H_2SO_4 150° .

2. Anthron, Zimtaldehyd, AlCl_3 -NaCl.⁷

3. 10 g Phenyl- α -naphthylketon, 50 g AlCl_3 in $\frac{1}{2}$ St. von 60 — 115° , 1 St. bis 130° , 1 St. 150° . A: 76%, oder + FeCl_3 120° .⁸

4. 0,8 g 2- α -Naphthylbenzoesäure, 10 cem Bzl, PCl_5 $\frac{1}{2}$ St. kochen, abkühlen, + 2 g AlCl_3 2 Stn. 60° . A: 0,7 g.⁹

3-Chlorderivat: 3 g β -Chloranthron, 45 g 82proz. H_2SO_4 , 3 g Glycerin 120° 4 Stn. A: 2,5 g.¹⁰

¹ FIERZ-DAVID: Helv. chim. Acta 11, 1046 (1928).

² Über einen ähnlichen Fall siehe CLAR: Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 512 (1930).

³ COOK, HASLEWOOD: Journ. chem. Soc. London 1935, 770.

⁴ THIELE, WANSCHIEDT: Liebigs Ann. 376, 273 (1910). ⁵ E. P. 364042 (1935).

⁶ Org.-Synth. 14, 4 (1934). ⁷ Schw. P. 127032 (1928).

⁸ D. R. P. 239761 (1911). — SCHOLL, SEER: Liebigs Ann. 394, 143 (1912).

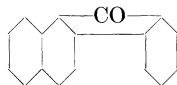
⁹ SCHAARSCHMIDT, GEORGEACOPOL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 51, 1086 (1918).

¹⁰ MAYER, FISCHBACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1252 (1925).

5-Chlorderivat: 28,6 g 1-Chlor-9-anthron, 27 g 85proz. Glycerin, 500 g 82proz. H_2SO_4 6 Stn. 120° .¹

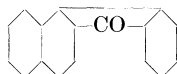
6-Chlorderivat: 5 g α -Naphthyl-m-chlorphenylketon, 25 g $AlCl_3$ in $2\frac{1}{2}$ Stn. 145° . A: 0,5 g.²

3. Chrysoketon



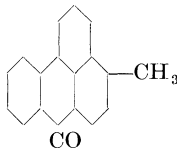
1. (2-Aminophenyl)- α -naphthylketon, A + HNO_2 .³
2. 2- β -Naphthylbenzoesäure oder 2-Phenylnaphthoesäure-1, 15 T. H_2SO_4 2 Stn. i. d. K. A: 80%.⁴

4. Allochrysoketon



1-Phenylnaphthalindicarbonsäure-2.3-aethylester-2-Ca + $Ca(OH)_2$ dest. A: gering.⁵

5. 2-Methylbenzanthron



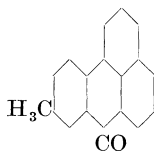
1. 3-Methylanthranol-9, Glycerin, H_2SO_4 $145-150^\circ$.⁶
2. 1-Chlor-2-methylanthrachinon, Glycerin, H_2SO_4 62 Bé + Anilinsulfat 140° .⁷
3. 12 g 2-Methyl-1-benzoylnaphthalin, 40 g $AlCl_3$ 2 Stn. 40° , 2 Stn. 90° , 2 Stn. 110° , 2 Stn. 130° .^{8, 9}

6. 4-Methylbenzanthron



4,9 g 1-Methyl-4-benzoylnaphthalin, 13 g $AlCl_3$ 3 Stn. 150° .¹⁰

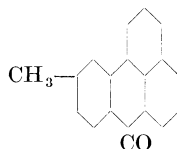
8. 6-Methylbenzanthron



¹ MAKI: Journ. soc. ch. Ind. Japan Spl. **38**, 630 B 36 (1935).
² SCHOLL, SEER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 113 (1922).
³ GRAEBE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 826 (1896).
⁴ GRAEBE: Liebigs Ann. **335**, 132 (1904).
⁵ PFEIFFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 2425 (1916).
⁶ D. R. P. 200335 (1908). ⁷ D. R. P. 205294 (1908).
⁸ MAYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1464 (1930).
⁹ MAYER, SIEGLITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 1852 (1922).
¹⁰ MAYER, SIEGLITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 1839 (1922).

1. 5,6 g m-Tolyl- α -naphthylketon, 30 g AlCl_3 in 5 Stn. auf 140° .¹ Ebenso mit o-Tolyl- α -naphthylketon.²
2. 2-Methylantranol-9, Glycerin, H_2SO_4 .³

9. 7-Methylbenzanthron

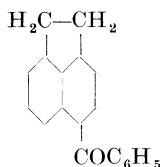


5 g p-Tolyl- α -naphthylketon, 25 g AlCl_3 in 5 Stn. auf 140° .¹

10. Phenyl-p-diphenylketon $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$.

30 g Diphenyl auf 14 g Benzoylchlorid, 15 g AlCl_3 , 100 ccm CS_2 . 5 Stn. Wb.⁴

11. 5-Benzoylacenaphthen



20 g Acenaphthen, 28 g Benzoylchlorid, 20 g AlCl_3 , 150 ccm CS_2 $1\frac{1}{2}$ Stn. kochen. A: 12 g.⁵

13. Benzylidiphenylketon $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

10 g Diphenyl, Phenylacetylchlorid, CS_2 , AlCl_3 mehrere Stunden kochen. A: 10 g.⁶

14. 4-Benzylbenzophenon $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

15 g AlCl_3 allm. in 25 g kochendes 4-Benzoylbenzylbromid (oder 4-Benzoylbenzalbromid), 250 g Bzl.⁷

15. 1.2.2-Triphenylbutanon-3 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COCH}_3$.

10 g Diphenyl-1.1-benzyl-2-propandiol-1.2 allm. in 150 ccm H_2SO_4 (66 Bé) 0° 1 St. stehen. A: 8 g.⁸

16. 1-Phenyl-2-diphenyläthanon-1 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$.

Phenyldiphenyläthylenjodhydrin + AgNO_3 (Semipinakolinumlagerung).⁹

17. β - β -Diphenylpropiophenon $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$.

1. 10 g ω -Benzalacetophenon, 100 g Bzl, 10 g H_2SO_4 6 T schütteln. A: 6 g.¹⁰
Oder mit HCl sätt. $40-50^\circ$, 12 Stn. stehen. A: 12,3 g.¹¹

2. 12 g Mg, 80 g Brombenzol, 750 g Ä Wb. + allm. 54 g ω -Benzalacetophenon. A: 90%.¹²

3. Zimtsäurechlorid, üb. Bzl, CS_2 , AlCl_3 .¹³

¹ Siehe Note 8 auf S. 871.

² A. P. 1893 575 (1933).

³ F. P. 407 593 (1909).

⁴ STAUDINGER, KON: Liebig's Ann. **384**, 97 (1911).

⁵ PERRIER: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 860 (1904).

⁶ PÄPCKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 1339 (1888).

⁷ DELACRE: Bull. Soc. chim. France (4), **5**, 955 (1909).

⁸ Siehe Note 9 auf S. 872.

⁹ DELAVILLE: Compt. rend. Acad. Sciences **184**, 462 (1927).

¹⁰ KOHLER: Amer. chem. Journ. **31**, 650 (1904).

¹¹ VORLÄNDER, FRIEDBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 1145 (1923).

¹² KOHLER: Amer. chem. Journ. **29**, 354 (1903).

¹³ KOHLER, HERITAGE, BURNLEY: Amer. chem. Journ. **44**, 64 (1910).

4. 10 g Benzalacetophenon, 50 ccm Bzl 0° + 30 g AlCl₃ 12 Stn. stehen.¹
α-Bromderivat: 5 g Mg, 33 g C₆H₅Br, 100 g Ä + allm. 27 g *α*-Bromzimtsäureester, Ä.²

18. *ms*-Benzyl-desoxybenzoin C₆H₅COCH(C₆H₅)CH₂C₆H₅.

1. Desoxybenzoin, Benzylchlorid, alk. NaOH kurz Wb. A: fast quant.³
2. 4 g Desoxybenzoin, 3 g Benzylalkohol, 2 g KOH 4 Stn. 240°. A: 0,3 g.⁴
- α*-Chlorderivat: 55 g Benzaldehyd, 50 g Desoxybenzoin 18—20° + HCl einl. A: 82%.⁵
- 2-Nitroderivat: 5 g Desoxybenzoin + 0,6 g Na, 6 g A + 1 Vol. A schütteln, auf o-Nitrobenzylchlorid, A.⁶
- α*-Chlor-3-nitroderivat: 7 g Desoxybenzoin, 6 g 3-Nitrobenzaldehyd, 41 g Ä 0° + 5 Stn. HCl einl. 3 T 0°. A: 85%.⁷

19. *ω*-Phenyl-*p*-tolylacetophenon CH₃C₆H₄CH(C₆H₅)COC₆H₅.

10 g Phenyl-*p*-tolylacetylchlorid, 44 g Bzl, 9 g AlCl₃, 18 g CS₂ 1 St. im Vakuum, 2 T stehen. A: 1,5 g.⁸

21. *p*-Tolyl(*α*-*β*-diphenyläthyl)keton CH₃C₆H₄COCH(C₆H₅)CH₂C₆H₅.

1. 6,5 g *p*-Tolunitril, 50 ccm Xylol auf 1,9 g Mg, 14 g Benzylchlorid, 50 ccm Ä 7 Stn. kochen.⁹
2. 2,1 g *p*-Tolylbenzylketon + 0,23 g Na, 10 ccm A einige Minuten kochen, + 1,27 g Benzylchlorid 1 St. kochen.¹²

22. Äthyltriphenylmethylketon (C₆H₅)₃CCOC₂H₅.

7 g Triphenylacetylchlorid + 20 g C₂H₅J, Mg, Ä schütteln, 12 Stn. stehen. A: 2,5 g.¹⁰

23. *ω*-*ω*-Dibenzylacetophenon C₆H₅COCH(CH₂C₆H₅)₂.

10 g Acetophenon, 10 g Benzylchlorid, 20 g KOH 1 St. 160—170°. A: 1,9 g.¹¹
 Oder Acetophenon-Na, Benzylchlorid, Ä.¹²

α-*α*'-Dichlorderivat: 8 g *ω*-(*α*-Chlorbenzyl)acetophenon, 40 g Benzaldehyd 0° + HCl sätt., 3 Monate stehen. A: 8,6 g.¹³

24. *β*-*β*-Diphenylbutyrophenon C₆H₅COCH₂C(C₆H₅)₂CH₃.

C₆H₅MgBr, Ä auf 20 g Dypnon. A: 10,1 g.¹⁴

25. *β*-*β*-Diphenylisobutyrophenon C₆H₅COCH(CH₃)CH(C₆H₅)₂.

1. C₆H₅MgBr Ä auf *α*-Benzalpropiofenon. A: 96%.¹⁴
2. C₆H₅MgBr, Ä + *α*-Methylzimtsäuremethylester. Köhlen.¹⁵

26. *β*-*β*-Diphenylvalerophenon C₆H₅COCH₂C(C₆H₅)₂CH₂CH₃.

40 g Phenyl(*β*-*β*-diphenylvinyl)keton + C₂H₅MgBr, Ä. A: 8 g.¹⁶

¹ Siehe Note 11 auf S. 873.

² KOHLER, JOHNSTINE: Amer. chem. Journ. **33**, 39 (1905).

³ JANSSEN: Liebigs Ann. **250**, 132 (1889).

⁴ KNOEVENAGEL, ARNDTS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 1990 (1902).

⁵ STOBBE, NIEDENZU: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 3897 (1901).

⁶ BUDDENBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 2071 (1890).

⁷ STOBBE, WILSON: Liebigs Ann. **374**, 275 (1910).

⁸ MCKENZIE, WIDDOWS: Journ. chem. Soc. London **107**, 714 (1915).

⁹ TURNER: Journ. chem. Soc. London **107**, 1463 (1915).

¹⁰ SCHMIDLIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1141 (1910).

¹¹ NEF: Liebigs Ann. **310**, 322 (1899).

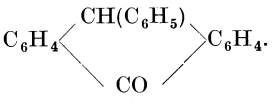
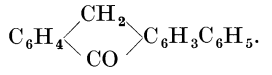
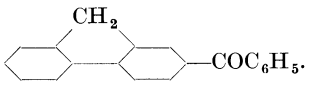

¹² HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **149**, 8 (1909).

¹³ VORLÄNDER: Liebigs Ann. **341**, 42 (1905).

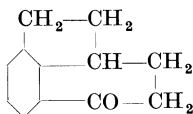
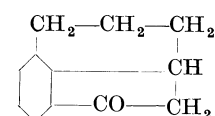
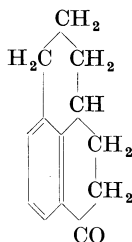
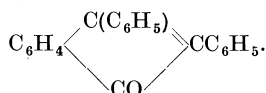
¹⁴ KOHLER: Amer. chem. Journ. **31**, 657 (1904).

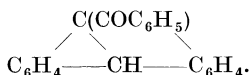
¹⁵ KOHLER: Amer. chem. Journ. **36**, 533 (1906).

¹⁶ KOHLER: Amer. chem. Journ. **38**, 555 (1907).

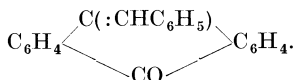
27. α,β -Diphenylvalerophenon $C_6H_5COCH(C_6H_5)CH(C_6H_5)CH_2CH_3$.
 α,β -Diphenylvaleronitril + C_6H_5MgBr , Ä.¹
28. 2,4-Dimethyl-*ms*-benzyldeoxybenzoin $C_6H_5CH_2CH(C_6H_5)COC_6H_3(CH_3)_2$.
 2,4-Dimethyldeoxybenzoin, $1\frac{1}{2}$ Mol Benzylchlorid, Na-Aethylat $\frac{1}{2}$ St. Wb.²
 Analog 2,5-,² 3,4-,² 4,4'-Dimethyl-*ms*-benzyldeoxybenzoin.³
29. 2,4,6-Trimethyl- β,β -diphenylpropiophenon $(CH_3)_3C_6H_2COCH_2CH(C_6H_5)_2$.
 50 g 2,4,6-Trimethyl- ω -benzalacetophenon + C_6H_5MgBr , Ä. A: 62 g.⁴
30. 10-Phenylanthron
- 
- Tritancarbonsäure-2 in 3 T. H_2SO_4 .⁵
31. 2-Phenylanthron
- 
- 10 g 2-(4-Phenylbenzyl)benzoesäure, 36 g $ZnCl_2$ 20 Min. 180—185°.⁶
32. 2-Benzoylfuoren
- 
1. 10 g Fluoren, 10 g Benzoylchlorid, 50 g CS_2 + $AlCl_3$, CS_2 0°, dann kurz Wb. A: 75%.⁷
 2. Fluorencarbonsäurechlorid, Bzl kochen mit $AlCl_3$.⁸
33. 9-Benzoylfuoren
- 
- 14 g Benzoesäureester, 2,4 g K, 5 g Fluoren 2 T stehen, mehrere Stunden Wb. A: 80%. Mit Na A: 7%.⁹ Oder Fluoren-*Li* (aus 10 g Fluoren), 9 g Benzoylchlorid 12 Stn. stehen.¹⁰
34. β -Phenylchalkon $(C_6H_5)_2C:CHCOC_6H_5$.
 1. C_6H_5MgBr , Ä auf β -Phenylzimtsäurenitril. A: 68%.¹¹
 2. 10 g Dibenzoylmethan, Ä + 2,4 g Mg, 21 g C_6H_5Br , Ä 12 Stn. stehen, 6 Stn. Wb. A: sehr gering.¹²
35. α -Phenylchalkon $C_6H_5CH:C(C_6H_5)COC_6H_5$.
 1. 5 g Desoxybenzoin, 25 g Benzaldehyd, 25 ccm A 0° + 2 g KOH, 5 ccm A, 5 ccm Wasser, 3 T 0°. A: 40%.¹³
 2. 10 g Benzaldehyd, 10 g Desoxybenzoin 100° + HCl 4 Stn. einl. A: 9,6 g.¹⁴

¹ KOHLER: Amer. chem. Journ. **35**, 399 (1906).² WEGE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 3541 (1891).³ STERLIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 383 (1889).⁴ Siehe Note 16 auf S. 874. ⁵ BAEYER: Liebigs Ann. **202**, 55 (1880).⁶ SCHOLL, NEOVIUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1082 (1911).⁷ FORTNER: Monatsh. Chem. **23**, 922 (1902). — PERRIER: Monatsh. Chem. **24**, 591 (1903).⁸ FORTNER: Monatsh. Chem. **25**, 449 (1904).⁹ WISLICENUS, FEHRLE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 1321 (1915).¹⁰ SCHLENK, BERGMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 944 (1929).¹¹ KOHLER: Amer. chem. Journ. **35**, 403 (1906).¹² SMEDLEY: Journ. chem. Soc. London **97**, 1494 (1910).¹³ KNOEVENAGEL, WEISSGERBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 442 (1893).¹⁴ KOHLER: Amer. chem. Journ. **35**, 400 (1906).

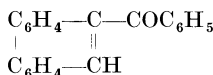
43. *Benzhydrylcyclohexylketon*Diphenylcyclohexylacetaldehyd, H_2SO_4 0° rühren.¹44. *6-Tetraphthenketon*Hydrindylpropionylchlorid, CS_2 , AlCl_3 Wb. A: 36%.²45. *2-Tetraphthenketon* α -Tetraalylacetylchlorid, CS_2 , AlCl_3 Wb. A: 60%.²46. *Hexahydrobenznaphthen- α -keton* β - α' -Tetraalylpropionylchlorid, CS_2 , AlCl_3 Wb. A: 45%.²48. γ -Diphenylmethylenbutyrophenon $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$.
25 g Glutarsäuredimethylester, Ä + stark üb. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: 7 g.³49. α -Benzhydryl- α' -benzalacetone $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCOCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.
60 g Dibenzalacetone, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: über 57 g.⁴50. *Diphenylindon*1. 165 g Phenyllessigsäuremethylester, 250 g Benzophenonchlorid 10 Stn. 220 bis 230° 3 T stehen. A: 45 g.⁵2. 0,5 g Triphenylacrylsäure, 0,5 g ZnCl_2 3 Stn. 200° .⁵ Ebenso mit o-Diphenylvinylbenzoesäure.⁵3. β -Oxy- α . β . β -triphenylpropionsäure, Xylol, P_2O_5 .⁶4. Benzalphthalid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.⁷5. Benzylidendesoxybenzoindibromid $140\text{--}150^\circ$ bis zum Aufhören der HBr-Entw. A: 89%.⁸¹ DANILOW, VENUS-DANILOWA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 383 (1926).² BRAUN, REUTTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1924 (1926).³ FUSS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2985 (1908).⁴ KOHLER: Amer. chem. Journ. **33**, 544 (1907).⁵ V. MEYER, WEIL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1281 (1897).⁶ DE FAZI: Gazz. chim. Ital. **45 I**, 554 (1915).⁷ WEISS, SAUERMAN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 2736 (1925).⁸ ORECHOW: Bull. Soc. chim. France (4) **25**, 597 (1919).

51. *Phenylanthranylketon*

1. 96 g Anthracen, 82 g Benzoylchlorid, 1 kg CS₂, 72 g [AlCl₃ + 10% AlCl₃ 6 aq] 76 Stn. kochen. A: über 50%.¹ Oder 90 g Anthracen, 750 ccm CS₂, 150 g AlCl₃ + 175 g Benzoesäureanhydrid 4 Stn. Wb. A: 85 g.²
2. 190 g Anthracen, 1900 g CS₂, 200 g Benzoylchlorid, 5 g Zinkstaub 480 Stn. kochen. A: 78%.³

52. *ms-Benzalanthron*

17,5 g Anthron, 9,5 g Benzaldehyd, 60 ccm Pyridin, 30 Tr. Piperidin 6 Stn. kochen.⁴

53. *9-Benzoylphenanthren*

10 g Phenanthren, wenig CS₂, 5 g Benzoylchlorid, 10 g AlCl₃ 12 Stn. rühren 25—30°. ⁵

54. *α.α-Dinaphthylketon* C₁₀H₇COC₁₀H₇.

1. 20 g α-Bromnaphthalin, 3,5 g Mg, Ä auf üb. α-Naphthoylchlorid. 1 St. Wb.⁶
2. 30 g α-Bromnaphthalin, 4 g Mg, Ä + 15 g α-Naphthonitril. Mit HCl kochen. A: 20,7 g.⁷
3. α-NaphthylMgBr, Ä + Chlorcyan. Kochen mit Wasser.⁸ A: 55%.⁹

55. *α.β-Dinaphthylketon* C₁₀H₇COC₁₀H₇.

1. α-NaphthylMgBr, Ä + β-Naphthonitril. Mit verd. HCl vers.⁷
2. 20 g α- oder β-Naphthoesäure, 20 g Naphthalin, P₂O₅ 24 Stn. 200—220°. A: 12 g.⁸
3. 40 g α-Naphthoylchlorid, üb. Naphthalin + feine Zinkstreifen 1½ Stn. kochen. A: 5 g.¹⁰
4. 2 Mol β-Naphthoylchlorid + etwas üb. 1 Mol Hg-Dinaphthyl-1 5 Stn. 170 bis 180°. ¹⁰

56. *β.β-Dinaphthylketon* C₁₀H₇COC₁₀H₇.

1. β-Naphthoesäure, Naphthalin, P₂O₅ 200°. ^{10, 11}
2. β-Naphthoylchlorid, Naphthalin, etwas Zink kochen. ^{10, 11}
3. Ca-β-Naphthoat dest. ¹²
4. 30 g β-Bromnaphthalin, 4 g Mg, Ä + 15 g β-Naphthonitril Wb. Zers. m. heißer HCl. A: 22,3 g.⁷

¹ LIPPMANN, KEPPICH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3087 (1900).

² COOK: Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 1284 (1926).

³ LIPPMANN, POLLAK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2766 (1901).

⁴ HALLER, PADOVA: Compt. rend. Acad. Sciences **141**, 859 (1905).

⁵ WILLGERODT, ALBERT: Journ. prakt. Chem. (2), **84**, 392 (1911).

⁶ SCHMIDLIN, MASSINI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 2388 (1909).

⁷ TSCHITSCHIBABIN, KORJAGIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1825 (1913).

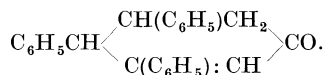
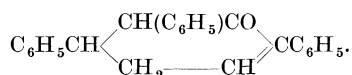
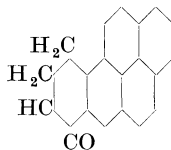
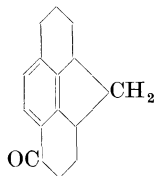
⁸ GRIGNARD, BELLET, COURTOT: Ann. Chim. (9), **12**, 382 (1919).

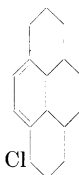
⁹ WILLEMART: Ann. Chim. (10), **12**, 345 (1929).

¹⁰ GRUCAREVIC, MERZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 1241 (1873).

¹¹ TSCHITSCHIBABIN, KORJAGIN: Journ. prakt. Chem. (2), **88**, 505 (1913).

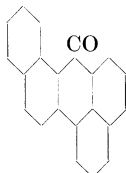
¹² HANSAMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**, 1515 (1876).

56a. 4,4'-Diacenaphthylketon.Acenaphthen, CS₂, COCl₂, AlCl₃.¹**57. Cinnamaldesoxybenzoin** C₆H₅CH:CHCH:C(C₆H₅)COC₆H₅.Desoxybenzoin, Zimtaldehyd, einige Tropfen Diaethylamin, etwas A 0°. A: fast quant.²**58. 1.2.3-Triphenylcyclohexen-3-on-5**100 g α-Benzalacetessigester, 100 g Desoxybenzoin, 200 g A + 40 g KOH, 150 g A 20 Min. kochen.³**59. 1.2.4-Triphenylcyclohexen-4-on-3**4 g Dibenzylketon, 4,8 g Zimtaldehyd, 5 Tr. Diaethylamin mehrere Stunden stehen. A: gut.⁴**60. Benznaphthantron**Naphthantrachinon, Glycerin + H₂SO₄ 62 Bé 150° oder + ZnCl₂ 200—210°.⁵**61. 4'-Keto-1'.2'.3'.4'-tetrahydro-3.4-benzpyren**γ-3-Pyrenylbuttersäure, SnCl₄ 125—130°. A: 37,3%.⁶**62. α-Ketooctahydromethylenphenanthren**10 g Tetraphthylpropionsäurechlorid, 40 g CS₂ + allm. AlCl₃, 2 Stn. Wb. A: 65%.⁷¹ DZIEWOŃSKI: Roczniki Chemji **13**, 154 (1933).² SINGH, MAZUMDAR: Journ. chem. Soc. London **115**, 825 (1919).³ KNOEVENAGEL, VIETH: Liebigs Ann. **281**, 69 (1894).⁴ WIELAND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1146 (1904).⁵ D. R. P. 181 176 (1907).⁶ WINTERSTEIN, VETTER, SCHÖN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 1079 (1935).⁷ BRAUN, RATH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 958 (1928).

63. α -Ketodekahydropyren

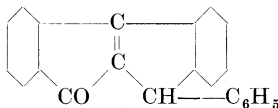
Hexahydrobenzonaphthylpropionsäurechlorid, AlCl_3 , 4 T. CS_2 2 Stn. Wb. A: 75%.¹

64. Naphthobenzanthron



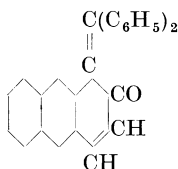
10 g α,α -Dinaphthylketon, 40 g AlCl_3 70—110° 1/2 St., 110—125° 1 St., 125—140° 1 St.²

65. Phenylendiindenon



α,γ -Diketo- β -benzalhydrindon, Bzl kochen, + $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, 1 St. kochen.³

66. Anhydrodiphenyl(2-oxynaphthyl-1-)carbinol

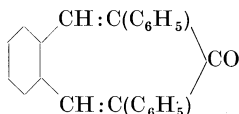


14,4 g β -Naphthol, 11,8 g Benzophenonchlorid + 2,3 g Na, A 1/2 St. Wb.⁴

67. Cinnamaldesoxybenzoin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COC}_6\text{H}_5$.

Desoxybenzoin, Zimtaldehyd + einige Tropfen Diaethylamin, etwas A 0° 1 St. stehen. A: fast quant.⁵

68. 4.6-Diphenyl-1.2-benzocycloheptatrien-1.3.6-on-5



6,7 g Phthalaldehyd, 10,4 g Dibenzylketon, 200 ccm A + 5 ccm methylalk. 5n-KOH 5 Min. Wb. A: 14,5 g.⁶

¹ Siehe Note 7 auf S. 879.

² D. R. P. 239671 (1911).

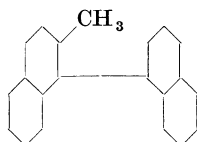
³ KOHLER: Amer. chem. Journ. **37**, 379 (1907).

⁴ CLOUGH: Journ. chem. Soc. London **89**, 777 (1906).

⁵ SINGH, MAZUMDAR: Journ. chem. Soc. London **115**, 825 (1919).

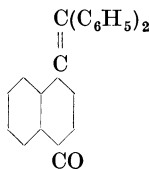
⁶ THIELE, WEITZ: Liebigs Ann. **377**, 8 (1910).

69. 2-Methyl-1.1'-dinaphthylketon

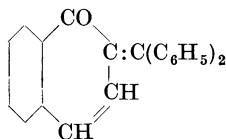


30 g α -Naphthoylchlorid, 30 g β -Methylnaphthalin, 100 g CS_2 + allm. 30 g AlCl_3 0° 3 St. schütteln. A: 90%.¹

Analog 2-Methyl-1.2'-dinaphthylketon.¹

70. *p*-Naphthofuchson

6 g Benzophenonchlorid, 7,5 g α -Naphthol 12 Stn. stehen. A: quant.²

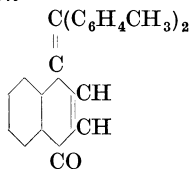
71. *o*-1-Naphthofuchson-2

1. 1-Oxynaphthoesäure-2-methylester + 5 Mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä 6 St. kochen. A: 80%.³

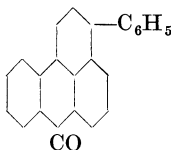
2. 6 g Benzophenonchlorid, 4,4 g β -Naphthol, 4,1 g AlCl_3 , 50 ccm CS_2 1 St. kochen. A: 50%.²

72. α -Naphthylidiphenylketon $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$.

1 g Diphenylcarbonsäure-4-chlorid, 0,6 g Naphthalin, 0,7 g AlCl_3 , 10 ccm CS_2 1 T stehen, 12 Stn. Wb. A: 60%.⁴

73. Dimethyl- α -naphthofuchson

Di-*p*-tolyl(4-oxy-3-carboxynaphthyl-1)-carbinol + 2 Mol n/2 KOH 135—145°, Rohr.⁵

74. *Bz*-1-Phenylbenzanthron

¹ CLAR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 355 (1929).

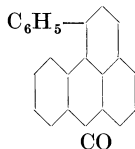
² GOMBERG, SULLIVAN: Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 1867 (1920).

³ PREISSECKER: Monatsh. Chem. **35**, 900 (1914).

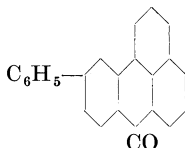
⁴ SCHOLL, SEER: Liebigs Ann. **394**, 148 (1912). — SCHMIDLIN, GARCIA-BANUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3183 (1912).

⁵ ZALESKA, MAZURKIEWICZ, BISTRZYCKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1439 (1912).

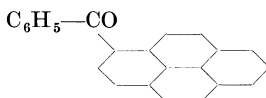
- 12 g Anthron, 10 g β -Chlorpropiophenon, 50 ccm 70proz. H_2SO_4 10—15 Min. Wb. Auf 40° abkühlen. Ausscheidung + 100 g 80proz. H_2SO_4 25 Min. Wb.¹
- 50 g Zimtaldehyd, 50 g Anthron, 25 g α -Chlornaphthalin 20 Min. 250° , $1\frac{1}{4}$ Stn. 250 — 260° .¹

75. *Bz-3-Phenylbenzanthron*

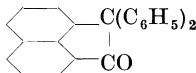
1 Mol Benzanthron, 4 Mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä 3 Stn. kochen, Ä abdest., + Bzl. $1\frac{1}{2}$ Stn. kochen.²

76. *7-Phenylbenzanthron*

30 g α -Naphthyldiphenylketon, 120 g AlCl_3 4 Stn. rühren 140 — 145° . A: 10 g.³

77. *3-Benzoylpyren*

6 g Pyren, 10 g Benzoylchlorid, 6 g AlCl_3 , 90 ccm CS_2 24 Stn. stehen, + 3 g AlCl_3 12 Stn. Wb.⁴

78. *Diphenylacenaphthenon*

10 g Dichloracenaphthenon, 30 g Bzl, 10 g AlCl_3 , 60 g CS_2 0° , + 10 g AlCl_3 50 — 60° . A: fast quant.⁵

79. γ -Oxo- α - ϵ -di-(naphthyl-1-) α - δ -pentadien $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}:\text{CHCOCH}:\text{CHC}_{10}\text{H}_7$.
2,2'-Dichlorderivat: 2 g 2-Chlornaphthaldehyd-1, 6 g Aceton, 4 ccm H_2SO_4 0° 1 St. stehen.⁶

80. β -Benzpinakolin $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCOC}_6\text{H}_5$.

- 4,5 g Benzophenonchlorid, 15 ccm Essigester, 0,3 ccm Wasser, Ä (oder Toluol) + 5,3 g Zink. A: 3 g.⁷
- 2 g α - β -Dichlor- α - α - β -tetraphenylaethan, 100 ccm Methanol (oder Eg) 3 Stn. kochen. A: 1,55 g.⁸

¹ ALLEN, OVERBAUGH: Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 1322 (1935).

² NAKANISHI: Chem. Ztrbl. **1934 II**, 2188. ³ Siehe Note 4 auf S. 881.

⁴ SCHOLL, SEER: Liebigs Ann. **394**, 162 (1912).

⁵ ZSUFFA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 2917 (1910).

⁶ SACHS, BRIGL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2103 (1911).

⁷ NORRIS, THOMAS, BROWN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 2946 (1910).

⁸ FINKELSTEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1535 (1910). — SCHMIDLIN, ESCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1160 (1910).

3. Benzophenon + Sn + rauch. HCl 1 St. Wb. oder + $\frac{1}{5}$ T. Al, 25 T. H₂SO₄, kühlen.¹
4. 7 g Triphenylacetylchlorid auf 20 g C₆H₅Br, Mg, Ä. 24 Stn. stehen. A: 4 g.²
5. Triphenylmethyl-Na + Benzoesäuremethylester oder Benzoylchlorid.³
6. Benzpinakon + Benzoylchlorid, Acetylchlorid oder PCl₅.⁴ Oder mit verd. H₂SO₄ oder konz. HCl 200°. Oder zu 1 g Benzpinakon, 14 g koch. Eg tropfenweise $\frac{1}{4}$ Vol. rauch. HCl + $1\frac{1}{2}$ Vol. Wasser. 4 Stn. stehen.⁵ Mit Eg-J kochen. A: 96%.⁶
7. α -Benzpinakolin + Acetylchlorid, Benzoylchlorid, konz. HCl oder HJ (150 bis 160°), wäss.-alk. H₂SO₄ (100°), längeres Kochen mit Zn + HCl oder Eg.⁷
8. 10 g Benzophenon, Ä, Zinkstaub + 18 g Acetylchlorid. A: quant.⁸
9. 10 g Triphenylchlormethan, 8 g Mg, 1 g J, Ä. Ä abdest. + 60 ccm Bzl 2 Stn. kochen, + 5 g Benzaldehyd 1 St. 70°, 10 Min. kochen. A: 28,6%.⁹ Mit Benzoesäureester A: 80%.¹⁰
- 2.2'-Dichlorderivat: sym. 2.2'-Dichlorbenzpinakon, Acetylchlorid 7 Stn. 100°. A: quant.¹¹

80 a. 4.4'-Diphenylbenzophenon C₆H₅C₆H₄COC₆H₄C₆H₅.

80 g AlCl₃, 125 g CS₂ E. K. + 42 ccm COCl₂ + 77 g Diphenyl, CS₂ E. K. 30 Stn. 20°, kurz 50°. A: 83%.¹²

81. 4-Benzhydrylbenzophenon (C₆H₅)₂CHC₆H₄COC₆H₅.

1. 30 g AlCl₃ in sied. 50 g p-Benzoylbenzalbromid, 500 g Bzl. 2 Stn. 100°.¹³
2. 94,5 g Tritan, 56 g Benzoylchlorid, 250 ccm CS₂, 35,5 g AlCl₃ 6 Stn. stehen. $\frac{1}{2}$ St. 50°. A: 33%.¹⁴
3. 300 g β -Benzpinakolin dest. A: 65 g.¹³

82. Dibenzhydrylketon (C₆H₅)₂CHCOCH(C₆H₅)₂.

1 g 1.1.3.3-Tetraphenylcyclobutandion-2.4 + 2 ccm 50proz. KOH, 15 ccm Methanol 3 St. Wb.¹⁵

83. *ms*-Benzhydryldeoxybenzoin (C₆H₅)₂CHCH(C₆H₅)COC₆H₅.

1. α -Phenylzimtsäurephenylester, Bzl auf üb. C₆H₅MgBr, Ä kurz kochen.¹⁶
2. C₆H₅MgBr, Ä auf Benzal(Isobenzal)deoxybenzoin, Ä.¹⁷

¹ KISHNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **42**, 1236 (1911). — ECKERT, POLLAK: Monatsh. Chem. **38**, 15 (1917).

² SCHMIDLIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1140 (1910).

³ SCHLENK, OCHS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 609 (1916). — SCHLENK, MARCUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 1667 (1914).

⁴ THÖRNER, ZINCKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 1475 (1877).

⁵ SAGUMENNY: Bull. Soc. chim. France (2), **34**, 329 (1880).

⁶ Org.-Synth. **14**, 12 (1934).

⁷ WERTHEIMER: Monatsh. Chem. **26**, 1536 (1905). — THÖRNER, ZINCKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 68, 1397 (1878).

⁸ PAAL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 911 (1884).

⁹ GOMBERG, BACHMANN: Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 246 (1927).

¹⁰ SCHMIDLIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 430 (1908).

¹¹ KOOPAL: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **34**, 167 (1915).

¹² STRAUS, DÜTZMANN: Journ. prakt. Chem. (2), **103**, 43 (1922).

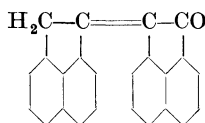
¹³ DELACRE: Bull. Soc. chim. France (4), **5**, 952, 1152 (1909).

¹⁴ TSCHITSCHIBABIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2423 (1908).

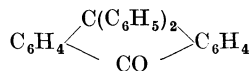
¹⁵ STAUDINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 531 (1911).

¹⁶ KOHLER, HERITAGE: Amer. chem. Journ. **34**, 571 (1905).

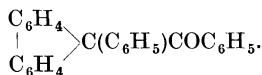
¹⁷ KOHLER: Amer. chem. Journ. **36**, 191 (1906).

84. *Biacenaphthylidenon*

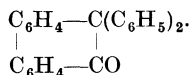
Acenaphthenon, A + etwas NaOH, oder + Acetylchlorid kochen.¹

85. *10.10-Diphenylanthron*

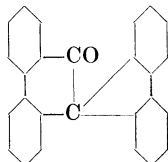
1. ms-Phenyloxanthranol, Bzl, H₂SO₄. A: gering.²
2. ms-Chlor-ms-phenylanthron, Bzl, AlCl₃ 50°.²
3. Sym. Phthalylchlorid oder Diphenylphthalid, Bzl, AlCl₃.³
4. 1 g Phthalyltetrachlorid, 4 g Bzl 40° + 3,5 g AlCl₃. 1 St. Wb. A: über 40%.²
5. Phthalsäureester, 4 Mol C₆H₅MgBr, Ä. Dest.⁴

86. *9-Phenyl-9-benzoylfluoren*

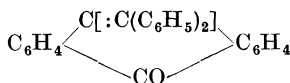
1. K-Tritan, Benzoylchlorid, Bzl Wb.⁵
2. α.α-Diphenyl-β-diphenylenaethylen ox.⁶

87. *Diphenylphenanthron*

9-Oxy-9-(α-oxybenzhydryl)fluoren in 8 T. H₂SO₄ i. d. K.⁷

88. *Diphenylenphenanthron*

1. α.β-Dibrom-α.β-bis-diphenylenaethan, Wasser 8 Stn. 150°.⁸
2. Fluorenon, Ä + Acetylchlorid, Zinkstaub.⁶
3. 20 g Fluorenonoxim, 150 cem rauch. HCl + 25 g Sn in 2 T, Wb.⁹
4. Di-biphenylenaethen ox.⁶
5. α.β-Diacetoxy-α.β-bis-diphenylenaethan, 70proz. H₂SO₄ 100°.⁶

89. *Anthrafuchson*

19 g Anthron, wenig Xylol + 23 g Benzophenonchlorid 2½ Stn. kochen. A: 50%.¹⁰

¹ GRAEBE, JEQUIER: Liebigs Ann. **290**, 199 (1895).

² HALLER, GUYOT: Bull. Soc. chim. France (3), **17**, 875 (1897).

³ COPISAROW: Journ. chem. Soc. London **111**, 17 (1917).

⁴ HOWELL: Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 2335 (1920).

⁵ HANRIOT, SAINT-PIERRE: Bull. Soc. chim. France (3), **1**, 779 (1889).

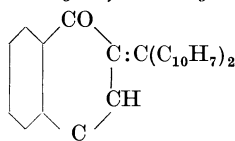
⁶ KLINGER, LONNES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 2152 (1896).

⁷ MEERWEIN: Liebigs Ann. **396**, 246 (1913).

⁸ GRAEBE, STINDT: Liebigs Ann. **291**, 5 (1896).

⁹ KLIEGL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 2492 (1910).

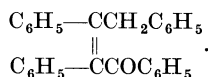
¹⁰ PADOVA: Compt. rend. Acad. Sciences **143**, 122 (1906).

90. 1-Oxo-2-(di- α -naphthylmethyl)1.2-dihydronaphthalin

8 g 1-Oxynaphthoesäure-2-methylester, Bzl allm. auf 33 g α -NaphthylMgBr, Ä. 4 Stn. kochen. A: 60%.¹

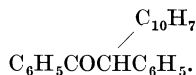
91. β -Phenyl- α -naphthylpinakolin $C_6H_5C(C_{10}H_7)_2COC_6H_5$.
Phenyl- α -naphthylketon + Zn + alk. HCl 30 Stn. kochen.²

92. 1.2.3.4-Tetraphenylbuten-2-on-1



Desoxybenzoin, Acetanhydrid mit BF_3 sättigen.³

93. *Sym. Tetraphenylacetone* $(C_6H_5)_2CHCOCH(C_6H_5)_2$.
5 g Diphenyllessigester Wb. + allm. 3,5 g Na. 4 Stn. schütteln. A: 0,75 g.⁴

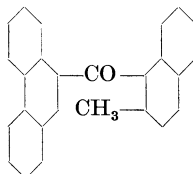
94. α -Naphthoyldesoxybenzoin

Diphenyl- α -naphthylglykol, H_2SO_4 .⁵

95. Pentaphenylacetone.

3 g Triphenylmethyl-Na, 200 ccm Ä + 2,8 g Diphenylacetylchlorid im N_2 -Strom. A: 40%.⁶

96. 2-Methyl-1-(phenanthroyl-9'-)-naphthalin



22,2 g Phenanthrencarbonsäure-9-chlorid, 17 g β -Methylnaphthalin, 85 g Tetra-chloräthan, 17 g $AlCl_3$, 5 Stn. 100°. A: 10 g.⁷

XX. Alicyclische Ketonaldehyde und Diketone.

Ketoaldehyde.

Aus cyclischen Ketonen mit Natrium oder Natriumaethylat und Ameisensäureester.

Oxymethylencyclopentanone: Cyclopentanone, Amylformiat, Na (3).

1-Methylalicyclohexanon-2: Cyclohexanon, Isoamylformiat, Na (7).

¹ PREISSECKER: Monatsh. Chem. **35**, 905 (1914).

² ELBS: Journ. prakt. Chem. (2), **35**, 505 (1887).

³ MEERWEIN, VÖSSEN: Journ. prakt. Chem. (2), **141**, 151 (1934).

⁴ VORLÄNDER, RACK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 1126 (1923).

⁵ ORECHOW, TIFENEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **178**, 1619 (1924).

⁶ WIELAND, KLOOS: Liebigs Ann. **470**, 211 (1929).

⁷ FIESER, DIETZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1830 (1929).

- α-Formylsuberon*: Suberon, Amylformiat, Na (10).
3-Methyl-1-formylcyclohexanon-2: 1-Methylcyclohexanon-2, Isoamylformiat, Na (12).
1-Methyl-3-formylcyclohexanon-4: 1-Methylcyclohexanon-4, Aethylformiat, Na (13).
4-Methyl-1-methylcyclohexanon-2: analog (13).
Oxymethylendihydroisophoron: Dihydroisophoron, Amylformiat, Na-Aethylat (27).
2-Formylmenthon: Menthon, Isoamylformiat, Na (31).
3-Formylcampher: Campher, Aethylformiat, Na (42).

Nach GRIGNARD.

- 3-Formylcampher*: α -CamphylMgBr, Ä, Amylformiat (42).

Weitere Synthesen.

- 3-Formylcampher*: α -Bromcampher, Na-Methylat (42).

Orthodiketone:

- 1.1.2.2-Tetramethylcyclopentandion-3.4, 5.5-Dibromderivat*: 4-Brom-2.2.3.3-Tetramethylbicyclo[0.1.1.]pentanol-1-on-5 mit Br-Eg (21).
Carbocamphenilonon: oxycamphenilonsaures Pb dest. (38).

Metadiketone.

Durch Dimerisation.

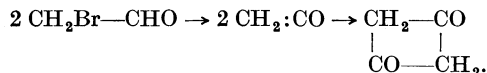
- Cyclobutandion-1.3*: Selbstkondensation von Keten (1).¹
1.3-Dimethylcyclobutandion-2.4: Methylketen aufbewahren (4).
1.1.3.3-Tetramethylcyclobutandion-2.4: Dimethylketen bei 20° stehen (15).
1.1.3.3-Tetraethylcyclobutandion-2.4: Diaethylketen 100° (32).

Durch Kondensation von δ -Ketonsäureestern,

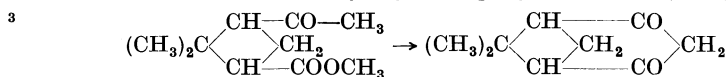
die man durch Anlagerung von Na-Malonester an α,β ungesättigte Ketone oder Alkylidenacetessigester, oder von Na-Acetessigester an α,β ungesättigte Ester erhalten kann. Man verseift, wobei CO₂ abgespalten wird.

- Methyldihydroresorcin*: Acetessigester-Na, Crotonsäureester (5).
1-Methylcyclohexen-1-ol-2-on-6: γ -Propionylbuttersäureester, Na-Aethylat (6).
Dimethyldihydroresorcin: Na-Malonester, Aceton oder Phoron.² β,β -Dimethyl- γ -acetylbuttersäuremethylester, Na-Aethylat (11).
Isopropyldihydroresorcin: Na-Malonester, Isobutylidenacetone (19).
4.6-Diketonopinan: Pinononsäuremethylester, Na, Methylat, A oder Na, Toluol.³

¹ Ebenso aus Bromacetaldehyd mit N(CH₃)₃. KÖTZ: Journ. prakt. Chem. (2), 103, 239 (1922).



² Am besten mit reinem Mesityloxyd. Org.-Synth. 15, 14 (1935).



GUHA, GANAPATHI: Current Sci. 4, 312 (1935).

Durch Alkylierung.

Tetramethylorcin: Orcin, KOH, CH₃J (40).

Pentamethylorcin: ebenso (40).

Weitere Synthesen.

1.1.3.3-Tetramethylcyclobutan-dion-2.4: Isobutyrylchlorid, Triäthylamin. α -Bromisobutyrylbromid mit Silberpulver¹ oder Cu-Zn (15).

Trimethylcyclopentandion: α . β -Dimethylbernsteinsäureester, alk. Na-Aethylat (35).

Cyclopenten-1-dion-3.5, 1.4-Dichlorderivat: Dichlorlävulinsäure oder Pentachlorhexen-3-on-5-säure, H₂SO₄ (36).

Paradiketone.

Nach GRIGNARD.

1.1.4-Trimethylcyclohexen-3-dion-2.5: p-Xylochinon, CH₃MgJ, Ä (37).

Phloron: Toluchinon, CH₃MgJ, Ä (44).

Weitere Synthesen.

Tetrahydro-p-chinon: bernsteinsaures Ca dest. (2).

Phloron: Diacetyl, KOH (44).

Di-tert.-butylbenzochinon-1.4: Hydrochinon, tert. Butylchlorid, FeCl₃ (46).

Mit einer extracyclischen Ketongruppe.

Intramolekulare Kondensation von Ketonsäureestern.

1-Aethylonocyclopentan-2: δ -Acetylvaleriansäureester, Na-Aethylat (8).

1-(Propylon-1-)cyclopentan-2: Octanon-6-säure-1-ester, Na-Aethylat (14).

1-(Propylon-1'-)cyclohexanon-2: Nonanon-7-säure-1-ester, Na-Aethylat (16).

α -Acetyl- β -methylcyclopentan-2: γ -Methyl- δ -acetylvaleriansäureester, Na-Aethylat (34).

3-Methoethyl-1-acetylcyclopentan-5: 3-Methoethylheptanon-6-säure-1-ester, Na (29).

Kondensation von Cyclohexanon-3 mit Essigester und Natrium.

1-Aethylonocyclohexanon-3: Cyclohexanon, Essigester, Na (9).

1-Methyl-4-acetylcyclohexanon-3: 1-Methylcyclohexanon-3, Essigester, Na (17).

1.1-Dimethyl-4-acetylcyclohexanon-3: 1.1-Dimethyl-4-acetylcyclohexanon, Essigester, Na (25).

Durch Alkylierung.

1-Aethyl-1-acetylcyclopentan-2: 1-Acetylcyclopentan-2-Na, C₂H₅J (18).

1-Methyl-1-propionylcyclopentan-2: 1-Propionylcyclopentan-2-Na, CH₃J (20).

1-Aethyl-1-acetylcyclohexanon-2: 1-Acetylcyclohexanon-2-K, C₂H₅J (23).

1.4-Dimethyl-1-acetylcyclohexanon-2: 1-Methyl-4-acetylcyclohexanon-3-Na (K), CH₃J (26).

1-Aethyl-1-propionylcyclopentan-2: 1-Propionylcyclopentan-2-Na, C₂H₅J (30).

4-Acetylmenthon: 1-Methyl-4-äthylcyclohexanon-3-K, Isopropyljodid (33).

¹ Verdünnungsmittel Sand.

Durch Ringschluß mit Schwefelsäure.

1.1-Dimethyl-2-acetylcyclohexanon-3: Acetylmethylheptenon oder 2-Methylnonen-2-dion-6,8, H₂SO₄ (24).

Weitere Synthesen.

1-Aethyl-4-aethylonocyclohexen-1-on-3: 3-Aethylonocandion-2,6, HCl. Mit Diäthylanilin (39).

1.1.5-Trimethyl-2-acetylcyclohexen-4-on-3: Mesityloxyd, Na-Acetylaceton (41).

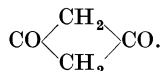
3-Acetonycampher: Camphenylacetylchlorid, Na-Malonester (43).

Mit zwei extracyclischen Ketongruppen.

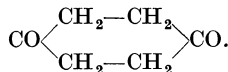
Hexahydrobenzoylacetone: Hexahydroacetophenon, Essigester, Na-Aethylat (22).

1.2-Diacethylcyclopentadien-2,5, 4-Nitroderivat: Acetonylaceton, Nitromalondialdehyd-Na (45).

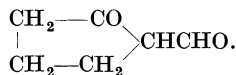
Beschreibung der Synthesen.

1. *Cyclobutandion-1,2*

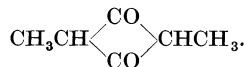
Selbstkondensation von Keten 0° 1 St. Rohr.¹ Oder 5 g Bromacetaldehyd, etwas über 1 Mol Triäthylamin, 2 Stn. Rohr 130—135°. A: 1,5 g.²

2. *Tetrahydro-p-chinon*

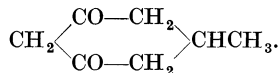
Bernsteinsaures Ca dest. A: sehr gering.³

3. *Oxymethylencyclopentanone*

Cyclopentanone, Amylformiat, Na.⁴

4. *1,3-Dimethylcyclobutandion-2,4*

Methylketen, viel Ä 2 T aufbewahren.⁵

5. *Methylidihydroresorcin*

Etwas über 1 Mol Acetessigester, Crotonsäureester, alk. Na-Aethylat Wb. Reakt. Pr. + 2 Mol KOH, Wasser kochen, ansäuern, kochen bis Ende der CO₂-Entw.⁶

¹ CHICK, WILSMORE: Journ. chem. Soc. London **97**, 1984 (1910).

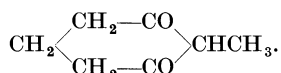
² KÖTZ: Journ. prakt. Chem. (2), **103**, 239 (1922).

³ FEIST: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 739 (1895).

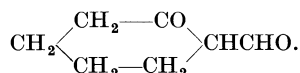
⁴ WALLACH, STEINDORFF: Liebigs Ann. **329**, 114 (1903).

⁵ STAUDINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 542 (1911).

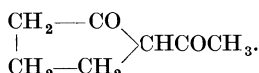
⁶ CROSSLEY, RENOUF: Journ. chem. Soc. London **107**, 605 (1915).

6. *1-Methylcyclohexen-1-ol-2-on-6*

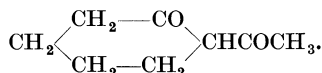
6 g γ -Propionylbuttersäureester auf 2 g Na, Ä, 4 g A. A: fast quant.¹

7. *1-Methylalicyclohexanon-2*

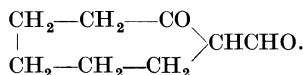
20 g Cyclohexanon, 24 g Isoamylformiat, 50 ccm Ä + in 15 Min. 4,6 g Na. A: 16 g.²

8. *1-Aethylonocyclopentanon-2*

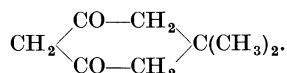
δ -Acetylvaleriansäureester, 1 T. Ä auf Na-Aethylat, Ä. 3 St. rühren. A: 90%.³

9. *1-Aethylonocyclohexanon-3*

50 g Cyclohexanon, 150 g Essigester, 11,5 g Na. A: 15%.⁴

10. *α -Formylsuberon*

Suberon, Amylformiat, Na.⁵

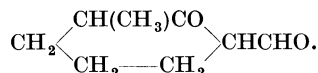
11. *Dimethyldihydroresorcin*

1. 160 g Malonester, 116 g Aceton auf 136 g Na-Aethylat, Ä. Mehrere Stunden stehen.⁶

2. 13 g Phoron, 2 Mol Na-Malonester, A kochen. A: 5,5 g.⁷

3. β,β -Dimethyl- γ -acetylbuttersäuremethylester, Na-Aethylat, Ä.⁸

4. 400 ccm A, 23 g Na, 170 g Malonester + 100 g Mesityloxyd 2 Stn. kochen, rühren, + 125 g KOH, 575 ccm Wasser 6 Stn. Wb. rühren. A: 85%.⁹

12. *3-Methyl-1-formylcyclohexanon-2*

¹ BLAISE, MAIRE: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 425 (1908).

² BORSCHÉ: Liebigs Ann. **377**, 84 (1910).

³ BLAISE, KÖHLER: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 716 (1910).

⁴ BORSCHÉ: Liebigs Ann. **377**, 87 (1910).

⁵ WALLACH, STEINDORFF: Liebigs Ann. **329**, 128 (1903).

⁶ STOBBE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 1956 (1901).

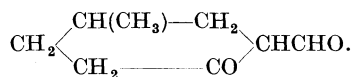
⁷ VORLÄNDER, KNÖTZSCH: Liebigs Ann. **294**, 335 (1896).

⁸ VORLÄNDER, GÄRTNER: Liebigs Ann. **304**, 20 (1898).

⁹ VORLÄNDER: Ztschr. analyt. Chem. **77**, 245 (1929). — Ztschr. angew. Chem. **42**, 46 (1929). — CHAVANNE, MILLER, CORNET: Bull. Soc. chim. Belg. **40**, 673 (1931). — Org.-Synth. 15, 14 (1935).

50 g 1-Methylcyclohexanon-2, Ä, 60 g Isoamylformiat in $\frac{3}{4}$ Stn. auf 10,4 g Na, 16 ccm Ä. E.K. 12 Stn. stehen.¹ A: 53%.

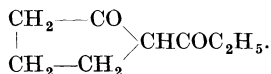
13. 1-Methyl-3-formylcyclohexanon-4



1-Methylcyclohexanon-4, Ameisensäureester, Na, Ä.²

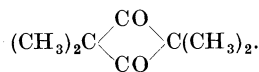
Analog 4-Methyl-1-methylalicyclohexanon-2.³

14. 1-(Propylon-1'-)cyclopentanon-2



Octanon-6-säure-1-ester, Na-Aethylat, Ä.⁴

15. 1.1.3.3-Tetramethylcyclobutandion-2.4

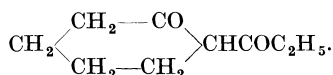


1. Dimethylketen 2 T 20°.⁵

2. 100 g Isobutyrylchlorid, CS₂ in H₂ auf 95 g Triäthylamin, CS₂, schütteln, + etwas Triäthylamin 12 Stn. stehen. A: über 18,3%.^{6, 7}

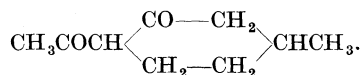
3. 100 g α-Bromisobutyrylbromid, 500 ccm Ä (oder Ligroin) + Ag-Pulver, Sand oder Cu-Zn schütteln.⁷

16. 1-(Propylon-1'-)cyclohexanon-2



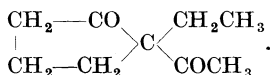
Nonanon-7-säure-1-ester, Na-Aethylat, Ä.⁴

17. 1-Methyl-4-acetylcyclohexanon-3



30 g 1-Methylcyclohexanon-3, 90 g Essigester E.K. + 6 g Na stehen. A: 30%.⁸

18. 1-Aethyl-1-acetylcyclopentanon-2



1-Acetylcyclopentanon-2-Na + C₂H₅J.⁹

¹ J. MEYER: Diss. Göttingen 38 (1913). — AUWERS, KRÖLLPFEIFFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 48, 1229 (1915).

² SEN-GUPTA: Journ. chem. Soc. London 107, 1361 (1915).

³ WALLACH, STEINDORFF: Liebigs Ann. 329, 119 (1903).

⁴ BLAISE, KOEHLER: Compt. rend. Acad. Sciences 148, 1403 (1909).

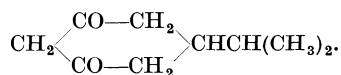
⁵ STAUDINGER, OTT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 2216 (1908).

⁶ WEDEKIND, MILLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 1272 (1909).

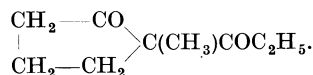
⁷ WEDEKIND, WEISSWANGE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 1644 (1906).

⁸ LESER: Bull. Soc. chim. France (3), 23, 372 (1900).

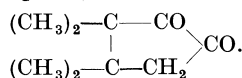
⁹ BLAISE, KOEHLER: Bull. Soc. chim. France (4), 7, 717 (1910).

19. *Isopropyldihydroresorcin*

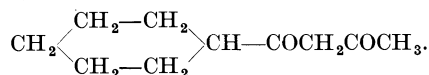
170 g Malonester, 112 g Isobutyridenaceton auf 23 g Na, 275 ccm A 2 Stn. Wb. Mit wäss. KOH 15 Min. kochen, schwach ansäuern, kochen. A: 70%.¹

20. *1-Methyl-1-propionylcyclopentanon-2*

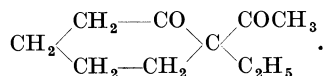
1-Propionylcyclopentanon-2-Na + CH₃J. A: quant.²

21. *1.1.2.2-Tetramethylcyclopentandion-3.4*

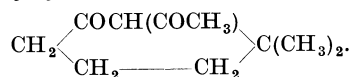
5.5-Dibromderivat: 4-Brom-2.2.3.3-Tetramethylbicyclo[0.1.1]petanol-1-on-5 + 1 Mol Brom-Eg. A: quant.³

22. *Hexahydrobenzoylacetone*

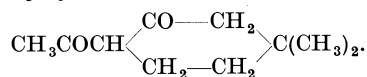
Hexahydroacetophenon, Essigester, Na-Aethylat.⁴

23. *1-Aethyl-1-Acetylcyclohexanon-2*

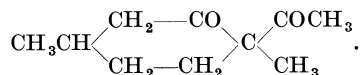
1-Acetylcyclohexanon-2, C₂H₅J, alk. K-Aethylat.⁵

24. *1.1-Dimethyl-2-acetylcyclohexanon-3*

- 100 g Acetylmethylheptanon, 600 g 80proz. H₂SO₄ 2 Stn. stehen.⁶
- 300 g 2-Methylnonen-2-dion-6.8 allm. in 900 g H₂SO₄ 0°. A: 170 g.⁷

25. *1.1-Dimethyl-4-acetylcyclohexanon-3*

1.1-Dimethylcyclohexanon-3, Essigester, Na.⁸

26. *1.4-Dimethyl-1-acetylcyclohexanon-2*

¹ CROSSLEY, PRATT: Journ. chem. Soc. London **107**, 173 (1915).

² Siehe Note 9 auf S. 890.

³ FRANCIS, WILLSON: Journ. chem. Soc. London **103**, 2245 (1913).

⁴ GODCHOT: Compt. rend. Acad. Sciences **151**, 1132 (1910).

⁵ LESER: Compt. rend. Acad. Sciences **141**, 1033 (1905).

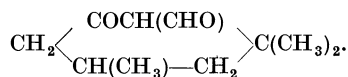
⁶ LESER: Bull. Soc. chim. France (3), **21**, 547 (1899).

⁷ LESER: Ann. Chim. (8), **26**, 243 (1912).

⁸ LESER: Compt. rend. Acad. Sciences **149**, 1080 (1909).

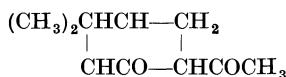
24 g 1-Methyl-4-acetylcyclohexanon-3, 24 g CH_3J + 3 g Na(K), Methanol stehen bis neutral.¹

27. *Oxymethylendihydroisophoron*



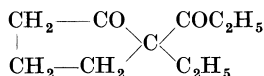
Dihydroisophoron, Ameisensäureamylester, NaAethylat.²

29. *3-Methoethyl-1-acetylcyclopentanon-5*



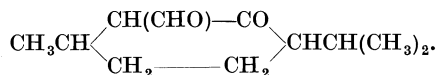
13 g 3-Methoethylheptanon-6-säure-1-ester, 8 g Xylol, 1,6 g Na. A: 10 g Cu-Salz.³

30. *1-Aethyl-1-propionylcyclopentanon-2*



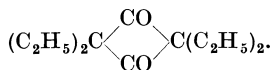
1-Propionylcyclopentanon-2-Na + $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. A: quant.⁴

31. *2-Formylmenthon*



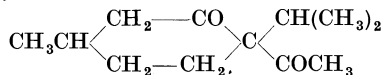
30 g Isoamylformiat auf 150 g Ä, 7,6 g Na, 51 g Menthon E.K. tropfen. A: 30 g.⁵

32. *1.1.3.3-Tetraethylcyclobutandion-2.4*



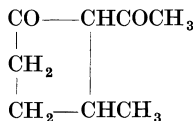
Diaethylketon 6 T 100°.⁶

33. *4-Acetylmenthon*



25 g 1-Methyl-4-aethyloncylohexanon-3, 30 g Isopropyljodid auf 6 g K, 60 g A. Rohr 3 Stn. Wb. A: mäßig.⁷

34. *α-Acetyl-β-methylcyclopentanon*



γ-Methyl-δ-acetylvaleriansäureester, alk. Na-Aethylat.⁸

¹ LESER: Bull. Soc. chim. France (3), 25, 198 (1901).

² D. R. P. 119862 (1901).

³ BAEYER, OEHLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 29, 32 (1896).

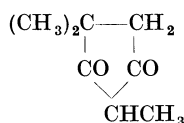
⁴ BLAISE, KOEHLER: Bull. Soc. chim. France (4), 7, 718 (1910).

⁵ BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR: Liebigs Ann. 281, 394 (1894).

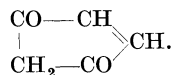
⁶ STAUDINGER, MAIER: Liebigs Ann. 401, 297 (1913).

⁷ LESER: Compt. rend. Acad. Sciences 134, 1115 (1902).

⁸ GODCHOT: Compt. rend. Acad. Sciences 176, 1151 (1923).

35. *Trimethylcyclopentandion*

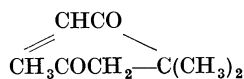
α,β -Dimethylbernsteinsäureester, alk. Na-Aethylat. Wb.¹

36. *Cyclopenten-1-dion-3.5*

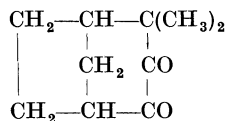
1.4-Dichlorderivat: 1. 20 g Dichlorlävulinsäure, 80 g H₂SO₄ 20 Min. 100°. ²

2. 2.2.4.6.6-Pentachlorhexen-3-on-5-säure, 15 T. H₂SO₄ 90—95°. A: 25%. ³

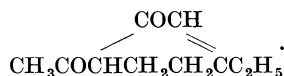
Analog 1.4.4-Trichlorderivat. A: 50%. ³

37. *1.1.4-Trimethylcyclohexen-3-dion-2.5*

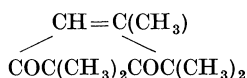
p-Xylochinon, CH₃MgJ, Ä.⁴

38. *Carbocamphenilonon*

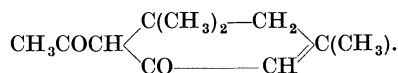
Oxycamphenilonsaures Pb dest.⁵

39. *1-Aethyl-4-ethylonocyclohexen-1-on-3*

3-Aethylonocandion-2.6, Bzl mit HCl sätt., Reakt.-Prod. + Diaethylanilin 140°. ⁶

40. *Tetramethylorcin*

Orcin, A, CH₃J, üb. KOH⁷ kochen. Daneben *Pentamethylorcin*.⁷

41. *1.1.5-Trimethyl-2-acetylcyclohexen-4-on-3*

Mesityloxyd, 2 Mol Na-Acetylaceton, A u. Überdr. von 600—700 mm 3 T kochen.⁸

¹ LE PELETIER: Ann. Chim. (9), **19**, 327 (1923).

² WOLFF, BÜDEL: Liebigs Ann. **294**, 192 (1896).

³ ZINCKE, FUCHS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 517 (1893).

⁴ BAMBERGER, BLANGEY: Liebigs Ann. **384**, 300 (1911).

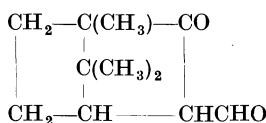
⁵ HINTIKKA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 512 (1914).

⁶ BLAISE, MAIRE: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 422 (1908).

⁷ HERZIG, WENZEL, ERTHAL: Monatsh. Chem. **32**, 470, 491 (1911).

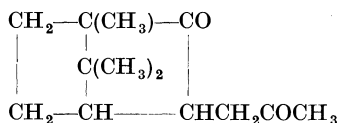
⁸ SCHEIBER, MEISEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 261 (1915).

42. 3-Formylcampher



1. 200 g Campher, 750 ccm Ä auf 31 g Na, 50 ccm Ä E.K. + in 1½ Stn. 175 g Ameisensäureester, 12 Stn. stehen. A: 70%.¹ Oder in Toluol.¹
2. α-Bromcampher, 2 Mol Na-Methylat, Xylol kochen. A: 50%.²
3. α-Bromcampher, Ameisensäureamylester, Mg, Ä.³

43. 3-Acetylcampher

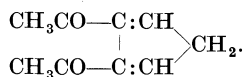


Camphenylacetylchlorid, Na-Malonester, Bzl 7 Stn. kochen, 8 T stehen. A: 33%.⁴

44. Phloron O:C₆H₂(CH₃)₂:O.

1. 5 g Diacetyl + 5 ccm 33proz. KOH Wb. A: 0,2 g.⁵
2. Toluchinon, CH₃MgJ, Ä.⁶

45. 1.2-Diacetylcyclopentadien-2.5



4-Nitroderivat: 6,8 g Acetylaceton, 8 g Nitromalondialdehyd-Na, 250 ccm Wasser 2 T stehen. A: 75%.⁷

46. Di-tert.-butylbenzochinon-1.4 O:C₆H₂[C(CH₃)₂]:O.

11 g Hydrochinon, 18 g tert.-Butylchlorid, 2,5 g FeCl₃ 10 Min. schütteln.⁸

XXI. Aromatische Ketonaldehyde.

Aus den Natriumverbindungen von Ketonen mit Ameisensäureester.

Benzoylacetalddehyd:⁹ Acetophenon-Na, Aethylformiat (1).

α-Formylpropioiphenon: Aethylphenylketon-Na, Aethylformiat (4).

α-Formylbutyroiphenon: Propylphenylketon-Na, Aethylformiat (7).

Phenylisobutyrylacetalddehyd: Isopropylbenzylketon-Na, Aethylformiat (13).

Hydrindon-1-aldehyd-2: Hydrindon-1, Na-Aethylat, Aethylformiat (32).

Nach GRIGNARD.

Benzylglyoxal, Diaethylacetal: BenzylMgCl, Ä, Diaethoxyessigsäurepiperidid (2).

¹ BREDT, SANDKUHL: Liebigs Ann. **366**, 62 (1909). — POPE, READ: Journ. chem. Soc. London **103**, 446 (1913).

² BRÜHL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2074 (1904).

³ MALMGREN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 2635 (1903).

⁴ RUPE, WERDER, TAKAGI: Helv. chim. Acta **1**, 337 (1918).

⁵ DIELS, BLANCHARD, V. D. HEYDEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 2361 (1914).

⁶ BAMBERGER, BLANGHEY: Liebigs Ann. **384**, 320 (1911).

⁷ HALE: Journ. Amer. chem. Soc. **34**, 1585 (1912).

⁸ GUREWITSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2427 (1899).

⁹ Verbindungen dieser Reihe werden jetzt meist als Oxymethylenketone aufgefaßt.

Weitere Synthesen.

Cuminalbrenztraubensäurealdehyd, Oxim: Cuminaldehyd, Isonitrosoaceton, NaOH (40).

XXII. Aromatische Diketone.

Mit einer *carbonylhaltigen normalen Seitenkette*:

Orthodiketone.

Methyl-p-tolylglyoxal, Oxim: Isonitrosoaceton, p-Toluoldiazoniumchlorid, NaOH (6).

Benzaldiacetyl, Oxim: Diacetylmonoxim, Benzaldehyd, KOH (33).

Metadiketone.

Aus Ketonen und Estern oder Säurechloriden

mit *alkoholfreiem Na-Aethylat, Na oder NaNH₂*:

Benzoylacetone: Acetophenon, Essigester, Na-Aethylat oder Aceton, Aethylbenzoat, NaNH₂ (3).¹

ω-Propionylacetophenon: Acetophenon, Propionsäureester, Na-Aethylat oder Methylaethylketon, Aethylbenzoat, NaNH₂ (5).

ω-Butyrylacetophenon: Acetophenon, Buttersäureester, Na-Aethylat (11).

Isovalerylacetophenon: analog (11).

Phenylacetylpinakolin: Methyl-tert.-butylketon, Phenylessigester, Na (22).

ζ.δ-Dioxo-γ-methyl-δ-phenyloctan: 3-Methylheptanon-6, Aethylbenzoat, NaNH₂ (23).

Pentamethylbenzoylacetone: Pentamethylacetone, Acetylchlorid, NaNH₂ (24).

Cinnamoylacetone: Aceton, Zimtsäuremethylester, Na (35).

Propionylcinnamoylmethan: Methylaethylketon, Zimtsäuremethylester, Na (39).

Durch Alkylierung.²

α-Acetylpropiophenon: Benzoylacetone-Na, CH₃J (10).

Durch Ringsprengung.

Phenylacetylpinakolin: 3-Nitro-2-phenyl-1-trimethylacetylcyclopropan, Na-Methylat (22).

Verbindungen mit *gegabelter Seitenkette*.

Phenyldiacetylmethan, 2.4-Dinitroderivat: 4-Chlor-1.3-dinitrobenzol, Na-Acetylacetone (8).

Benzoyldiacetylmethan, α-Chlorderivat: Acetylacetone, Benzaldehyd, HCl (12).

ms-Benzalacetylacetone: Acetylacetone, Benzaldehyd, Piperidin; *3-Nitroderivat*: m-Nitrobenzaldehyd, Acetylacetone, Piperidin (36).

¹ Hinausgehend über die AlCl₃-Reaktion lassen sich mit *Borfluorid* Synthesen von β-Diketonen nach der Gleichung:



bei starker Abkühlung durchführen. *Benzoylacetone* A: 83%. *β-Acetyltetralon* A: 83%. *2-Acetylcyclohexanon-1* A: 56%. *2-Methyl-2.4-diketoheptan* A: 62,5%. MEERWEIN: Journ. prakt. Chem. (2), 141, 149 (1934).

² Als Lösungsmittel sind Aceton und seine Homologen den meist verwendeten Alkoholen vorzuziehen. Am besten arbeitet man außerdem mit *K*-Verbindungen. FORKEL: Diss. Leipzig (1925). — WEYGAND: Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 688 (1928).

Verbindungen mit zwei carbonyltragenden Seitenketten.
Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

In das Benzol selbst läßt sich mittels AlCl_3 nur *ein* Acylrest einfügen. Homologe des Benzols dagegen, welche zwei Alkylgruppen in *m*-Stellung enthalten, können zwei Acylreste aufnehmen.¹ Dabei kann ein Acetyl- einen Propionylrest und umgekehrt ein Propionylrest ein Acetyl verdrängen.²

2.4-Diacetyl-m-xylol: *m*-Xylol, Acetylchlorid, AlCl_3 (15).

eso-Diacetylmesitylen: Mesitylen oder *eso*-Propionylmesitylen, Acetylchlorid, AlCl_3 (18).

eso-Diacetylisodurool: 1.2.3.5-Tetramethylbenzol, Acetylchlorid, AlCl_3 (19).

eso-Diacetyldurool: 1.2.4.5-Tetramethylbenzol, Acetylchlorid, AlCl_3 (20).

eso-Dipropionylmesitylen: Mesitylen oder *eso*-Acetylmesitylen, Propionylchlorid, AlCl_3 (21).

eso-Dibutrylmesitylen: analog (21).

eso-Diisobutrylmesitylen: analog (21).

eso-Diisovalerylmesitylen: analog (21).

eso-Dioenanthoylmesitylen: analog (21).

eso-Dipropionyldurool: 1.2.4.5-Tetramethylbenzol, Propionylchlorid, AlCl_3 (26).

1.3.5-Triaethyl-2.4-diacetylbenzol: 1.3.5-Triaethylbenzol, Acetylchlorid, AlCl_3 (25).

Mit Zinkalkyl.

1.4-Dipropionylbenzol: Terephthalylchlorid, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (14).

XXIII. Verbindungen mit Cycloketonresten.

3.5-Diketo-1-benzylcyclohexan: Styrylessigester, Acetessigester, Na (16).

5.5'-Dioxo-3.3'.3'-tetramethyl-di(cyclohexen-6-yl): 3-Chlor-1.1-dimethylcyclohexen-3-on-5, Na (27).

α -Dicarvelon: Carvon mit Zinkstaub oder el. red. (28).

Phenylhydroresorcin: β -Phenyl- γ -acetylbuttersäureester, Na-Aethylat (37).

1-Benzoylcyclopentanon-2: δ -Benzoylvaleriansäureester, NaNH_2 (38).

1-Benzoylcyclohexanon-2: ε -Benzoylcaprinsäureester, NaNH_2 . Cyclohexanon-Na, Benzoylchlorid (42).

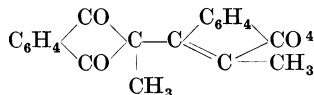
1.1-Dimethyl-2-phenylcyclohexandion-3.5: Phenylessigester, Mesityloxyd, Mg (43).

1.1.2.5-Tetramethyl-2-benzoylacetylcyclopentan: Tetramethyl-2-acetylcyclopentan, Benzoessäureester, NaNH_2 . Acetophenon-Na, Campholsäureester (46).

1-Benzoylcyclopenten-1-on-5, 3-Nitro-5-iminoderivat: Nitromalondialdehyd-Na, HCl, β -Aminopropiophenon, NaOH (48).

Indandione.³

2-Methylindandion-1.3: aus Benzoylmethylessigester, 10 T. H_2SO_4 bei 100°. Mit P_2O_5 entsteht dagegen *2.2'-Dimethylisobindion*:



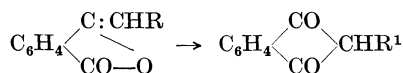
¹ BAUM, V. MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 3212 (1895). — V. MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 846, 1413, 2564 (1896). — Chem. Ztrbl. **1931 I**, 2395.

² WEIL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1285 (1897).

³ Über die Bildung von Indandionen aus aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Malonsäurechloriden und AlCl_3 siehe FREUND, FLEISCHER: Liebigs Ann. **373**, 291 (1910); **399**, 182 (1913); **402**, 51 (1914); **409**, 268 (1915); **414**, 7 (1917). — FLEISCHER, HITTEL, WOLFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 1849 (1920). — FLEISCHER: Liebigs Ann. **422**, 231 (1921). — D. R. P. 439 511 (1926).

⁴ SIMONIS, WOJACK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1837 (1937). — Analog *2.4-Di-*

Diketohydrindene entstehen durch Umlagerung von Alkyldenphthaliden mittels Na-Aethylat:

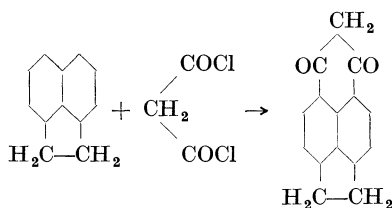


2.2-Dipropylindandion-1.3: Dipropylmalonylchlorid, Benzol, AlCl_3 (44).

1.3-Dioxo-4.7-dimethyl-2.2.5-triaethylhydrinden: Diaethylmalonylchlorid, 1.4-Dimethyl-2-aethylbenzol, AlCl_3 (45).

1.3-Dioxo-4.7-dimethyl-2.2.4'.4'-tetraethyl(cyclopenteno-1'.2'.5.6-)hydrinden: Diaethylmalonylchlorid, 4.7-Dimethyl-2.2-diaethylhydrinden, AlCl_3 (50).

peri-Acenaphthindandion: Malonylchlorid, Acenaphthen, AlCl_3 .



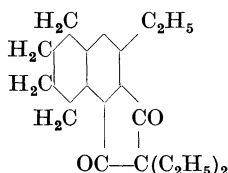
Analog entstehen die Homologen dieser Verbindung mit Monoalkylmalonylchlorid.²

Benz-4-methyl-2-diaethylindan-1.3-dion: Diaethylmalonylchlorid, Toluol, AlCl_3 (60).

4.5-Benzoindanon-1: β -(Naphthoyl-2-)propionylchlorid, AlCl_3 Wb.³

Benz-4-methyl-7-isopropyl-2-diaethylindan-1.3-dion: Diaethylmalonylchlorid, Cymol, AlCl_3 (61).

2.2.4-Triaethyltetrahydronaphth- α . β -indan-1.3-dion



2-Aethyltetralin, Diaethylmalonylchlorid, CS_2 , AlCl_3 1 St. Wb. A: 80%.⁴

Weitere Synthesen.

Naphthindandion: Naphthalindicarbonsäure-1.2-dimethylester, Essigester, Na (57).

2-Acetylhydrindon-1: o-Phthalaldehyd, Aceton, KOH (34).

α . γ -Diketo- β -methylhydrinden: Phthalsäureester, Na, Propionsäureester. 3-Aethylidenphthalid, Na-Methylat (31).

methylindandion-1.3 aus o-Toluyl methylessigester, *2.5(2.6)-Dimethylindandion-1.3* aus p-Toluyl methylessigester, *2.4.5-Trimethylindandion-1.3* aus as. m-Xyloylmethyl-essigester mit H_2SO_4 .

¹ LEUCHS, GESESICK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 954, 2576 (1893). — EIBNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2202 (1906).

² BLACK, SHAW, WALKER: Journ. chem. Soc. London **1931**, 272.

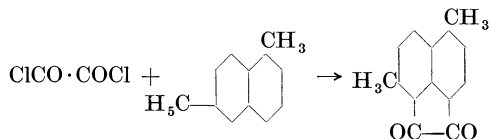
³ Lösungsmittel *Ligroin*. Analog *Homologe* und *Isomere*. MAYER, SIEGLITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 1852 (1922).

⁴ FLEISCHER, RETZE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 230 (1923).

Synthesen mit Oxalylchlorid.

Während sonst gewöhnlich Oxalylchlorid sich dem AlCl_3 gegenüber ebenso verhält wie Phosgen, kann es auf Peristellungen mit beiden C-Atomen wirken.¹ Verdünnungsmittel CS_2 .

5.8-Dimethylacenaphthenchinon-1.2: 1.6-Dimethylnaphthalin, Oxalylchlorid, AlCl_3 (62).



Mit *Malonylchlorid* wird ferner

1.8-Malonylnaphthalin aus Naphthalin, Malonylchlorid, AlCl_3 erhalten.

Ebenso aus Naphthalsäureanhydrid, Malonester und ZnCl_2 (64).

peri-Succinoylacenaphthen: β -(3-Acenaphthoyl)propionsäuremethylester in der AlCl_3 -NaCl-Schmelze (63).

Chinone.

Diphenylmonochinon, *4-Oxim*: Chinonmonoxim, Benzoldiazoniumchlorid, Lauge (54).

Diphenochinon-4.4', *3.5.3'.5'-Tetraiodderivat*: Phenol oder 2.4.6-Trijodphenol oder eine Oxybenzoesäure mit Jod und Sodalösung (55).

Fluorenychinon-2.7, *9.9-Dichlorderivat*: 4.4'-Dioxydiphenylcarbonsäure-2, PCl_5 (56).

Butadientoluchinon: Toluchinon, Butadien (58).

XXIV. Verbindungen mit Brückenbindung.

2.6-Dimethylbicyclo-1.3.3-nonadien-2.6-dion-4.8: Methylen-bis-acetylaceton, H_2SO_4 (9).

Dicampher: Campher, alk. Na-Methylat. α -Bromcampher mit Mg oder Na. *Pernitrosoderivat*: Pernitrosocampher-Ag, spontane Zersetzung (29).

α,β -*Di(camphenyl-3-)aethan*: 3-Oxy(Brom)methylcampher, oder 3-Methylencampher, Na (30).

Dicamphochinon: α -Bromcampher, Mg (47).²

3-Benzoylcampher: α -CampherylmgBr, Ä, Benzoesäuremethylester (49).

Di(campherylid-3-)aethan: α -Chlormethylencampher, Na (51).

α,γ -*Di(campherylid-3-)propan*: α -Chlormethylencampher, Acetessigester, Na-Aethylat (52).

α -*Benzal- α' -(campheryl-3-)aceton*: (Campheryl-3-)aceton, Benzaldehyd, NaOH (53).

Beschreibung der Synthesen.

1. *Benzoylacetaldehyd* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CHO}$.

1. 25 g Acetophenon + 10 g Na, 200 g A + CO u. 150 at 8 T 20°. A: 18 g Na-Verbindung.³

2. 25 T A, Na 0° + Acetophenon + 1½ Mol Ameisensäureester 3 T stehen. A: 90%.⁴

¹ LIEBERMANN, ZSUFFA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 209 (1911). — SCHÖNBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 2838 (1921). — LESSER, GAD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 242 (1927).

² Weniger gut mit Natrium.

³ STÄHLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 590 (1914).

⁴ MUMM, MÜNCHMEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 3338 (1910).

2. *Benzylglyoxal* $C_6H_5CH_2COCHO$.

Diaethylacetal: BenzylMgCl, Ä auf Diaethoxyessigsäurepiperidid.¹

3. *Benzoylacetone* $C_6H_5COCH_2COCH_3$.

1. 15 g Aceton, 30 g Aethylbenzoat, $NaNH_2$, 50 ccm Ä.²
2. 24 g Acetophenon + Na-Aethylat (aus 4 g Na) + 35 g Essigester 0° , 15 Min. stehen, + 20 g Acetophenon, Ä. A: 19 g.³

4. α -*Formylpropioiphenon* $C_6H_5COCH(CH_3)CHO$.

Na-Aethylat, Ä auf 54 g Aethylphenylketon, Aethylformiat 0° . A: 51 g.⁴

5. ω -*Propionylacetophenon* $C_6H_5COCH_2COC_2H_5$.

1. 130 g Aethylbenzoat, 80 g Methylaethylketon, 500 ccm Ä + in 2 Stn. 70 g frisches $NaNH_2$ -10° , schütteln, 8 Stn. 0° , 48 Stn. 20° . A: 40%.⁵
2. Acetophenon, Propionsäureester, Na-Aethylat.⁶

6. *Methyl-p-tolylglyoxal* $CH_3C_6H_4COCOCH_3$.

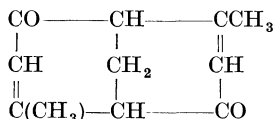
Oxim: Isonitrosoacetone, p-Toluoldiazoniumchlorid, 10proz. NaOH. A: 20%.⁷

7. α -*Formylbutyrophenon* $C_6H_5COCH(C_6H_5)CHO$.

Aethylformiat, Propylphenylketon kühlen, auf 1 T. Na, 15 T. Ä. A: gut.⁸

8. *Phenyldiacetylmethan* $C_6H_5CH(COCH_3)_2$.

2,4-Dinitroderivat: 10 g 4-Chlor-1,3-dinitrobenzol auf 10 g Na-Acetylacetone, A, Wb.⁹

9. *2,6-Dimethylbicyclo-1,3,3-nonadien-2,6-dion-4,8*

5 g Methylene-bis-acetylacetone in 1 Vol. H_2SO_4 0° rühren, stehen, dann Wb. A: 1 g.¹⁰

10. α -*Acetylpropioiphenon* $C_6H_5COCH(CH_3)COCH_3$.

Benzoylacetone-Na + $1\frac{1}{4}$ Mol CH_3J , Methanol 2 Stn. kochen.¹¹

11. ω -*Butyrylacetophenon* $C_6H_5COCH_2COCH_2CH_2CH_3$.

Acetophenon, Aethylbutyrat, Na-Aethylat.¹⁴ Analog ω -*Isovalerylacetophenon*.¹²

12. *Benzylldiacetylmethan* $C_6H_5CH_2CH(COCH_3)_2$.

α -*Chlorderivat*: Acetylacetone, Benzaldehyd 0° + HCl einl. A: 90%.¹³

13. *Phenylisobutyrylacetalddehyd* $C_6H_5CH(CHO)COCH(CH_3)_2$.

40 g Isopropylbenzylketone, 20 g Aethylformiat auf 6 g Na, 150 ccm A. 5 T stehen.¹⁴

¹ DAKIN, DUDLEY: Journ. biol. Chemistry **18**, 42 (1914).

² CHATTERJI, GHOSH: Journ. chem. Soc. London **113**, 446 (1918).

³ E. FISCHER: Anleitung 9. Aufl. 49 (1920).

⁴ REYNOLDS: Amer. chem. Journ. **44**, 313 (1910).

⁵ MICHAEL, HIBBERT: Liebigs Ann. **390**, 72 (1912).

⁶ D. R. P. 43847 (1888). ⁹ BORSCHKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 741 (1907).

⁷ BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR: Liebigs Ann. **281**, 397 (1894).

⁸ MUTTELET: Bull. Soc. chim. France (3), **17**, 808 (1897).

¹⁰ KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 2163 (1903).

¹¹ DIECKMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 2686 (1912).

¹² STYLOS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 2181 (1887).

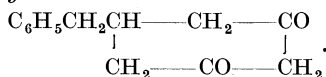
¹³ KNOEVENAGEL, WERNER: Liebigs Ann. **281**, 79 (1894).

¹⁴ KNORR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 699 (1895).

14. *1,4-Dipropionylbenzol* $C_6H_4(COC_2H_5)_2$.
Terephthalylchlorid, \ddot{A} + $Zn(C_2H_5)_2$, \ddot{A} .¹

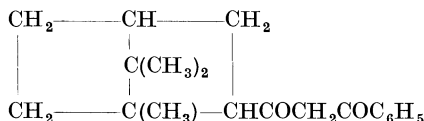
15. *2,4-Diacetyl-m-xylol* $(CH_3)_2C_6H_2(COCH_3)_2$.
m-Xylol, Acetylchlorid, CS_2 , 6 T. $AlCl_3$.²

16. *3,5-Diketo-1-benzylcyclohexan*



9,5 g Styrylessigester auf 6,5 g Acetessigester, 1,15 g Na, 15 ccm A. 4 Stn. kochen, 12 Stn. Wb. A: 55%.³

17. *Benzoylcamphanylmethan*



4,3 g $NaNH_2$, 25 ccm \ddot{A} 0° + 18 g Camphan-2-methylketon, 15 g Benzoesäure-ester, 20 ccm \ddot{A} mehrere Stunden rühren, 1 T stehen.⁴

18. *eso-Diacetylmesitylen* $(CH_3)_3C_6H(COCH_3)_2$.

1. 5 g Mesitylen, 12,5 g Acetylchlorid, 75 g CS_2 0° + allm. 30 g $AlCl_3$ 1 St. kochen.⁵
2. *eso-Propionylmesitylen*, Acetylchlorid, $AlCl_3$.⁶

19. *eso-Diacetylisodurol* $(CH_3)_4C_6(COCH_3)_2$.

2 g 1,2,3,5-Tetramethylbenzol, 5 g Acetylchlorid, 5 g $AlCl_3$ 15 Min. Wb. A: fast quant.⁷

20. *eso-Diacetyldurol* $(CH_3)_4C_6(COCH_3)_2$.

1 g 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, 2,5 g Acetylchlorid, 15 ccm CS_2 kühlen, + allm. 6 g $AlCl_3$ 15 Min. kochen. A: fast quant.⁷

21. *eso-Dipropionylmesitylen* $(CH_3)_3C_6H(COC_2H_5)_2$.

Mesitylen oder *eso-Acetylmesitylen*, Propionylchlorid, $AlCl_3$.⁶ Analog *eso-Dibutyryl*, *Düisobutyryl*-, *Düisovaleryl*-, *Düioenanthoylmesitylen*.⁶

22. *Phenylacetylpinakolin* $C_6H_5CH_2COCH_2COC(CH_3)_3$.

1. 32 g Phenyllessigester, 15 g Methyl-tert.-butylketon, 150 ccm \ddot{A} + 2,3 g Na E. K., mehrere Stunden 0° , dann 20° .⁸
2. 3-Nitro-2-phenyl-1-trimethylacetylcyclopropan, 15 ccm Methanol + 6 g Na, 50 ccm Methanol 0° mehrere Stunden schütteln.⁸

23. ζ . δ -*Düixo- γ -methyl- ϑ -phenyloctan* $C_6H_5COCH_2COCH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$.

3-Methylheptanon-6, Aethylbenzoat auf 2 Mol $NaNH_2$, \ddot{A} E. K. schütteln, mehrere Stunden 0° , 24 Stn. 20° .⁹

¹ MÜNCHMEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 1850 (1886).

² V. MEYER, PAVIA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 2566 (1896).

³ LINSTAD, WILLIAMS: Journ. chem. Soc. London **1926**, 2741.

⁴ RUPE, HIRSCHMANN: Helv. chim. Acta **11**, 1188 (1928).

⁵ V. MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 1413 (1896). — V. MEYER, PAVIA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 2566 (1896).

⁶ WEIL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1285 (1897).

⁷ BAUM, V. MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 3213 (1895); **29**, 847 (1896).

⁸ KOHLER, RAO: Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 1701 (1919).

⁹ WILD: Liebig's Ann. **414**, 121 (1917).

24. *Pentamethylbenzoylacetone* $C_6H_5COC(CH_3)_2COC(CH_3)_3$.

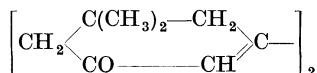
45 g Pentamethylacetone, $NaNH_2$, Bzl kochen + kl. Üb. Benzoylchlorid, kühlen.
 $\frac{1}{2}$ St. Wb. A: 45 g.¹

25. *1.3.5-Triaethyl-2.4-diacetylbenzol* $(C_2H_5)_3C_6H(COCH_3)_2$.

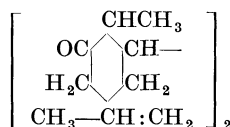
1 g 1.3.5-Triaethylbenzol, 2,5 g Acetylchlorid, 3 g CS_2 + allm. 6 g $AlCl_3$, kühlen.
 A: fast quant.²

26. *eso-Dipropionyldurol* $(CH_3)_4C_6(COC_2H_5)_2$.

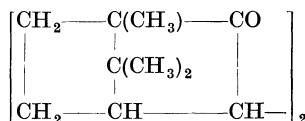
1 g 1.2.4.5-Tetramethylbenzol, 2,5 g Propionylchlorid, 6 g $AlCl_3$ 15 Min. Wb.³

27. *5.5'-Dioxo-3.3.3'.3'-tetramethylidi(cyclohexen-6-yl)*

3-Chlor-1.1-dimethylcyclohexen-3-on-5, Ä + Na.⁴

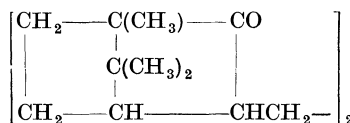
28. α -Dicarvelon

- 30 g Carvon, 50 g Zinkstaub + 30 g KOH, 250 ccm A, 150 ccm Wasser 6 Stn. Wb. A: 25%;⁵ mit 2,5proz. Na-Amalg., Essigsäure. A: 10%. Al-Amalg. A: 20%.⁶
- Carvon an Pb-Kath. in wäss.-alk. KOH el. red.⁷

29. *Dicampher*

- 150 g α -Bromcampher, 30 g Na, 210 g Toluol mehrere Stunden 100° .⁸
- 23,1 g α -Bromcampher, 200 ccm Ä, 2,4 g Mg kochen.⁹
- Campher, alk. Na-Methylat Rohr 72 Stn. 100° .¹⁰

Pernitrosoderivat: Pernitrosocampher-Ag bei freiwilliger Zersetzung.¹¹

30. α . β -Di(camphenyl-3-)aethan

- 20 g 3-Oxymethylcampher, Na, 200 g feucht. Bzl Wb.¹²

¹ HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **153**, 147 (1911).

² KUNCKELL: Chem. Ztrbl. **1913 I**, 1770. ³ Siehe Note 7 auf S. 900.

⁴ CROSSLEY, RENOUF: Journ. chem. Soc. London **91**, 70 (1907).

⁵ WALLACH, LÖHR, LIPCZYNSKI: Liebigs Ann. **305**, 225 (1899).

⁶ HARRIES, KAISER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1323 (1899).

⁷ LAW: Journ. chem. Soc. London **101**, 1028 (1912).

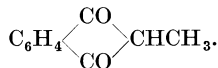
⁸ ODDO: Gazz. chim. Ital. **27 I**, 159 (1897).

⁹ MALMGREN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 2611 (1903).

¹⁰ GUERBET: Compt. rend. Acad. Sciences **166**, 1050 (1919).

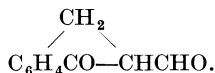
¹¹ ANGELI, CASTELLANA, FERRERO: Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (5), **18 II**, 42 (1909). ¹² RUPE, AKERMANN: Helv. chim. Acta **2**, 223 (1919).

2. 5,4 g 3-Methylenampher + 0,73 g Na, 20 ccm feucht. Bzl 5 Stn. kochen.
A: 92%.¹
3. 20 g 3-Brommethylcampher, Ä, 4 g Na-Staub 3 Stn. stehen, 12 Stn. schütteln.
A: 90%.¹

31. α,γ -Diketo- β -methylhydrinden

1. 10,5 g Na, 50 g Phthalsäureester 110—120°, dann + etwas üb. Aethylpropionat mehrere Stunden kochen.²
2. 1,3 g 3-Aethylidenphthalid + 0,5 g Na, Methanol 1 St. kochen.³

32. Hydrindon-1-aldehyd-2

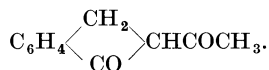


6,6 g Hydrindon-1, 3,8 g Aethylformiat auf N-Aethylat, Ä 12 Stn. stehen.⁴

33. Benzaldiacetyl $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCOCH}_3$.

Oxim: 50 g Diacetylmonoxim, 100 ccm 33proz. KOH 0° + 85 g Benzaldehyd 20 Min. 0° schütteln. A: 37%.⁵

34. 2-Acetylhydrindon-1



10 g o-Phthalaldehyd, 11,2 g Aceton, 1 l Wasser + 9 g KOH, 100 ccm Wasser 24 Stn. stehen.⁶

35. Cinnamylaceton $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCOCH}_2\text{COCH}_3$.

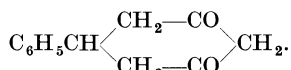
42 g Zimtsäuremethylester, 17 ccm Aceton, 7,5 g Na.⁷

36. *ms*-Benzalacetylaceton $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C}(\text{COCH}_3)_2$.

Benzaldehyd, Acetylaceton, Piperidin —15° 3 T stehen.⁸

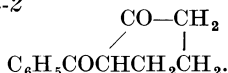
3-Nitroderivat: 7,5 g m-Nitrobenzaldehyd, 5 g Acetylaceton + 4 Tr. Piperidin 1 T stehen. A: 90%.⁹

37. Phenylhydroresorcin



β -Phenyl- γ -acetylbuttersäureester + Na-Aethylat, Ä 1 T stehen.¹⁰

38. 1-Benzoylcyclopentanon-2



δ -Benzoylvaleriansäureester, NaNH_2 , Ä (oder Bzl) kochen.¹¹

¹ Siehe Note 12 auf S. 901.

² WISLICENUS, KÖTZLE: Liebigs Ann. **252**, 81 (1889).

³ NATHANSON: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 2581 (1893).

⁴ RUHEMANN, LÉVY: Journ. chem. Soc. London **101**, 2546 (1912).

⁵ DIELS, SHARKOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1864 (1913).

⁶ THIELE, FALK: Liebigs Ann. **347**, 118 (1906).

⁷ RYAN, DUNLEA: Proceed. Irish Acad. **32 B**, 1 (1913).

⁸ WERNER: Diss. Heidelberg (1894).

⁹ RUHEMANN: Journ. chem. Soc. London **83**, 1374 (1903).

¹⁰ VORLÄNDER, KNÖTSCH: Liebigs Ann. **294**, 323 (1896).

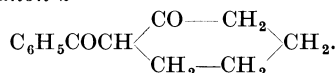
¹¹ BAUER: Ann. Chim. (9), **1**, 396 (1914).

39. *Propionylcinnamoylmethan* $C_6H_5CH:CHCOCH_2COCH_2CH_3$.
59 g Zimtsäuremethylester, 27 g Methylaethylketon, 8,8 g Na.¹

40. *Cuminalbrenztraubensäurealdehyd* $(CH_3)_2CHC_6H_4CH:CHCOCHO$.
Oxim: Cuminaldehyd, Isonitrosoaceton, + 5 g NaOH, 20 ccm Wasser 10 Min. schütteln.²

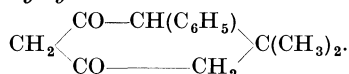
41. β - ζ -*Dioxo- δ -phenyl- γ -heptylen* $CH_3COCH_2C(C_6H_5):CHCOCH_3$.
50 g 2.6-Dimethylpyron, 500 g Anisol E. K. + 50 g Brombenzol, 10 g Mg, 200 ccm Ä 0°. ³

42. *1-Benzoylcyclohexanon-2*



1. ϵ -Benzoylcapronsäureester, $NaNH_2$, Ä kochen.⁴
2. Cyclohexanon-Na + $1/2$ Mol Benzoylchlorid, Ä 5—10°. A: gut.⁴

43. *1.1-Dimethyl-2-phenylcyclohexandion-3.5*



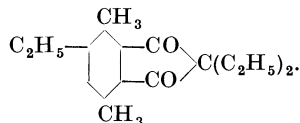
34 g Phenylessigester, 20 g Mesityloxyd + 4 g Mg, 80 ccm A 4 Stn. Wb. A: 25 g.⁵

44. *2.2-Dipropylindandion-1.3*



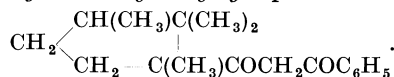
20,8 g Bzl, 60 g Dipropylmalonylchlorid, 75 ccm CS_2 auf 60 g $AlCl_3$, 15 Stn. stehen.⁶

45. *1.3-Dioxo-4.7-dimethyl-2.2.5-triaethylhydrinden*



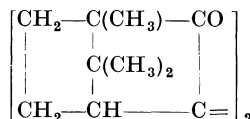
26,8 g 1.4-Dimethyl-2-ethylbenzol, 39,2 g Diaethylmalonylchlorid, 80 ccm CS_2 + 50 g $AlCl_3$ in 5 Anteilen, schütteln. A: 38,8 g.⁷

46. *1.1.2.5-Tetramethyl-2-benzoylacetylcyclopentan*



1. 17 g 1.1.2.5-Tetramethyl-2-acetylcyclopentan, 15 g Benzoesäureester + 2 g $NaNH_2$, Toluol 12 Stn. stehen, 4 Stn. Wb.⁸
2. Acetophenon-Na auf Campholsäureester. Weniger gut als 1.⁸

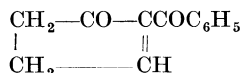
47. *Dicamphochinon*



¹ Siehe Note 7 auf S. 902. ² HARRIES, MILLS: Liebigs Ann. **330**, 254 (1904).
³ BAeyer, PICCARD: Liebigs Ann. **384**, 216 (1911).
⁴ Siehe Note 11 auf S. 902. ⁵ BORSCHÉ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4498 (1909).
⁶ FREUND, FLEISCHER: Liebigs Ann. **399**, 202 (1913).
⁷ FREUND, FLEISCHER: Liebigs Ann. **414**, 7 (1917).
⁸ RUPE, KLOPPENBURG: Helv. chim. Acta **2**, 376 (1919).

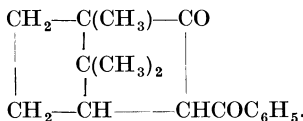
184,8 g α -Bromcampher, 19,2 g Mg, 800 ccm Toluol 24 Stn. kochen.¹ Weniger gut mit Na.²

48. 1-Benzoylcyclopenten-1-on-5



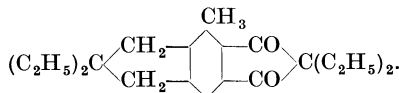
3-Nitro-5-iminoderivat: Nitromalondialdehyd-Na auf HCl- β -Aminopropiophenon, wäss.-alk. NaOH 50°.³

49. 3-Benzoylcampher



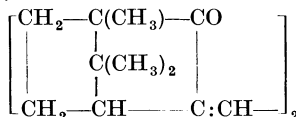
α -BromMgCampher, Ä + Benzoesäuremethylester. A: 39%.⁴

50. 1.3-Dioxo-4.7-dimethyl-2.2.4.4'-tetraethyl(cyclopenteno-1'.2': 5.6-)hydrinden



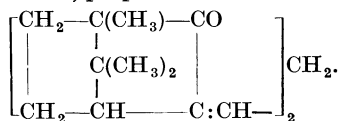
19,6 g Diaethylmalonylchlorid auf 20 g 4.7-Dimethyl-2.2-diaethylhydrinden, 100 ccm CS₂, 32 g AlCl₃. A: 30,6 g.⁵

51. Di(campheryliden-3-)aethan



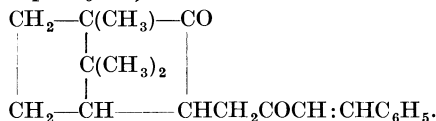
26 g α -Chlormethylenecampher, Ä + 2,9 g Na 4 Stn. Wb.⁶ A: 20,2 g.

52. α - γ -Di(campheryliden-3-)propan



100 g α -Chlormethylenecampher, 75 g Acetessigester 60° + 11,5 g Na, 150 ccm A in 1 St. 2 St. Wb.⁷

53. α -Benzal- α' -(camphenyl-3-)aceton



2 g (Camphenyl-3-)aceton, 1 g Benzaldehyd, A, + Wasser bis Trübung + 6 Tr. 30proz. NaOH mehrere Stunden schütteln. A: 96,5%.⁸

¹ ODDO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1570 (1904).

² ODDO: Gazz. chim. Ital. **27 I**, 205 (1897).

³ HALE, BRITTON: Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 1026 (1919).

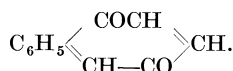
⁴ MALMGREN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 2629 (1903).

⁵ FREUND, FLEISCHER: Liebigs Ann. **414**, 19 (1917).

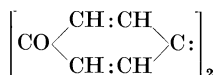
⁶ RUPE, AKERMANN: Helv. chim. Acta **2**, 228 (1919).

⁷ RUPE, BURCKHARDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 2552 (1916).

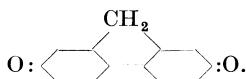
⁸ RUPE, WERDER, TAKAGI: Helv. chim. Acta **1**, 338 (1918).

54. *Diphenylmonochinon*

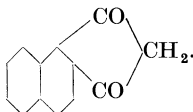
4-Oxim: Chinonmonoxim + Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung.¹

55. *Diphenochinon-4.4'*

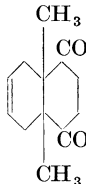
3.5.3'.5'-Tetrajodderivat: 10 g Phenol, 300 g krist. Soda, 1 l Wasser kochen + 75 g Jod, 45 g KJ, 600 ccm Wasser, kochen.² Oder Jod + Soda mit 2.4.6-Trijodphenol oder einer Oxybenzoesäure 30 Min. Wb.³

56. *Fluorenychinon-2.7.*

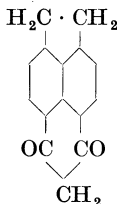
9.9-Dichlorderivat: 0,5 g 4.4'-Dioxydiphenylcarbonsäure-2 kurz + 5 g PCl_5 250°.⁴

57. *Naphthindandion*

Naphthalindicarbonsäure-1.2-dimethylester, Essigester, Na Wb.⁵

58. *Butadientoluchinon*

1,2 g Toluchinon, 2,2 g Butadien, 5 g Bzl Rohr 5 Stn. 110°.⁶

59. *peri-Acenaphthindandion*

15,4 g Acenaphthen, 75 ccm CS_2 , 30 g AlCl_3 + 25 g Malonylchlorid 35 Min. schütteln, 20 Min. Wb. A: 4 g.⁷

¹ BORSCHKE: Liebigs Ann. **312**, 217 (1900).

² MESSINGER, VORTMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 3314 (1889).

³ BOUGAULT: Compt. rend. Acad. Sciences **146**, 1404 (1908).

⁴ SCHMIDT, RETZLOFF, HAID: Liebigs Ann. **390**, 222 (1912).

⁵ NOTO: Gazz. chim. Ital. **45 II**, 127, 427 (1915).

⁶ CHUANG, HAN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 876 (1935).

⁷ FLEISCHER, HITTEL, WOLFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 1849 (1920).

60. Benz-4-methyl-2-diaethylindan-1.3-dion.

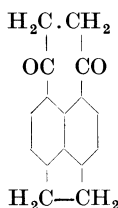
118,2 g Diaethylmalonylchlorid, 55,2 g Toluol, 150 ccm CS₂ + allm. 120 g AlCl₃
Wb. A: 25 g.¹

61. Benz-4-methyl-7-isopropyl-2-diaethylindan-1.3-dion.

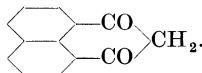
53,6 g Cymol, 78,8 g Diaethylmalonylchlorid, 140 ccm CS₂ + 100 g AlCl₃ Wb.
A: 72 g.¹

62. 5.8-Dimethylacenaphthenchinon-1.2.

10 g 1.6-Dimethylnaphthalin, 10 g Oxalylchlorid, 100 ccm CS₂, 20 g AlCl₃ 0°
2 Stn. rühren. A: 6 g.²

63. peri-Succinoylacenaphthen

50 g NaCl, 250 g AlCl, 100° + 40 g β-(3-Acenaphthoyl)propionsäuremethylester
in 5 Min. einrühren, in 15 Min. 150°, 1/2 St. 150°. A: 43%.³

64. 1.8-Malonylnaphthalin

1. Naphthalin, Malonylchlorid, AlCl₃.⁴
2. Naphthalsäureanhydrid, Malonester, ZnCl₂ 170—175°. ⁵

XXV. Verbindungen mit zwei Benzolkernen.

α-Diketone.

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

Benzil: Oxalylbromid, Benzol, Aluminiumbromid (1).

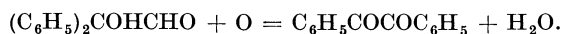
Benzol, Dicyan, AlCl₃ (1).

p-Tolil: Toluol, Dicyan, AlCl₃ (9).

Weitere Synthesen.

Benzil: Benzoylchlorid, Na-Amalgam oder Benzoesäureester, Na (1).

Diphenylglykolaldehyd mit CuSO₄, KOH oder mit HgCl₂ (Umlagerung) (1).



C₆H₅MgBr, Ä mit CO unter Druck (1).⁶

α-Naphthil: α-NaphthylMgBr, Ä mit CO unter Druck (23 a).

¹ FLEISCHER: Liebigs Ann. **422**, 242 (1921).

² LESSER, GAD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 243 (1927).

³ FIESER, PETERS: Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 4651 (1932).

⁴ D. R. P. 283365 (1915). ⁵ ERRERA: Gazz. chim. Ital. **41 I**, 190 (1911).

⁶ Bei derartigen Reaktionen mit Kohlenoxyd erweist sich wasserfreies *Chromi-chlorid* als vorzüglicher Katalysator. GILLILAND, BLANCHARD: Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 410 (1926).

β -Diketone.

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

Mit Malonylchloriden:

 β -Oxychalkon: Malonylchlorid, Benzol, AlCl_3 (2). α,α -Dibenzoylpropan: Aethylmalonylchlorid, Benzol, AlCl_3 (11).*Di-p-toluylmethan*: Malonylchlorid, Toluol, AlCl_3 (12). β,β -Dibenzoylpropan: Dimethylmalonylchlorid, Benzol, AlCl_3 (13). α,α -*Di-p-toluylaethan*: Methylmalonylchlorid, Toluol, AlCl_3 (18).

Weitere Synthesen.

 β -Oxychalkon: Acetophenon, Aethylbenzoat mit Na-Aethylat, alk. KOH, Na oder NaNH_2 (2). α,α -Dibenzoylaethan: Benzaldehyd, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä. Dibenzoylmethan-Na oder Dibenzoylmethan, Ag_2O mit CH_3J (8). β,β -Dibenzoylpropan: Isopropylphenylketon-Na, Benzoylchlorid (13).*Benzoylphenacetylmethan*: Phenyllessigester, Acetophenon, Na (5). γ -, δ - usw.-Diketone.

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

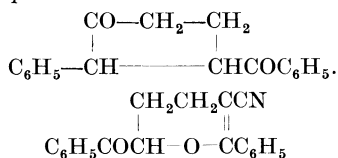
Diphenacyl: Succinylchlorid, Benzol, AlCl_3 (6).*4,4'*-Dimethyldiphenacyl: Succinylchlorid, Toluol, AlCl_3 (17). α,γ -Dibenzoylpropan: Glutarsäurechlorid, Benzol, AlCl_3 (10). α,δ -Dibenzoylbutan: Adipinsäurechlorid,¹ Benzol, AlCl_3 (16). α,ε -Dibenzoylpentan: Pimelinsäurechlorid, Benzol, AlCl_3 (19). α,ζ -Dibenzoylhexan: Korksäurechlorid, Benzol, AlCl_3 (20). α,δ -*Di-p-toluylbutan*: Adipinsäurechlorid, Toluol, AlCl_3 (21). α,θ -Dibenzoyloctan: Sebacinsäurechlorid, Benzol, AlCl_3 (21a).

Durch Ringsprengung.

 α,γ -Dibenzoylpropan: Diphenylcyclopentan oder -pentandiol, CrO_3 , Eg (10).

Diphenylderivate.

p,p'-Diacetyldiphenyl: p-Jodacetophenon, Cu (4).*o,o'*-Diacetyldiphenyl: 9.10-Dioxy-9.10-dimethyldihydrophenanthren, Eg-Chromsäure (7).Weitere Verbindungen.²*4,4'*-Diacetyldiphenylmethan: Ditan, Acetylchlorid, AlCl_3 (15). ω -Desylpinakolin: Benzoin, Pinakolin, KCN (22). β,ζ -Dimethyl- β,ζ -dibenzoylheptan: Isopropylphenylketon-Na, Trimethylenbromid (23).*2,7*-Diacetylfluoren: Fluoren, Acetylchlorid, AlCl_3 .³*3,9*-Diacetylperylene: Perylen, Acetylchlorid, AlCl_3 .⁴¹ Auch aus polymerem Adipinsäureanhydrid. HILL: Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 4105 (1932).² Diketone nach GRIGNARD mit Aethylcyanessigester (*Aethyl-dibenzoylmethan* usw.). MAVRODIN: Compt. rend. Acad. Sciences **188**, 1504 (1929); **191**, 1064 (1930); **192**, 363 (1931).³ DZIEWOŃSKI, SCHNAYDER: Chem. Ztrbl. **1931 I**, 3465.⁴ PONGRATZ: Monatsh. Chem. **48**, 586 (1927).

2-Phenyl-3-benzoylcyclopentanon

mit 85 proz. H_3PO_4 , A u. Rückfl. kochen.¹

Naphthindandione.

Diaethyl-2.3-naphthindandion: Diaethylmalonylchlorid, Naphthalin, AlCl_3 (14).

Diaethyl-1.2-naphthindandion: ebenso (14).

2.2-Diaethylperinaphthindandion: ebenso (14).

XXVI. Ketaldehyde.

Phenylbenzoylacetaldehyd: Desoxybenzoin, Aethylformiat mit Na-Aethylat (3).

4-(β-Benzoylvinyl)benzaldehyd: Terephthalaldehyd, Acetophenon, KOH (30).

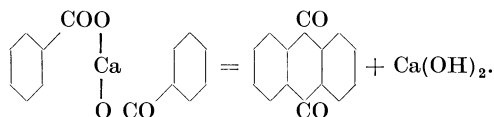
2-(2-Formylphenyl)inden-1-on-3: α,α' -Dioxy-2.2'-diformyldibenzyl, $\text{Eg}\cdot\text{H}_2\cdot\text{SO}_4$ (48).

α,α -Dimethyl- β -phenyl- γ -benzoylbutyraldehyd: Benzalacetophenon, Isobutyraldehyd, methylalk. K-Methylat (11 a).

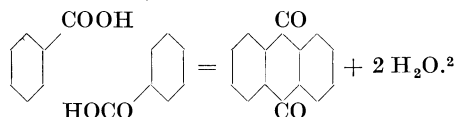
XXVII. Anthrachinone.

Wegen der geringen Ausbeuten sind die hier zunächst besprochenen Synthesen nur von theoretischer Bedeutung. Sie sind ausschließlich für das *Anthrachinon* selbst angewendet worden.

1. Bei der Darstellung von Benzophenon aus Calciumbenzoat entsteht als Nebenprodukt Anthrachinon:

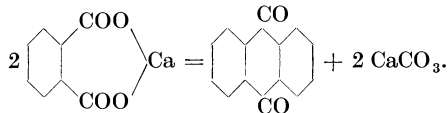


2. Ebenso findet man Anthrachinon, wenn man Benzoesäure über erhitzte Katalysatoren, z. B. Aktivkohle, leitet:



Dagegen läßt sich diese Kondensation mit Schwefelsäure nicht bewirken.

3. Geringe Mengen von Anthrachinon entstehen bei der Destillation von Calciumphthalat:^{3, 4}



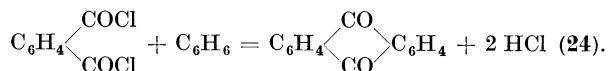
¹ FUSON, LIPPERT, YOUNG, HULLY: Journ. Amer. chem. Soc. 58, 2633 (1936).

² HANS MEYER: Unveröff. Beobachtung.

³ PANAOTOVITS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 17, 312 (1884).

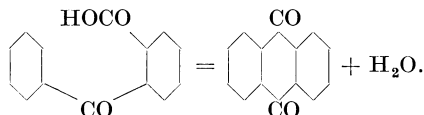
⁴ Octachloranthrachinon durch Glühen von tetrachlorphthalsäurem Ca. KIRCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 17, 1170 (1884).

4. Aus Phthalylchlorid, Benzol und Zinkstaub oder mit AlCl_3



5. Von größter Bedeutung dagegen ist die Bildung von Anthrachinonen durch

Ringschluß¹ aus Benzoylbenzoesäuren:²



Für die Durchführung der Synthese muß man die Benzoylbenzoesäure nicht isolieren, sondern kann so vorgehen, wie es in der Technik üblich ist.³

Das Ausführungsverfahren besteht darin, daß Phthalsäureanhydrid mit Aluminiumchlorid innig vermahlen, Benzol zugesetzt und unter fortgesetztem Vermahlen das überschüssige Benzol abdestilliert wird.⁴ Die anfallende Doppelverbindung von Benzoylbenzoesäure und Aluminiumchlorid soll infolge ihrer trockenen und feinverteilten Form besonders geeignet sein zur Darstellung von Anthrachinon. Das gleiche Resultat wird erhalten, wenn annähernd molekulare Mengen von Kohlenwasserstoff, Phthalsäureanhydrid und Al_2Cl_6 in einer Kugelmühle gemischt und zur Vollendung der Reaktion erwärmt werden.⁵ Das Additionsprodukt geht leicht, z. B. beim Erhitzen auf höhere Temperatur, in Anthrachinon über.

Geht man von der Benzoylbenzoesäure aus, so kann man sie entweder direkt destillieren, oder am glühenden Draht erhitzen, oder man bewirkt Wasserabspaltung und Ringschluß durch wasserentziehende Mittel, wie P_2O_5 ,⁶ meist besser H_2SO_4 oder AlCl_3 .⁷ Durch Zusatz einer Spur *Thalliumchlorid* wird die Reaktion katalysiert (24). Es wird, je nach Art der Ketonsäure, Schwefelsäure von gewöhnlicher Konzentration (66 Bé), Monohydrat oder Oleum von 2—25% benutzt. Die Reaktionstemperatur liegt gewöhnlich bei 90—140°. In seltenen Fällen muß man bis auf 200° gehen. Die Reaktionsdauer beträgt gewöhnlich nur 1—2 Stunden, bei Anwendung von Oleum nur wenige Minuten. Zusatz von *Borsäure*,⁸ der für die Gewinnung von Oxyanthrachinonen so bedeutungsvoll ist, kann wohl immer entbehrt werden.

Die Anwendung von Schwefelsäure verbietet sich, wenn die Ketonsäure leicht in Orthostellung sulfoniert wird. In solchen Fällen kann es sich empfehlen,

¹ Siehe auch DOUGHERTY, GLEASON: Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1024 (1930).

² Auf der intermediären Bildung von Benzoylbenzoesäure bzw. ihrem Trichlorid beruhen die Anthrachinonsynthesen aus Phenyl-o-tolyketon mit Oxydationsmitteln oder mit Chlor (24). BEHR, VAN DORP: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 754 (1873); **7**, 18 (1874). — ROTERING, ZINCKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**, 631 (1876). — THÖRNER, ZINCKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 1477 (1877).

³ KRÄNZLEIN: Aluminiumchlorid in der organischen Chemie, 2. Aufl., 53 (1932).

⁴ Kan. P. 254834 (1926).

⁵ D. R. P. 495447 (1930).

⁶ Oder P_2O_5 und H_2SO_4 . ELBS: Journ. prakt. Chem. (2), **41**, 123 (1890).

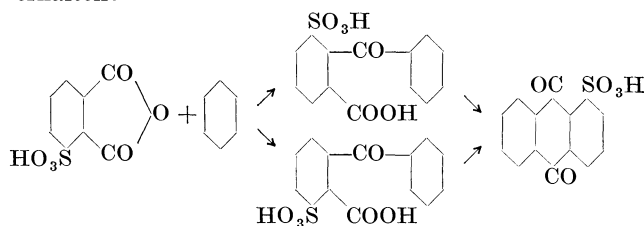
⁷ Anwendung von SbCl_5 . STEINER: Monatsh. Chem. **36**, 828 (1915).

⁸ HARROP, NORRIS, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London **95**, 1314 (1909). — WALSH, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London **97**, 687 (1910).

das Chlorid der Ketonsäure zu benutzen,¹ oder P_2O_5 oder $AlCl_3$ in *Nitrobenzol*^{2, 3, 4, 5} oder $SnCl_4$ ⁶ oder die $AlCl_3$ - $NaCl$ -Schmelze, *Benzolsulfosäure*, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, PCl_5 ⁷ anzuwenden. Manchmal führt ausschließlich Erhitzen der Säure zum Ziel.

In seltenen Fällen ist überhaupt (infolge sterischer Behinderung) kein Ringschluß zu erzielen.^{8, 9}

Im übrigen gelingt die Reaktion sowohl bei durch positivierende als auch durch negativierende Reste substituierten Ketonsäuren. Bemerkenswert ist, daß auch 3- und 4-Sulfophthalsäureanhydrid als Ausgangsmaterial verwendet werden können.¹⁰ So wird die für die Technik wichtige *Anthrachinon-1-sulfosäure* leicht erhalten:



Aus 4-Sulfophthalsäureanhydrid entsteht analog die *Anthrachinon-2-sulfosäure*. Bei der Verwendung von wasserfreiem Aluminiumchlorid tritt unter Umständen (4-Nitrophthalsäureanhydrid) völlige Verharzung ein, was durch Zusatz kleiner Mengen Wasser fast ganz vermieden werden kann.¹¹

4-Halogen-, 3,5-Dinitro-, 3- und 4-Nitrophthalsäureanhydrid reagieren einheitlich, trotz der Möglichkeit der Bildung von Isomeren.¹²

Dagegen liefern¹³ 3- und 4¹⁴-Methylphthalsäureanhydrid die beiden möglichen *Methylbenzoylbenzoesäuren*.¹³ Für den Ringschluß ist das natürlich bedeutungslos.

¹ EGERER, HANS MEYER: Monatsh. Chem. **34**, 84 (1913). — I. G. Farbenindustrie A. G., Beil VII, Erg. 424. Man erhitzt direkt oder in *Nitrobenzollösung*.

² D. R. P. 529970 (1931). — WALDMANN: Journ. prakt. Chem. (2) **135**, 3 (1932), **147**, 331 (1937).

³ In manchen Fällen hängt die Art des Ringschlusses von den Reaktionsbedingungen ab. α -Naphthoylbenzoesäure gibt mit H_2SO_4 *1.2-Benzanthrachinon*, mit $AlCl_3$ - $NaCl$ *2.3-Benzanthrachinon*. WEIZMANN, BERGMANN, BERGMANN: Journ. chem. Soc. London **1935** 1367.

⁴ GRAEBE, PERNTZ: Liebigs Ann. **327**, 102 (1903). — SCHOLL, NEOVIUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1079 (1911). — GROGGINS: Ind. engin. Chem. **22**, 620 (1930).

⁵ Ringschluß mit P_2O_5 in geschmolzenem *Phthalsäureanhydrid*: BULL, SMITH: Journ. chem. Soc. London **1937**, 1096.

⁶ Siehe auch ROBINSON, WALKER: Journ. chem. Soc. London **1936**, 192. — KON, RŪZICKA: Journ. chem. Soc. London **1936**, 187.

⁷ Mit P_2O_5 und *Nitrobenzol* erhielt WALDMANN: Journ. prakt. Chem. (2) **147**, 331 (1937) bei 2-stündigem Erhitzen von α -Naphthoyltetrachlorbenzoesäure auf 150 – 160° *5.6.7.8.-Tetrachlor-1.2-benzanthrachinon*.

⁸ EDER, WIDMER: Helv. chim. Acta **5**, 1 (1922). — HARROP, NORRIS, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London **95**, 1212 (1909). — SCHOLL, TRITSCH: Monatsh. Chem. **32**, 1004 (1911). — MITTER, SEN-GUPTA: Journ. Indian chem. Soc. **13**, 447 (1936).

⁹ Manchmal gelingt dann der Ringschluß nach vorhergegangener Reduktion. SCHOLL, HORNUFF, MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 706 (1936). S. a. Seite 1033. Umgekehrt gelingt der Ringschluß bei Tetrahydrobenzoylbenzoesäuren nur gut nach der Dehydrierung. FIESER, FIESER: Amer. chem. Journ. **57**, 1679 (1935).

¹⁰ ZINK: Diss. Prag (1931). — SCHWENK, WALDMANN: Ztschr. angew. Chem. **45**, 17 (1932). ¹¹ MITTER: Journ. Indian chem. Soc. **7**, 619 (1930).

¹² EGERER, HANS MEYER: Monatsh. Chem. **34**, 69 (1913). — WALDMANN: Journ. prakt. Chem. (2), **126**, 69 (1930). — MITTER, GOSWAMI: Journ. Indian chem. Soc. **8**, 685 (1931). ¹³ MAYER, STARK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2003 (1931).

¹⁴ HAYASHI: Journ. chem. Soc. London **1930**, 1513.

1.3.5.7-Tetramethylanthrachinon entsteht beim Erhitzen von 3.5-Dimethylbenzoylchlorid mit AlCl_3 (41).

Diensynthesen.

Anthrachinon entsteht aus Naphthochinon und Butadien mit Nitrobenzal oder FeCl_3 bei 140° , analog die Homologen.¹ (24). Ohne Oxydationsmittel entsteht Δ^2 -Tetrahydroanthrachinon (51).

Anthrachinon: Nach allen aufgezählten Methoden. Analog die Halogen-, Nitro- und Sulfosäurederivate (24).

1-Methylanthrachinon: Methylbenzophenoncarbonsäure, 10proz. Oleum (27).

2-Methylanthrachinon: 2-p-Toluylbenzoesäure, 20proz. Oleum. Analog *Chlor-derivate*. 3-Nitroderivat: 3'-Nitro-4'-methylbenzoylchlorid, Nitrobenzol kochen (28).

1.2-Dimethylanthrachinon, 5.8-Dichlorderivat: 3.6-Dichlor-2-(2.3-dimethylbenzoyl)benzoesäure, Borsäure, 10proz. Oleum (33).

1.3-Dimethylanthrachinon: 3.5-Dimethylbenzoylbenzoesäure, P_2O_5 oder 2-(2.4-Dimethylbenzoyl)benzoesäure, H_2SO_4 (34).

1.4-Dimethylanthrachinon: 2-(2.5-Dimethylbenzoyl)benzoesäure, H_2SO_4 (35).

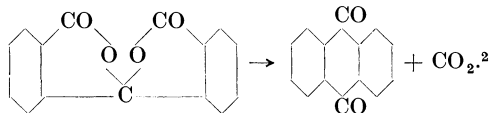
2.3-Dimethylanthrachinon: 2-(3.4-Dimethylbenzoyl)benzoesäure, 20proz.

Oleum (36).

1.2.4-Trimethylanthrachinon: o-(Trimethylbenzoyl)benzoesäure, H_2SO_4 , P_2O_5 (40).

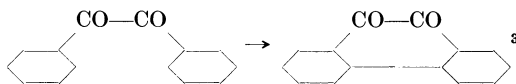
α -(β -)Tetrahydronaphthoanthrachinon: Tetrahydronaphthoylbenzoesäure 25proz. Oleum (64).

Unter CO_2 -Abspaltung bildet sich ferner *Anthrachinon* aus Benzophenon-2.2'-dicarbonsäuredilacton unter Einwirkung von AlCl_3 :



XXVIII. Phenanthrenchinone.

Phenanthrenchinon aus Benzil nach dem SCHOLLSchen Backverfahren mit AlCl_3 :



Diphenssäure el. reduzieren, mit Luft stehen (25).

2.7-Dimethylphenanthrenchinon: p,p-Ditolylyl, Oxalylchlorid, AlCl_3 . 4.4'-Dimethyldiphenyldialdehyd-2.2', KCN (37).

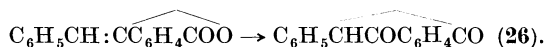
1.2.4.5.7.8-Hexamethylphenanthrenchinon: Hexamethyldiphenyl, Oxalylchlorid, AlCl_3 (46).

Aceanthrenchinon: Anthracen, Oxalylchlorid, AlCl_3 (57).

β -Methylaceanthrenchinon: 2-Methylanthracen, Oxalylchlorid, AlCl_3 (59).

XXIX. Indenderivate.

2-Phenylindandion-1.3: Benzalpthalid, methylalk. Na-Methylat:



¹ D. R. P. 544522 (1932). (α -Naphthoyl-2.5-dichlorbenzoesäure.)

² MAYER: Liebigs Ann. 488, 293 (1931).

³ SCHOLL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 1737 (1910).

β -Benzyl- α -hydrindon: Phthalaldehyd, Acetophenon, KOH (31).

Bis-hydrindon-1-spiran-2.2': Dibenzylmalonylchlorid mit AlCl_3 oder FeCl_3 . 2(o-Carboxybenzyl)hydrindon-1 im Vak. 170° (53).

1-Hydrindon-1-tetralon-2.2-spiran: Phenacetylbenzylmalonsäurechlorid, FeCl_3 (50).

Bis-ketohydrinden, 2-Bromderivat: 2-Bromhydrindon-1, alk. KOH (54).

α -Fluorendimethylindandion: Fluoren, Dimethylmalonylchlorid, AlCl_3 (56).

Anthracenindandion: Anthracen, Malonylchlorid, AlCl_3 (58).

Methylmalonylanthracen: 2-Methylanthracen, Malonylchlorid, AlCl_3 (60).¹

2-(1-Oxyhydrindyl-2-methylen)hydrindon-1: 2-Oxymethylenhydrindon-1 120 bis 130° (62).

Oxyoxophenylperinaphthinden: Naphthalsäureanhydrid, Phenylessigsäure, K-Acetat (67).

XXX. Verbindungen mit einem Cycloparaffinring.

1.3-Diphenylcyclobutandion-2.4: Phenylchloracetylchlorid, Zn. Phenylketen beim Aufbewahren² (32).

1.2-Diphenylcyclopentandion-3.4: Dibenzalacetone, Acetanhydrid, H_2SO_4 (38).

1.3-Dimethyl-1.3-diphenylcyclobutandion-2.4: Methylphenylketen beim Aufbewahren (39).²

1.2-Diphenylcyclohexandion-3.5: Benzalacetone, Phenylessigester, Na-Aethylat (42).

1-(α -Phenacylbenzyl)cyclopentanon-2: Cyclopentanon, Benzalacetophenon, Piperidin (45).

1-Methyl-4-(α -phenacylbenzyl)cyclohexan-3: 1-Methylcyclohexanon, Benzalacetophenon mit NaOH , Diaethylamin oder Piperidin (47).

2-Phenyl-4-styryl-1-acetylcyclohexen-4-on-6: Dibenzalacetone, Acetylacetone, Piperidin (63).

XXXI. Ungesättigte Verbindungen.

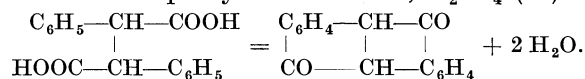
α . β -Dibenzoylaethylen: Benzoylformaldehyd, Acetophenon, Acetanhydrid (29).

Aethyl(α -desyridenaethyl)ketone: Diaethylketone, Benzil, KOH (43).³

β -Trimethylacetyl- α -benzoylstyrol: Methyl-tert.-butylketone, Benzil, KOH (44).⁴

XXXII. Weitere cyclische Verbindungen.

Diphensuccindone: α . α' -Diphenylbernsteinsäure, H_2SO_4 (49).



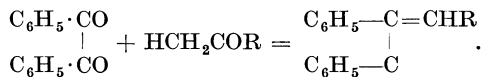
9.10-Diacetylphenanthren: Phenanthren, Acetylchlorid, AlCl_3 (55).

Truxon: α -Truxillsäure, Oleum. α -Truxillsäurechlorid, AlCl_3 (61).⁴

¹ Lösungsmittel Trichlorbenzol.

² Unter Luftabschluß.

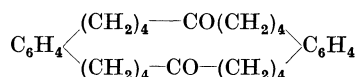
³ α . β -Diacetylstyrole werden erhalten, wenn man $\frac{1}{20}$ Mol Benzil, $\frac{1}{20}$ Mol Keton (Aceton, Acetophenon und Derivate), 5 ccm Methanol und 0,02 g Na in 25 ccm Methanol 5 Min. kocht und 12 Stn. stehen läßt. A: 80—85%. Die o-Stellung im Acetophenon darf nicht besetzt sein.



ALLEN, ROSENER: Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2112 (1927).

⁴ HCl absaugen!

Sym. Dibenzocyclodocosandion



o-Phenylendivaleriansaures Th unter 0,008—0,009 mm sehr langsam von 160—400°. A: 0,2%¹

Beschreibung der Synthesen.

1. *Benzil* C₆H₅COCOC₆H₅.

1. 2,1 g Oxalylbromid, 35 ccm CS₂, 20 ccm Bzl E. K. + 5 g AlBr₃ mehrere Stunden stehen. 1 St. Wb. A: 0,5 g.²
2. Dicyan in 50 g Bzl, 50 g AlCl₃ 20° bis Sätt. einleiten. 4 T stehen. A: 5,4 g.³
3. Benzoylchlorid, Ä + 5proz. Na-Amalgam⁴ oder Benzoesäureester, Ä, Na.⁵
4. Diphenylglykolaldehyd + CuSO₄, KOH oder + HgCl₂, 96proz. A Rohr 6 Stn. 135°.⁶
5. C₆H₅MgBr, Ä mit CO unter Druck.⁷

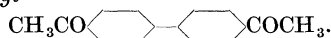
2. *β-Oxychalkon* C₆H₅COCH₂COC₆H₅.

1. Malonylchlorid, CS₂ + viel AlCl₃. CS₂ abdest., + Bzl, AlCl₃.⁸
2. 30 g Acetophenon in 1/4 St. auf 100 g Aethylbenzoat, 1 Mol Na-Aethylat. Mehrere Stunden stehen. A: 90%.⁹ Oder mit NaNH₂, Ä.¹⁰ Oder mit 6 g Na 2 T stehen. A: 90%.¹¹ Noch besser mit alk. KOH.¹²

3. *Phenylbenzoylacetaldehyd* C₆H₅COCH(C₆H₅)CHO.

40 g Aethylformiat auf 12 g Na, 150 ccm A 4 Stn. 0°. Mit 100 g Desoxybenzoin 0° stehen, mehrere Tage 20°. A: 70%.^{13, 14}

4. *p.p'-Diacetyldiphenyl*



4 g p-Jodacetophenon, 3 g Cu-Pulver 15 Min. 250—260°. A: 0,5 g.¹⁵

5. *Benzoylphenacetylmethan* C₆H₅CH₂COCH₂COC₆H₅.

250 g Phenylessigester, 120 g Acetophenon, 500 g Ä 0° + 23 g Na, dann 20°, Wb. A: 50%.¹⁶

6. *Diphenacyl* C₆H₅COCH₂CH₂COC₆H₅.

40 g Succinylchlorid, 450 g Bzl 25—30° + 50 g AlCl₃ mehrere Stunden rühren.¹⁷

¹ MENAKA, KUBOTA: Bull. chem. Soc. Japan **11**, 19 (1936).

² STAUDINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1596 (1912).

³ VORLÄNDER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2458 (1911).

⁴ KLINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**, 995 (1883).

⁵ NEF: Liebigs Ann. **308**, 292 (1899).

⁶ DANILOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 2391 (1927).

⁷ GILLILARD, BLANCHART: Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 410 (1926).

⁸ AUGER: Ann. Chim. (6), **22**, 349 (1861).

⁹ CLAISEN: Liebigs Ann. **291**, 52 (1896).

¹⁰ CLAISEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 696 (1905).

¹¹ BÜLOW, SICHERER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2372 (1901).

¹² BEYME: Diss. Leipzig 6 (1900).

¹³ CLAISEN, MEYEROWITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 3278 (1889).

¹⁴ WISLICENUS, RUTHING: Liebigs Ann. **379**, 230 (1911).

¹⁵ FINGER, SCHOTT: Journ. prakt. Chem. (2), **115**, 284 (1927).

¹⁶ BÜLOW, GROTOWSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 1483 (1901).

¹⁷ AUGER: Bull. Soc. chim. France (2), **49**, 346 (1888).

7. *o-o'*-Diacetyldiphenyl $\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$.

9.10-Dioxy-9.10-dimethyldihydrophenanthren, 10 T. Eg kochen + allm. ber. Menge 10proz. wäss. Chromsäure. A: fast quant.¹

8. α,α -Dibenzoylaethan $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$.

1. $1\frac{1}{2}$ Mol Benzaldehyd, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä 0° , dann Wb. A: gering.²
2. Dibenzoylmethan-Na oder Dibenzoylmethan, $\text{Ag}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{J}$.³

9. *p*-Tolil $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCOC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

50 g Toluol mit Dicyan sätt., + 50 g AlCl_3 2 T stehen. A: 5 g.⁴

10. α,γ -Dibenzoylpropan $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5)_2$.

1. Glutarsäurechlorid, Bzl, AlCl_3 .⁵
2. 1,5 g Diphenylcyclopentandiol-1.2 oder -pentan + 1,5 g CrO_3 , Eg kurz Wb.⁶

11. α,α -Dibenzoylpropan $\text{C}_2\text{H}_5[\text{CH}(\text{COC}_6\text{H}_5)]_2$.

50 g Aethylmalonylchlorid, 500 g Bzl + allm. 75 g AlCl_3 .⁵

11 a. α,α -Dimethyl- β -phenyl- γ -benzoylbutyraldehyd.

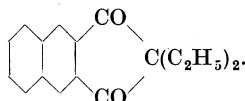
30 g Benzalacetophenon, 30 g Isobutyraldehyd, 90 ccm Methanol mit alk. K-Methylat neutr., + 3,5 ccm 10proz. K-Methylat 5 Stn. 40° 24 Stn. stehen. A: 47%.⁷

12. *Di-p-toluylmethan* $\text{CH}_2(\text{COC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$.

Toluol, Malonylchlorid, AlCl_3 .⁸

13. β,β -Dibenzoylpropan $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{COC}_6\text{H}_5$.

1. 40 g Dimethylmalonylchlorid, 400 ccm Bzl + allm. 60 g AlCl_3 12 Stn. stehen, 2 St. Wb.⁹
2. Isopropylphenylketon-Na + Benzoylchlorid.¹⁰

14. *Diaethyl-2.3-naphthindandion*

25,6 g Naphthalin, 39,4 g Diaethylmalonylchlorid, 70 ccm CS_2 auf 40 g AlCl_3 . 12 Stn. stehen. A: 6,2 g. Daneben *Diaethyl-1.2-naphthindandion*, A: 4 g, und *2.2-Diaethylperinaphthindandion-1.3*. A: 18 g.¹¹

15. *4.4'*-Diacetyldiphenylmethan $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3)_2$.

50 g Diphenylmethan, 120 g CS_2 0° + 100 g AlCl_3 , 45 g Acetylchlorid 2 Stn. rühren.¹²

¹ ZINCKE, TROPP: Liebigs Ann. **363**, 305 (1909).

² MARSHALL: Journ. chem. Soc. London **107**, 517 (1915).

³ ABELL: Journ. chem. Soc. London **101**, 995 (1912).

⁴ VORLÄNDER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2461 (1911).

⁵ Siehe Note 8 auf S. 913.

⁶ JAPP, MICHIE: Journ. chem. Soc. London **79**, 1021 (1901).

⁷ MEERWEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 1833 (1920).

⁸ BÉHAL, AUGER: Bull. Soc. chim. France (3), **9**, 699 (1893).

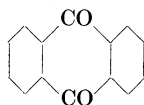
⁹ SMEDLEY: Journ. chem. Soc. London **97**, 1492 (1910).

¹⁰ HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **153**, 146 (1911).

¹¹ FREUND, FLEISCHER: Liebigs Ann. **373**, 316 (1910).

¹² DUVAL: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 789 (1910).

16. α,δ -Dibenzoylbutan $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{—}]_2$.
100 g Bzl, 5 g Adipinsäurechlorid + allm. 10 g AlCl_3 0°, 24 Stn. stehen.¹ A: 81%.²
17. 4,4'-Dimethyldiphenacyl $[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{—}]_2$.
100 g Toluol, 30 g Succinylchlorid auf 100 g AlCl_3 , wenig CS_2 . $\frac{1}{2}$ St. stehen.
A: gering.³
18. α,α -Di-*p*-toluyläthan $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$.
Methylmalonylchlorid, Toluol, AlCl_3 .⁴
19. α,ε -Dibenzoylpentan $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5)_2$.
Pimelinsäurechlorid, Bzl, AlCl_3 .⁵
20. α,ζ -Dibenzoylhexan $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}[\text{CH}_2]_6\text{COC}_6\text{H}_5$.
20 g Korksäurechlorid, 400 g Bzl, 20 g AlCl_3 .⁶
21. α,δ -Di-*p*-toluylbutan $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}[\text{CH}_2]_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.
Adipinsäurechlorid, Toluol, CS_2 , AlCl_3 .⁷
- 21a. α,δ -Dibenzoyloctan $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}[\text{CH}_2]_8\text{COC}_6\text{H}_5$.
Sebacinsäurechlorid, Benzol, AlCl_3 .⁴
22. ω -Desylpinakolin $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$.
50 g Benzoin, 25 g Pinakolin, 400 g 50proz. A, 10 g KCN, kochen bis Emulsion,
+ 200 g A 24 Stn. kochen. A: 30 g.⁸
23. β,ζ -Dimethyl- β,ζ -dibenzoylheptan $\text{CH}_2[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COC}_6\text{H}_5]_2$.
Isopropylphenylketon-Na + $\frac{1}{2}$ Mol Trimethylenbromid, Bzl 8 Stn. kochen. A:
60%.⁹
- 23a. α -Naphthil $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COCOC}_{10}\text{H}_7$.
104 g α -Bromnaphthalin, Mg, 450 ccm Ä, 60 ccm Benzol 180 at mit CO 160°. A: 63%.
24. Anthrachinon



1. Phenyl-*o*-tolylketon über mäßig erh. PbO ,¹⁰ oder + MnO_2 , H_2SO_4 . A: 4%.¹¹
2. Phthalylchlorid, Bzl, Zinkstaub Rohr 220°. ¹²
3. Phthalylchlorid, Bzl, AlCl_3 90°. ¹³
4. *o*-Benzoylbenzoesäure dest. A: gut.¹⁴ Oder mit Spur Thalliumchlorid 180°,¹⁵ oder mit 2 T. P_2O_5 200°. A: 26%.¹⁶ Mit 10 T. H_2SO_4 2 Stn. 100°. A: quant.^{15, 16}

¹ BORSCHÉ, WOLLEMAN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3715 (1912).

² Org.-Synth. **13**, 32 (1933). ³ ETAIX: Ann. Chim. (7), **9**, 389 (1896).

⁴ HALE, THORP: Journ. Amer. chem. Soc. **35**, 265 (1913).

⁵ AUGER: Ann. Chim. (6), **22**, 352, 363 (1891).

⁶ BAUER: Ann. Chim. (9), **1**, 379 (1914).

⁷ BORSCHÉ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 2080 (1919).

⁸ BOON: Journ. chem. Soc. London **97**, 1258 (1910).

⁹ HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 1639 (1911).

¹⁰ BEHR, VAN DORP: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 754 (1873).

¹¹ BEHR, VAN DORP: Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**, 18 (1874).

¹² PICCARD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**, 1785 (1874).

¹³ FRIEDEL, CRAFTS: Ann. Chim. (6), **1**, 523 (1884).

¹⁴ ULLMANN: Liebigs Ann. **291**, 24 (1896).

¹⁵ GLEASON, DOUGHERTY: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 310 (1929).

¹⁶ PERKIN: Journ. chem. Soc. London **59**, 1012 (1891).

5. Naphthochinon, Butadien + Nitrobenzol oder FeCl_3 Rohr 2 Stn. 140° . A: üb. 80%.¹ Analog *Homologe*.

2-Chlorderivat: 1. 4(5)-Chlorbenzoylbenzoesäure, 20 T. H_2SO_4 66 Bé $\frac{1}{2}$ St. 140° .²

2. 4-Chlorbenzoylbenzoesäurechlorid dest. A: sehr gut.²

1.2-Dichlorderivat: 6,5 g 3.4(5.6)-Dichlorbenzoylbenzoesäure 130 g Monohydrat 160° . A: 95%.³

1.4-Dichlorderivat: 1. 13,6 g 2'.5'-Dichlorbenzoylbenzoesäure, 82 g H_2SO_4 1,84 4 Stn. 150° . A: 83,5%.^{2,4,5}

2. 10 g 3.6-Dichlorbenzoylbenzoesäure allm. in 200 g Monohydrat 160° . A: 86,3%³ oder einige Minuten mit 10proz. Oleum, Borsäure 100° .⁶

2.6-Dichlorderivat: 4-Chlor-2-(4-Chlorbenzoyl)benzoesäure $\frac{1}{2}$ St. + heiße H_2SO_4 . A: fast quant.⁴

1.4.6-Trichlorderivat: 5 g 3.6-Dichlor-2-(4-chlorbenzoyl)benzoesäure, 50 g H_2SO_4 2 Stn. 150 — 160° .⁷

1.2.4-Trichlorderivat: 1 g 3.4.6(3.5.6)-Trichlorbenzoylbenzoesäure, 5,6 ccm H_2SO_4 5 Min. 200° . A: 75%.⁸

1.4.5.8-Tetrachlorderivat: 3.6-Dichlor-2-(2.5-dichlorbenzoyl)benzoesäure, H_2SO_4 180° .⁹

1.2.3.4-Tetrachlorderivat: 3.4.5.6-Tetrachlorbenzoylbenzoesäure, 20 T. H_2SO_4 5 Min. 200° .¹⁰

1.2.3.4.6-Pentachlorderivat: 3.4.5.6-Tetrachlor-2-(4-chlorbenzoyl)benzoesäure, H_2SO_4 $\frac{1}{2}$ St. 140° .⁹

1.2.3.4.5.6-Hexachlorderivat: 3.4.5.6-Tetrachlor-2-(2.5-dichlorbenzoyl)benzoesäure, H_2SO_4 2 Stn. 180 — 200° .⁹

1.2.3.4.5.6.7-Heptachlorderivat: Benzoylbenzoesäure, SbCl_5 kochen.¹¹

1.2.3.4.5.6.8-Heptachlorderivat: 5 g 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[2.3(4).5-trichlorbenzoyl]benzoesäure, 50 g 20proz. Oleum 1 St. 200° .¹²

Octachlorderivat: tetrachlorphthalsäures Ca glühen. A: gering.¹³

1-Bromderivat: 3(6)-Brombenzoylbenzoesäure, 20 T. H_2SO_4 10 Min. 180° .¹⁴

2-Bromderivat: 1 g 5-Brombenzoylbenzoesäure + 8 g 20proz. Oleum $\frac{1}{2}$ St. 120° oder + 10 g H_2SO_4 170° . A: quant.¹⁵

2.6-Dibromderivat: 15 g 5.4'-Dibrombenzoylbenzoesäure, 150 g H_2SO_4 1 St. 150° . A: quant.¹⁵

1.2.3.4-Tetrabromderivat: 3.4.5.6-Tetrabrombenzoylbenzoesäure, 13proz. Oleum kurz 200° .⁹

2-Nitroderivat: 2 g 4(5)-Nitro-2-benzoylbenzoesäure, 10 ccm H_2SO_4 1 St. Wb.¹⁶

¹ D. R. P. 544 522 (1932).

² EGERER, HANS MEYER: Monatsh. Chem. **34**, 84 (1913).

³ ULLMANN, BILLIG: Liebigs Ann. **381**, 15, 27 (1911).

⁴ PHILLIPS: Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 3198 (1926).

⁵ KOGAN, GANINA: Russ. Ind. organ. Chem. **1**, 87 (1936).

⁶ WALSH, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London **97**, 687 (1910).

⁷ JAROSCHY: Monatsh. Chem. **34**, 3 (1913).

⁸ GRAEBE, ROSTOWZEW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2113 (1901).

⁹ HOFMANN: Monatsh. Chem. **36**, 808 (1915).

¹⁰ GRAEBE: Liebigs Ann. **238**, 345 (1887).

¹¹ STEINER: Monatsh. Chem. **36**, 828 (1915).

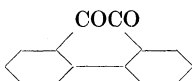
¹² ECKERT, STEINER: Monatsh. Chem. **36**, 272 (1915).

¹³ KIRCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 1170 (1884).

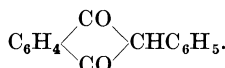
¹⁴ PECHMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 2127 (1879).

¹⁵ WALDMANN, MATHIOWETZ: Journ. prakt. Chem. (2), **126**, 71 (1930).

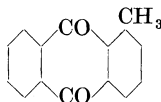
¹⁶ RAINER: Monatsh. Chem. **29**, 436 (1908).

25. *Phenanthrenchinon*

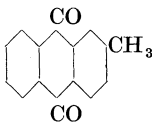
1. Diphensäure el. red., + Luft 12 Stn. A: 40%.¹
 2. Benzil, AlCl₃.²

26. *2-Phenylindandion-1.3*

- 22 g Benzalphthalid, 200 ccm Methanol + 3 g Na, Methanol Wb. A: quant.³

27. *1-Methylantrachinon*

- 10 g Methylbenzophenoncarbonsäure, 70 ccm 10proz. Oleum 1 St. Wb. A: fast quant.⁴

28. *2-Methylantrachinon*

- 15.7 g 2-p-Toluybenzoesäure, 1,4 kg 20proz. Oleum 2 Stn. Wb. rühren. A: 95%.⁵
3-Chlorderivat: 2-(3-Chlor-4-methylbenzoyl)benzoesäure, 8 T. 25proz. Oleum 3 Stn. Wb. A: 92.3%.⁶

5.8-Dichlorderivat: 1 g Dichlortoluybenzoesäure, 12 g Monohydrat 2 Min. 190 bis 200°. Analog 5.6.7.8-Trichlorderivat.⁷

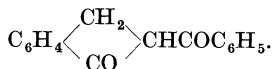
3-Nitroderivat: 3'-Nitro-4'-methylbenzoylbenzoylchlorid, Nitrobenzol kochen.⁸

29. *α.β-Dibenzoylaethylen* C₆H₅COCH:CHCOC₆H₅.

Benzoylformaldehyd, Acetophenon 1 St. + üb. Acetanhydrid kochen.⁹

30. *4-(β-Benzoylvinyl)benzaldehyd* C₆H₅COCH:CHC₆H₄CHO.

- 7,8 g Terephthalaldehyd, 14,4 g Acetophenon, 78 ccm 96proz. A, 120 ccm Wasser, 12 g 10proz. KOH 24 Stn. schütt. A: 30%.¹⁰

31. *β-Benzyl-α-hydrindon*

- Phthalaldehyd (aus 300 g Tetrabrom-o-xylol), 120 g Acetophenon, + 75 g KOH, 200 ccm Wasser 1 T stehen.¹¹

¹ METTLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2940 (1906).

² SCHOLL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1737 (1910).

³ NATHANSON: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 2576 (1893).

⁴ SCHOLL, DONATH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 320 (1931).

⁵ Org.-Synth. I, 345 (1932).

⁶ HELLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 795 (1912).

⁷ ECKERT, ENDLER: Journ. prakt. Chem. (2), **102**, 334 (1921).

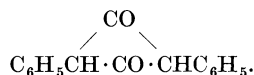
⁸ I. G. Farbenindustrie A. G.: Beil. VII, Erg. 424.

⁹ SMEDLEY: Journ. chem. Soc. London **95**, 219 (1909).

¹⁰ LENDENFELD: Monatsh. Chem. **27**, 970 (1906).

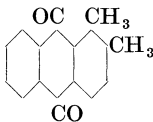
¹¹ THIELE, FALK: Liebigs Ann. **347**, 120 (1906).

32. 1.3-Diphenylcyclobutandion-2.4



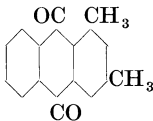
- 57 g Phenylchloracetylchlorid, 300 ccm Ä, 45 g Zink, 600 ccm Petroläther 2 Stn. stehen.¹
- Phenylketen beim Aufbewahren.¹

33. 1.2-Dimethylanthrachinon



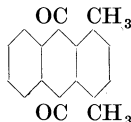
5.8-Dichlorderivat: 50 g 3.6-Dichlor-2-(2.3-dimethylbenzoyl)benzoesäure, 50 g Borsäure + übersch. 10proz. Oleum 10 Min. 120°.²

34. 1.3-Dimethylanthrachinon



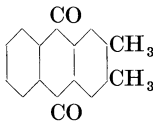
- 3.5-Dimethylbenzoylbenzoesäure, P₂O₅ erhitzen.³
- 10 g 2-(2.4-Dimethylbenzoyl)benzoesäure, 100 g H₂SO₄ ¹/₂ St. 110—125°. A: 70%.⁴

35. 1.4-Dimethylanthrachinon



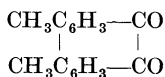
2-(2.5-Dimethylbenzoyl)benzoesäure, 6 T. H₂SO₄ 20 Min. 125° A: 65%.^{4, 5}

36. 2.3-Dimethylanthrachinon



10 g 2-(3.4-Dimethylbenzoyl)benzoesäure, 80 g 20proz. Oleum 2 Stn. Wb. A: 80%.⁵

37. 2.7-Dimethylphenanthrenchinon



- 30 g p.p-Ditolyl, Oxalylchlorid, AlCl₃ 3 Stn. 0°, 36 Stn. 20°. A: 15 g.⁶
- 2,2 g 4.4'-Dimethyl-diphenyldialdehyd-2.2', 0,5 g KCN, 3 g A, 1 ccm Wasser 1 St. Wb. A: gering.⁷

¹ STAUDINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 537 (1911).

² HARROP, NORRIS, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London 95, 1314 (1909).

³ LOUISE: Ann. Chim. (6), 6, 232 (1885).

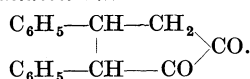
⁴ ELBS: Journ. prakt. Chem. (2), 41, 13 (1890).

⁵ HELLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 2891 (1910).

⁶ LIEBERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 1453 (1911).

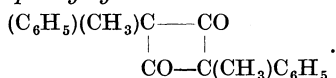
⁷ MAYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 1112 (1912).

38. 1.2-Diphenylcyclopentandion-3.4



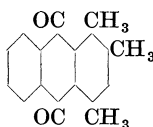
Dibenzalacetone, Acetanhydrid, H_2SO_4 25—30°. A: 60%.¹

39. 1.3-Dimethyl-1.3-Diphenylcyclobutandion-2.4



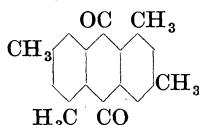
Methylphenylketon unter Luftabschluß 6 Mon. bewahren, 24 Stn. 100°.²

40. 1.2.4-Trimethylantrachinon



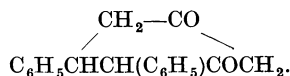
10 g o-(Trimethylbenzoyl)benzoesäure, 100 ccm H_2SO_4 allm. auf 115°, 1 St. 115°, abkühlen auf 75°, + 10 g P_2O_5 2 Stn. 115—120°. A: 70%.³

41. 1.3.5.7-Tetramethylantrachinon



30 g 3.5-Dimethylbenzoylchlorid, 120 g AlCl_3 in 2 Stn. auf 80—120°, 16 Stn. 115—120°.⁴

42. 1.2-Diphenylcyclohexandion-3.5



34 g Phenylaceton, 30 g Benzalacetone, 30 ccm A auf 4,6 g Na, 90 ccm A 3 Stn. Wb. A: 17 g.⁵

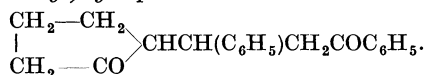
43. Äthyl(α-desylidenaethyl)keton $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(\text{C}_6\text{H}_5):\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_2\text{CH}_3$.

30 g Diäthylketon, 40 g Benzil, 30 ccm 33proz. KOH 24 Stn. Wb. A: 27 g.⁶

44. β-Trimethylacetyl-α-benzoylstyrol $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(\text{C}_6\text{H}_5):\text{CHCO}(\text{CH}_3)_3$.

80 g Benzil, 48 g Methyl-tert.-butylketon, 240 g A + 16 g KOH, 24 g Wasser 24 Stn. schütt. A: üb. 71 g.⁷

45. 1-(α-Phenacylbenzyl)cyclopentan-2



10 g Cyclopentanone, 20 g Benzalacetophenone, 100 Tr. Piperidin 20 Stn. stehen. A: 83%.⁸

¹ LIEBIG: Liebigs Ann. 405, 197 (1914).

² STAUDINGER, RUŽIČKA: Liebigs Ann. 380, 302 (1911).

³ ELBS: Journ. prakt. Chem. (2), 41, 123 (1890).

⁴ SEER: Monatsh. Chem. 33, 39 (1912).

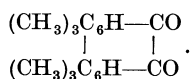
⁵ BORSCHKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 4498 (1909).

⁶ JAPP, MELDRUM: Journ. chem. Soc. London 79, 1036 (1901).

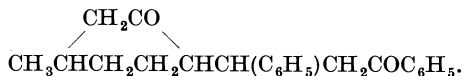
⁷ JAPP, MAITLAND: Journ. chem. Soc. London 85, 1502 (1904).

⁸ STOBBE, GEORGI: Journ. prakt. Chem. (2), 86, 232 (1912).

46. 1.2.4.5.7.8-Hexamethylphenanthrenchinon

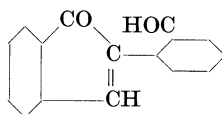


2,5 g 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethyldiphenyl, 6 g Oxalylchlorid, 8 ccm CS₂, 4 g AlCl₃, 70 T stehen. A: 1,32 g.¹

47. 1-Methyl-4-(α -phenacylbenzyl)cyclohexanon-3

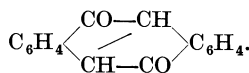
Benzalacetophenon, 1-Methylcyclohexanon-3 + wäss.-alk. NaOH, Diaethylamin oder Piperidin.²

48. 2-(2-Formylphenyl)inden-1-on-3



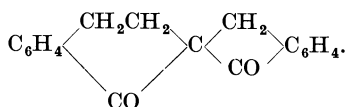
1 g α,α' -Dioxy-2.2'-diformyldibenzyl, 250 ccm Eg + 5 ccm H₂SO₄, 2 Vol.-Eg kurz kochen. A: 0,5 g.³

49. Diphensuccindon



20 g α,α' -Diphenylbernsteinsäure, 160 g H₂SO₄ 130° bis Lösung. A: 6 g.⁴

50. 1-Hydrindon-1-tetralon-2.2-spiran

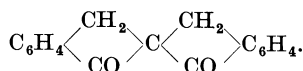


0,9 g Phenaethylbenzylmalonsäure, 9 ccm CHCl₃, 2 g PCl₃ Vak. bis 100° dest., + 0,1 g FeCl₃ 100—150°. HCl im Vak. absaugen, dest. bei 340°. A: 54%.⁵

51. Δ^2 -Tetrahydroanthrachinon.

12 g α -Naphthochinon, 15 ccm A, 5 g Butadien Rohr 3 Stn. 100°.⁶

53. Bishydrindon-1-spiran-2.2'



1. Dibenzylmalonylchlorid + 2% AlCl₃ Vak. dest. A: 30%.⁹ Mit 1% FeCl₃ 90°. A: 55%.⁷

2. 2-(o-Carboxybenzyl)hydrindon-1 Vak. 170°. A: gut.⁷

¹ LIEBERMANN, KARDOS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 203 (1913).

² STOBBE, ROSENBERG: Journ. prakt. Chem. (2), **86**, 250 (1912).

³ THIELE, WEITZ: Liebigs Ann. **377**, 21 (1910).

⁴ ROSER: Liebigs Ann. **247**, 153 (1889).

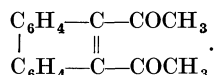
⁵ LEUCHS, REINHART: Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1210 (1924).

⁶ DIELS, ALDER: Liebigs Ann. **460**, 110 (1928).

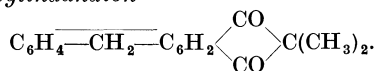
⁷ LEUCHS, WUTKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2427 (1913).

54. *Bis-ketohydrinden*

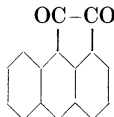
2-Bromderivat: 2-Bromhydrindon-1, A + alk. KOH i. d. K. bis alkal.¹

55. *9.10-Diacetylphenanthren*

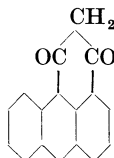
30 g Phenanthren, wenig CS₂ allm. auf 45 g Acetylchlorid, wenig CS₂, 40 g AlCl₃. 3¹/₂ Stn. kochen.²

56. *α-Fluorendimethylindandion*

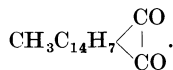
0,2 Mol Fluoren, 0,3 Mol Dimethylmalonylchlorid, 200 ccm CS₂ + in ¹/₂ St. 70 g AlCl₃, 1¹/₂ Stn. Wb.³

57. *Aceanthrenchinon*

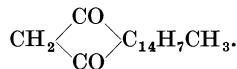
10 g Anthracen, 25 ccm Oxalylchlorid, 75 ccm CS₂ 0° rühren + 8 g AlCl₃ 2 Stn. rühren, + 7 g AlCl₃, 75 ccm CS₂ 0° 4 Stn. rühren, 12 Stn. stehen. A: 9 g.⁴

58. *Anthracenindandion*

10 g Anthracen, 25 g Malonylchlorid, 100 g CS₂ + 2mal 15 g AlCl₃ stehen.^{5, 6}

59. *β-Methylaceanthrenchinon*

10 g 2-Methylantracen, 30 g Oxalylchlorid, 200 g CS₂ 0° + 7,5 g AlCl₃ lange Zeit rühren. A: 90%.⁴

60. *Methylmalonylanthracen*

20 g 2-Methylantracen, 20 g Malonylchlorid, 300 g Trichlorbenzol, 20 g AlCl₃ 2 Stn. rühren, 12 Stn. 50°.⁶

¹ REVIS, KIPPING: Journ. chem. Soc. London **71**, 243 (1897).

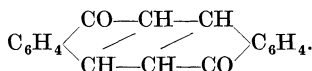
² WILLGERODT, ALBERT: Journ. prakt. Chem. (2), **84**, 389 (1911).

³ FREUND, FLEISCHER: Liebigs Ann. **414**, 47 (1917).

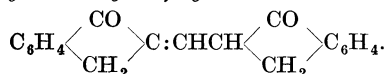
⁴ LIEBERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1214 (1912).

⁵ KARDOS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2090 (1913).

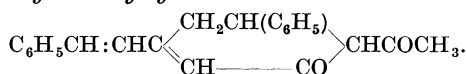
⁶ D. R. P. 275248 (1914).

61. *Truxon*

1. α -Truxillsäure, Oleum 1.94 1 St. stehen. A: 25%.¹
2. α -Truxillsäurechlorid, CS₂, 1 T. AlCl₃ Wb. HCl absaugen, 2 T 40—45°. A: 45%.²

62. *2-(1-Oxyhydrindyl-2-methylen-)hydrindon-1*

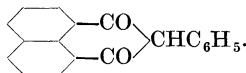
2-Oxymethylenhydrindon-1 120—130°.³

63. *2-Phenyl-4-steryl-1-acetylcyclohexen-4-on-6*

5 g Dibenzalaceton, 3 g Acetylaceton, 30 ccm A, 10 Tr. Piperidin 3 T Wb. A: gut.⁴

64. $\alpha(\beta)$ -*Tetrahydronaphthoanthrachinon*.

Tetrahydronaphthoylbenzoesäure, 25proz. Oleum 10 Min. 100°. ⁵

67. *Oxyxophenylperinaphthinden*

Naphthalsäureanhydrid, Phenyllessigsäure, *K*-Acetat 220—230°. ⁶

XXXIII. Verbindungen mit drei Benzolringen.

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

Isophthalophenon: Isophthalylchlorid, Benzol, AlCl₃ (2).

Terephthalophenon: Terephthalylchlorid, Benzol, AlCl₃ (3).

eso-Dibenzoyl-m-xylol: Benzoylchlorid, m-Xylol, AlCl₃ (6a).⁷

eso-Dibenzoylmesitylen: Benzoylchlorid, Mesitylen, AlCl₃ (7).

4-Benzoylfluorenon: Diphensäureanhydrid oder Fluorenoncarbonsäure-4-chlorid, Benzol, AlCl₃ (8).

4,4-Dibenzoylnaphthalin: 1,4-Naphthalindicarbonsäurechlorid, Benzol, AlCl₃.⁸
Analog *1,5-Dibenzoylnaphthalin*.⁸

Methode von GRIGNARD.

1,2-Dibenzoylbenzol: Phthalsäuredimethylester oder -anhydrid, oder Benzoylbenzoesäuremethylester, C₆H₅MgBr, Ä. N-Phenylphthalimid, C₆H₅MgBr, Ä (1).

ω -Desylacetophenon: Maleinsäureanhydrid C₆H₅MgBr, Ä (4).

o-Di-p-toluybenzol: Phthalsäureanhydrid, p-ToluyMgBr, Ä (3a).

1,4-Di-o-toluybenzol: Terephthalylchlorid, o-ToluyMgBr, Ä (3b).

1,2-Di-o-toluybenzol: analog (3b).

Dibenzoylphenylaethan: Dibenzoylaethylen, C₆H₅MgBr, Ä (5a).

¹ STOBEE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1025, 1264 (1919).

² STÖRMER, FOERSTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1260 (1919).

³ RUHEMANN, LÉVY: Journ. chem. Soc. London **101**, 2549 (1912).

⁴ BORSCHKE: Liebigs Ann. **375**, 169 (1910).

⁵ D. R. P. 346673 (1921).

⁶ CESARIO: Gazz. chim. Ital. **42 II**, 461 (1912).

⁷ Siehe auch D. R. P. 515540 (1930).

⁸ SCHOLL, NEUMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 118 (1922).

Durch Ringsprengung.

Benzaldiacetophenon: 1-Phenyl-2.3-dibenzoylcyclopropan, Zinkstaub (6).

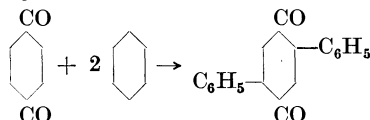
Weitere Synthesen.

ω-Desylacetophenon: Benzoin, Acetophenon mit KCN oder KOH (4).

α-Phenyl-β.β-dibenzoylaethan: Na-Dibenzoylmethan, Benzyljodid (5).

Benzaldiacetophenon: Benzalacetophenon, Acetophenon, NaOH (6).

Über Chinonderivate, die bei der Kondensation mit Kohlenwasserstoffen unter der Einwirkung von AlCl_3 nach dem Schema



entstehen, siehe PUMMERER, PRELL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 3105 (1922). — PUMMERER, FIEDLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1439, 1442 (1927). — HUPPMANN: Chem. Ztrbl. 1931 II, 550. — BROWNING, ADAMS: Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4098 (1930). — SHILDRECK, ADAMS: Journ. Amer. chem. Soc. 53, 343, 2373 (1931). — KRÄNZLEIN: Aluminiumchlorid 81 (1932).

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

4.4'-Dibenzoyldiphenyl: Diphenyl, Benzoylchlorid, AlCl_3 (17).

p-Phenylen-bis-diphenyllylketon: Terephthalsäurechlorid, Diphenyl, AlCl_3 (31).

Methode von GRIGNARD.

α.α'-Dibenzoylstilben: α.β-Dibenzoylstyrol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (21).

Durch Ringsprengung.

2.2'-Dibenzoyldiphenyl: 9.10-Diphenylphenanthren, Eg-CrO_3 (16).

Weitere Synthesen.

β.γ-Diphenyl-α.δ-dibenzoylbutan: Benzalacetophenon, Zn, Eg, Benzaldehyd, Zimtsäure im Sonnenlicht (19).

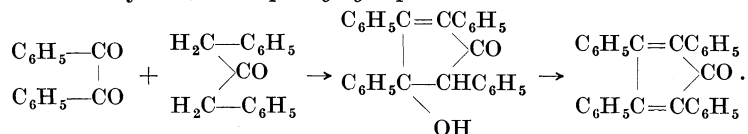
XXXIV. Verbindungen mit einem Cycloparaffinring.

1-Phenyl-2.3-dibenzoylcyclopropan: β.δ-Dibrom-α.ε-dioxo-α.γ.ε-triphenylpentan, KJ kochen. β-Brom-α.ε-dioxo-α.γ.ε-triphenylpentan, Na-Aethylat (11).

1-Phenyl-5-styryl-2-benzoylcyclohexen-4-on-3: Dibenzalacetone, Benzoylacetone, Piperidin (13).

1.1.3.3-Tetrabenzylcyclobutandion-2.4: Dibenzylmalonsäurechlorid im Vak. dest. (22).

Tetraphenylcyclopentadienon: Dibenzylketon, Benzil, Wb.¹ Bei Zimmer-temperatur ein Hydrat, *Tetraphenylcyclopentenolon*.²



¹ DILTHEY, QUINT: Journ. prakt. Chem. (2), 128, 139 (1930).

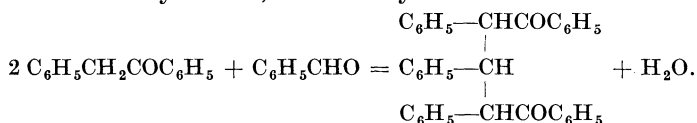
² DILTHEY, BRAUN, TRÖSKER: Journ. prakt. Chem. (2), 139, 1 (1933).

XXXV. Verbindungen mit vier Benzolringen.

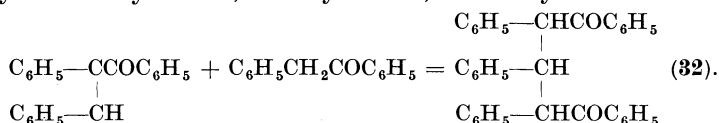
Methode von ULLMANN.

2.2'-Dibenzoyldiphenyl: *o*-Brombenzophenon, Cu (16).*4.4'-Dibenzoyldiphenyl*: 4-Jodbenzophenon, Cu (17).

XXXVI. Verbindungen mit fünf Benzolringen.

Benzamaron: Desoxybenzoin, Benzaldehyd mit KOH oder HCl:

Benzylidendesoxybenzoin, Desoxybenzoin, Na-Aethylat:



p-Methylbenzamaron: Desoxybenzin, *p*-Toluylaldehyd, methylalk. KOH (33).
ω.ω-Diphenyl-*ω'*.*ω'*-dibenzoyl-*p*-xylol: Triphenylchlormethan, Dibenzoyl-methan, K (34a).

2.5-Diphenyl-*3.6*-dibenzyl-*1.4*-chinon: Phenyllessigester, K, Phenylacetylen (29a).

XXXVII. Naphthalinderivate.

Benzhydrylnaphthochinon-1.4: α -Naphthochinon, Benzhydrol, H₂SO₄ (12).
(2.4-Dimethylbenzoyl)allochrysoketon: *3.4*-Benzofluorenoncarbonsäure-1-chlorid, *m*-Xylol, AlCl₃ (18).

Biacenaphthylidendion: Acenaphthen, Eg-K₂Cr₂O₇. Acenaphthenchinon, J. Acenaphthenchinon, Acenaphthenon mit Na₂CO₃ oder Na-Acetat, Acetanhydrid. Bromacenaphthenon, NaOH (20).

1.3-Di- α -naphthoylbenzol: Isophthalsäurechlorid, Naphthalin, AlCl₃ (23).

1.4-Di- α -naphthoylbenzol: Terephthalsäurechlorid, Naphthalin, AlCl₃ (23).

Diphenyldinaphthon: 2-Phenyl-naphthol-1, Ferricyankalium, NaOH (34).

4.4'-Dibenzoyldinaphthyl-1.1: Dinaphthyl-1.1, Benzoylchlorid, AlCl₃. Dinaphthyl-1.1'-dicarbonsäure-4.4'-dichlorid, Benzol, AlCl₃ (38).¹

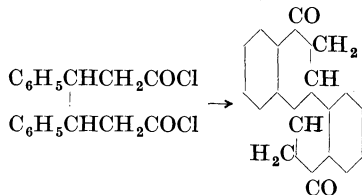
5.5'-Dibenzoyldinaphthyl-1.1': Dinaphthyl-1.1'-dicarbonsäure-5.5'-dichlorid, Benzol, AlCl₃ (39).¹

Bis-2-cyclohexylnaphthalinlignon: Cyclohexyl-1-naphthol, FeCl₃ (48).

Bis-4-cyclohexylnaphthalinindigo: 4-Cyclohexyl-1-naphthol, FeCl₃ (49).

2.6-Dimethyl-1.5-di(naphthoyl-2')naphthalin: 2.6-Dimethylnaphthalin, β -Naphthoylechlorid, AlCl₃ (43).

Dioxohexahydrochrysen: β . β' -Diphenyladipinsäurechlorid, AlCl₃²



¹ Verdünnungsmittel *Nitrobenzol*.

² BRAUN, IRMISCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 2461 (1931).

XXXVIII. Anthracenderivate.

2-Phenylanthrachinon: 4'-Phenylbenzoylbenzoesäure auf 340° oder mit AlCl_3 , Benzolsulfosäure, PCl_5 , FeCl_3 oder ZnCl_2 (10).

Acenaphthanthrachinon: Acenaphthoylbenzoesäure, PCl_5 (9).

Bz-2-Benzoylanthron: Benzanthroncarbonsäure-Bz-2-chlorid, AlCl_3 (15).

9.10-Dibenzoylanthron: Anthracen, Benzoylchlorid, AlCl_3 (16 a).

Anthanthron: Dinaphthyl-1.1-dicarbonensäure-8.8'(2.2')-ester, H_2SO_4 . Dinaphthyl-1.1'-dicarbonensäuredichlorid in Nitrobenzol stehen (14).¹

Dianthron: Anthracen oder Dihydroanthracen oder Anthranol bei Luftzutritt im *Sonnenlicht*. Anthracen, Eg- HNO_3 . Anthranol, Eg- FeCl_3 oder mit Kaliumferricyanid, Lauge, oder mit Isoamylnitrit, oder mit HgCl_2 , CS_2 oder S. Anthrachinon, Zn, NaOH. 10-Bromanthron-9, Cu (24).

2.2'-Dimethyldianthron: 2-Methylanthrachinon, Zn, NH_3 (26).

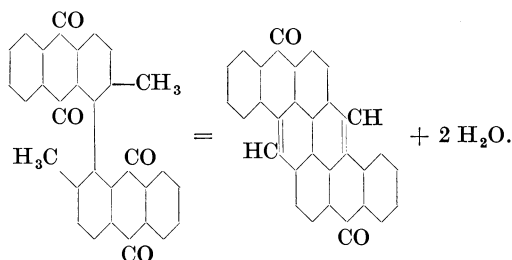
3.3'-Dimethyldianthron: 2-Methylanthranol-9, Soda kochen (27).

10.10'-Methenyldianthron-9.9': Anthranol, CHCl_3 , alk. KOH (28).

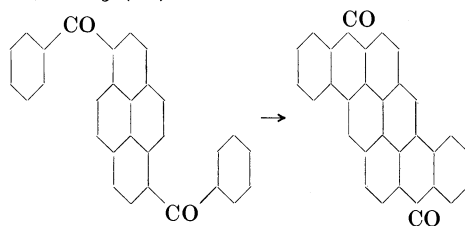
Helianthron: Dianthronyl verküppen, verd. H_2SO_4 . 1.2'-Dianthrachinonyl, Cu(Ni), H_2SO_4 (31 a).

3.3'-Dimethylhelianthron: 3.3'-Dimethyl-1.1'-Dianthrachinonyl, Cu, H_2SO_4 (31 b).

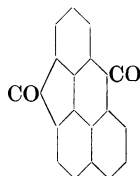
Pyranthron: 2.2'-Dimethyldianthrachinonyl-1.1' erhitzen für sich, mit Wasser (und Luft), mit ZnCl_2 , mit alk. KOH und Luft. Dianthrachinonyl-1.1-dialdehyd 2.2' mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, NaOH und Luft oder mit Zn, H_2SO_4 (35).



3.8-Dibenzoylpyren, AlCl_3 (35).



¹ Über eine weitere Bildung des Anthanthrons und über 3'.8-Ketomesobenzanthron

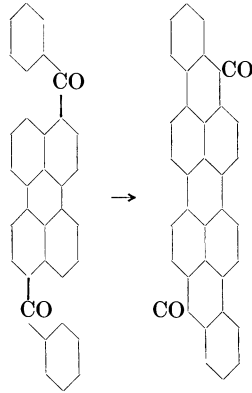


Bz.Bz'-Dimethylpyranthron: 2,2'-Dimethyldianthrachinonyl-1,1', alk. KOH, Na-Acetat (36). *Bz.Bz'-Diaethylpyranthron*: analog (36).

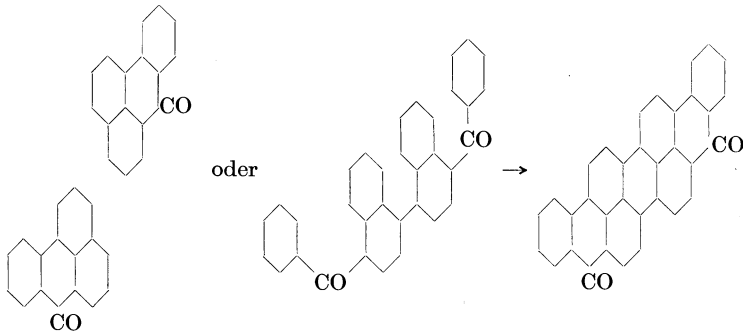
4,4'-Dimethylpyranthron: 2,4,2',4'-Tetramethyldianthrachinonyl-1,1', alk. KOH, Luft (37).

Dibenzoylperylene: Perylen, Benzoylchlorid, AlCl_3 . Analog *3,9-Dibenzoyl-4,10-dichlorperylene* (40).¹

Isoviolanthron: Chlorbenzanthron, KOH oder Na-Aethylat. Dibenzoyldibromperylene, KOH, Anilin oder Dibenzoyldichlorperylene, KOH, Chinolin. Dibenzoylperylene verbacken mit AlCl_3 unter Zusatz von MnO_2 (41).²

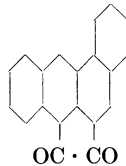


Violanthron: Benzanthron, KOH, ev. mit Anilin, Pyridin oder Naphthalin. 4,4'-Dibenzoyldinaphthyl-1,1' mit AlCl_3 verbacken (42).



2,2'-Dibenzanthronyl: Benzanthron mit alk. KOH oder mit 2-Chlorbenzanthron, Anilin, Na, Cu, NiO (44).

4,10-Oxalyl-1,2-benzanthron



¹ ZINKE, PONGRATZ, FINKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 330 (1925).

² Über den Zusatz von Oxydationsmitteln zur Aluminiumchloridschmelze siehe auch D. R. P. 464208 (1928). Die SCHOLLSche Reaktion verläuft allgemein wesentlich besser, wenn der entstehende Wasserstoff während der Schmelze wegoxydiert wird. D. R. P. 423720 (1925) und Zusatzpatente.

1.2-Benzanthracen, CS_2 0° + Oxalyloch loid, AlCl_3 1 St. 20° , 4–5 Stn. rühren, kochen. (Nebenprodukt.)¹

2.3-Benzanthrachinon: 2-Benzoyl-3-naphthoesäure in der AlCl_3 - NaCl -Schmelze (45).²

2-Methylbenzanthrachinon: 2-(p-Methylbenzoyl-3-)naphthoesäurechlorid, AlCl_3 (46).

Bz-4-Methyl-1.2-benzanthrachinon, Bz-3-Chlorderivat: 1-Methyl-2-chlornaphthalinphthaloylsäure, Oleum oder Chlorid, AlCl_3 (47).

3.3'-Diphenyl-9.9'-dihydrodianthron: 2-Phenylanthron-9 mit FeCl_3 oder CrO_3 (51).

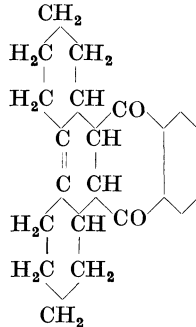
4.4'-Di-p-tolyl-9.9'-dihydrodianthron: analog (51).

5.6-; 5'.6'-Dibenzopyranthron: 3.8-Di- α -naphthoilypyren nach dem Backverfahren mit AlCl_3 (52).

7.8-; 7'.8'-Dibenzopyranthron: 3.8-Di- β -naphthoilypyren nach dem Backverfahren mit AlCl_3 (53).

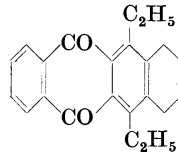
Diphenylpyranthron: 2.2'-Dibenzoyldianthrachinoyl-1.1', alkal. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, Luft (54).

Dodekahydrodibenzanthrachinon

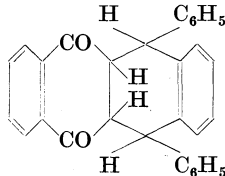


10 g Octahydrodiphenyl, 10 g α -Naphthochinon kochen.³

6.12-Diphenylnaphthacenchinon-5.12



6 Mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. Ä abd. + Butyläther + 1 Mol Naphthacenchinon 2 Stn. 100° rühren (1.4-Addition). Die intermed. entstehenden stereoisom. Tetrahydrochinone



werden durch alk. KOH beim stehen dehydriert.⁴

¹ DANSY: Gazz. chim. Ital. 67, 85 (1937).

² α -Naphthoilybenzoesäure gibt mit H_2SO_4 1.2-Benzanthrachinon, mit AlCl_3 , NaCl 2.3-Benzanthrachinon. WEIZMANN, BERGMANN: Journ. chem. Soc. London 1935, 1367.

³ E. P. 438 894 (1935).

⁴ ALLEN, GILMAN: Journ. Amer. chem. Soc. 58, 937 (1936).

Pyrengruppe.

- 3.8-Dibenzoylpyren: Pyren, Benzoylchlorid, AlCl_3 (30).
 3.9-Dibenzoylperylene: Perylen-3.9-dicarbonensäurechlorid, Benzol, AlCl_3 .¹
 3.8-Di- α -naphthoylpyren: Pyren, α -Naphthoylchlorid, AlCl_3 (50).
 3.10-Di- α -naphthoylpyren: analog (50).
 3.8-Di- β -naphthoylpyren: analog (50).
 3.10-Di- β -naphthoylpyren: analog (50).
 4.5.8.9-Dibenz-3.10-pyrenchinon: 1.4-Dibenzoylnaphthalin nach dem Backverfahren mit AlCl_3 (30a).²

XXXIX. Weitere Verbindungen.

Bis-diphenylendiacyl, 9.9'-Dichlorderivat: Diazofluoren, Oxalylchlorid (25).

Diphenyltruxon: β -Phenylzimtsäure oder β -Oxy- β -diphenylpropionsäure, Oleum oder der Ester mit H_2SO_4 (29).

2.7-Dibenzoylfuoren: Fluoren, Benzoylchlorid, AlCl_3 (16b).

Beschreibung der Synthesen.

1. *1.2-Dibenzoylbenzol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_5$.

1. Phthalsäuredimethylester oder Phthalsäureanhydrid (oder Benzoylbenzoesäuremethylester), $\text{Ä} + \text{groß. ÜB. } \text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: gering.^3

2. Brombenzoyl auf N-Phenylphthalimid, Ä Mg.^4

2. *Isophthalophenon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_5$.

Isophthalylchlorid, Bzl, AlCl_3 .⁵

3. *Terephthalophenon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_5$.

5 g Terephthalylchlorid, 20 g Bzl, 75 g AlCl_3 21 g Ligroin Wb. bis Ende der HCl-Entw.⁶

3a. *o-Di-p-toluybenzol* $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$.

Phthalsäureanhydrid, p-ToluyMgBr, Ä.^7

3b. *1.4-Di-o-toluybenzol* $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$.

50 g Terephthalylchlorid, Bzl, $\text{Ä} -10^\circ + \text{allm.}$ (107 g o-Bromtoluol, 15 g Mg, 200 ccm Ä) Wb. Analog *1.2-Di-o-toluybenzol*.⁸

4. *ω -Desylacetophenon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$.

1. 31 g Benzoin, 18 g Acetophenon, etwas KCN oder KOH 20 Min. 150° . A: 50%.⁹

2. 10 g Maleinsäureanhydrid + 11 g Mg, 72 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, $\text{Ä } 0^\circ$. 1 St. Wb. A: 10 g.¹⁰

5. *α -Phenyl- β - β -dibenzoylaethan* $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

Na-Dibenzoylmethan, A, Benzyljodid schütteln.¹¹

¹ PONGRATZ: Monatsh. Chem. **52**, 7 (1929).

² Siehe dazu D. R. P. 412053 (1925), 423720 (1925), 483229 (1929).

³ GUYOT, CATEL: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 554 (1906). — BAUER: Arch. Pharmaz. **247**, 221 (1909). ⁴ BÉIS: Compt. rend. Acad. Sciences **143**, 432 (1906).

⁵ ADOR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**, 320 (1880).

⁶ MÜNCHMEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 1847 (1886).

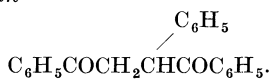
⁷ BAUER: Arch. Pharmaz. **247**, 220 (1909).

⁸ CLAR, JOHN, HAWRAN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 944 (1929).

⁹ SMITH: Amer. chem. Journ. **22**, 253 (1889).

¹⁰ PURDIE, ARUP: Journ. chem. Soc. London **97**, 1545 (1910).

¹¹ ABELL: Journ. Soc. chem. London **101**, 997 (1912).

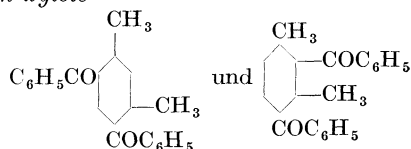
5 a. *Dibenzoylphenylaethan*

13 ccm $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, 3 g Mg, 100 ccm Ä + in $1/2$ St. 10 g Dibenzoylaethylen. Kurz Wb. A: 65%.¹

6. *Benzaldiacetophenon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5)_2$.

1. 2 g 1-Phenyl-2.3-dibenzoylcyclopropan, 60 ccm 85proz. A, üb. Zinkstaub 1 St. kochen.²

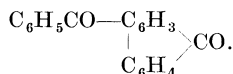
2. 10 g Benzalacetophenon, 20 g Acetophenon, 100 g A, 20 g 40proz. NaOH $1/4$ St. Wb.³

6 a. *eso-Dibenzoyl-m-xylol*

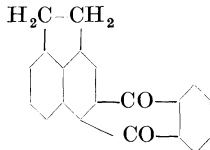
Benzoylchlorid, m-Xylol, AlCl_3 .⁴

7. *eso-Dibenzoylmesitylen* $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$.

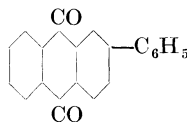
100 g AlCl_3 , 85 g Benzoylchlorid, 250 ccm CS_2 kochen, + allm. 17 g Mesitylen. $1 1/2$ Stn. kochen. A: 70%.⁵

8. *4-Benzoylfluoren*

1. 10 g Diphensäureanhydrid, 750 ccm Bzl, 30 g AlCl_3 $1/2$ St. kochen. A: gering.⁶
2. Fluoren-carbonsäure-4-chlorid, Bzl kochen + allm. AlCl_3 , noch $1/2$ St. kochen. A: sehr gut.⁷

9. *Acenaphthanthrachinon*

Acenaphthoylbenzoesäure, PCl_5 200°. A: gering.⁸

10. *2-Phenylanthrachinon*

3 g 4'-Phenylbenzoylbenzoesäure 2 Stn. 340° oder + AlCl_3 150—160°, + Benzol-

¹ LUTZ, TYSON: Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 1341 (1934).

² KOHLER, JONES: Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 1255 (1919).

³ KOSTANECKI, ROSSBACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 1493 (1896).

⁴ CLAR, JOHN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 3021 (1929).

⁵ MILLS, EASTERFIELD: Journ. chem. Soc. London **81**, 1315 (1902).

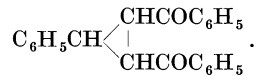
⁶ GÖTZ: Monatsh. Chem. **23**, 33 (1902).

⁷ GRAEBE, PERUTZ: Liebigs Ann. **327**, 102 (1903).

⁸ SCHOLL, NEOVIUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1079 (1911).

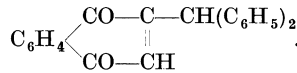
sulfosäure 210°, + 4 g PCl_3 200—210°. A: 0,5 g + 15 g ZnCl_2 $\frac{1}{2}$ St. 280—285°. A: 1,15 g.² Mit FeCl_3 190°.¹

11. 1-Phenyl-2.3-dibenzoylcyclopropan



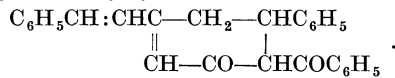
β . δ -Dibrom- α . ε -dioxo- α . γ . ε -triphenylpentan + KJ, A kochen. Oder 25 g β -Brom- α . ε -dioxo- α . γ . ε -triphenylpentan, 300 ccm A kochen, + 1,75 g Na, 50 ccm A. A: 75%.²

12. 2-Benzhydrylnaphthochinon-1.4



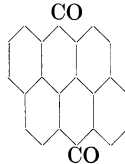
15,8 g α -Naphthochinon, 18,4 g Benzhydrol, Eg + 1 ccm verd. H_2SO_4 3 Stn. Wb. A: fast quant.³

13. 1-Phenyl-5-styryl-2-benzoylcyclohexen-4-on-3



2,5 g Dibenzalacetone, 2 g Benzoylacetone, 15 ccm A + 5 Tr. Piperidin mehrere Tage kochen.⁴

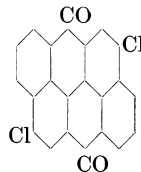
14. Anthanthron



1. 5 g Dinaphthyl-1.1-dicarbonsäure-8.8'-(2.2'-)diaethylester, 100 ccm H_2SO_4 $\frac{1}{2}$ St. Wb. A: quant.⁵

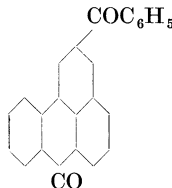
2. Dinaphthyl-1.1'-dicarbonsäuredichlorid, Nitrobenzol 4 Stn. stehen. A: 95%.⁵

2.7-Dichloranthanthron



4.4'-Dichlordinaphthyl-1.1'-dicarbonsäure-8.8' 2 Stn. mit H_2SO_4 rühren.⁶

15. Bz-2-Benzoylanthron



¹ GROGGINS: Ind. engin. Chem. **22**, 620 (1930).

² KOHLER, JONES: Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 1253 (1908).

³ MÖHLAU, KLOPPER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2149 (1899).

⁴ BORSCHÉ: Liebigs Ann. **375**, 171 (1910).

⁵ KALB: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 1728 (1914).

⁶ CORBELLINI, ATTI, FORSATI: Br. Ist. lombardo Sci. Lekene, Rend. (2)**69**, 287 (1936).

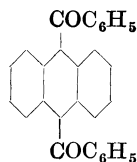
30 g Benzanthroncarbonsäure-Bz-2, 250 ccm Bzl, 46 g PCl_5 $1/2$ St. kochen, abkühlen + 55 g AlCl_3 20° , 3 Stn. 65° .¹

16. *2,2'-Dibenzoyldiphenyl* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_5$.

1. 2 g o-Brombenzophenon, 2 g Cu-Pulver 360° bis an Gefäßwand keine gelbl. Flüss. mehr.²

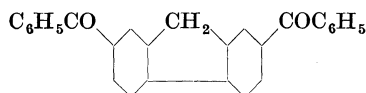
2. 9.10-Diphenylphenanthren, Eg, kl. Üb. CrO_3 kochen.²

16a. *9.10-Dibenzoylanthracen*



Anthracen, Benzoylchlorid, AlCl_3 .³

16b. *2,7-Dibenzoylfluoren*



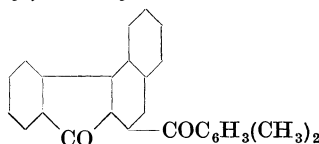
Fluoren, Benzoylchlorid, AlCl_3 .⁴

17. *4,4'-Dibenzoyldiphenyl* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_5$.

1. 20 g Diphenyl allm. auf 50 g Benzoylchlorid, 50 g AlCl_3 Wb. A: 28 g.⁵

2. 7,8 g 4-Jodbenzophenon, 8 g Cu-Pulver 250° . A: 2,5 g.⁶

18. *(2,4-Dimethylbenzoyl)allochrysoketon*



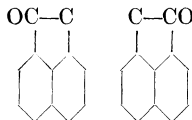
5 g 3,4-Benzofluorenoncarbonsäure-1-chlorid, 40 ccm m-Xylol, 8 g AlCl_3 $1/2$ Stn. $70-80^\circ$.⁷

19. *β - γ -Diphenyl- α - δ -dibenzoylbutan* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

1. 5 g Benzalacetophenon + in $1/2$ St. 6 g Zinkstaub, 30 ccm Eg, 5 ccm H_2SO_4 0° . A: gering.⁸

2. Benzaldehyd, Zimtsäure Rohr Sonnenlicht.⁹

20. *Biacenaphthylidendion*



¹ SCHAARSCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 301 (1917).

² WERNER, GROB: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2899 (1904).

³ COOK: Journ. chem. Soc. London **1926**, 1282.

⁴ DZIEWOŃSKI, OBTULOWICZ: Chem. Ztrbl. **1931 I**, 278.

⁵ SCHLENK, BRAUNS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 723 (1915).

⁶ ULLMANN, MEYER: Liebigs Ann. **332**, 79 (1904).

⁷ SCHAARSCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 1832 (1915).

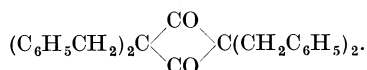
⁸ THIELE, RUGGLI: Liebigs Ann. **393**, 70 (1912).

⁹ BENRATH: Journ. prakt. Chem. (2), **73**, 388 (1906).

1. 35 g Acenaphthen, 70 g $K_2Cr_2O_7$, 300 ccm Eg 3 Stn. 50°, 8 Stn. Wb. A: 3,5 g.¹
2. 3 g Acenaphthenchinon, 25 ccm 17proz. HJ, 0,3 g P 4 Stn. Rohr 115—125°.¹
3. Acenaphthenchinon, Acenaphthenon + Na_2CO_3 oder Na-Acetat, Acetanhydrid erhitzen.² A: gut.
4. Bromacenaphthenon, verd. NaOH längere Zeit Wb. A: sehr gut.³

21. α,α' -Dibenzoylstilben $C_6H_5COC(C_6H_5):C(C_6H_5)COC_6H_5$.
 C_6H_5MgBr , Ä, α,β -Dibenzoylstyrol. A: 80%.⁴

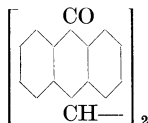
22. 1.1.3.3-Tetrabenzylcyclobutandion-2.4



Dibenzylmalonsäurechlorid wiederholt Vak. dest.⁵

23. 1.3-Di- α -naphthoylbenzol $C_6H_4(COC_{10}H_7)_2$.
 8,75 g Isophthalsäurechlorid, 12 g Naphthalin, 50 g CS_2 0° + in 3 Stn. 23,8 g $AlCl_3$. 3 T stehen. A: 89%.⁶ Analog 1.4-Di- α -naphthoylbenzol. A: 93%.⁶

24. Dianthron



1. Anthracen oder Dihydroanthracen, A bei Luftzutritt belichten.⁷
2. 100 g Anthracen, 400 ccm Eg, 35 ccm HNO_3 1,42 40 Min. stehen, + $\frac{1}{2}$ St. Wb. A: 60 g.⁸
3. 2 g Anthranol, Eg kochen + 15 ccm 10proz. $FeCl_3$, A kurz kochen. A: 1,9 g.⁹
 Oder + Kaliumferricyanid, Lauge; oder + Isoamylnitrit, Bzl 20°¹⁰ + $HgCl_2$, CS_2 oder + S.¹¹
4. 10 g Anthrachinon, 5 g 10proz. NaOH üb. Zinkpulver Rohr 6 Stn. 160°.¹²
5. 10-Bromanthron-9, Cu-Pulver, wenig Xylol kurz kochen.¹⁰
6. Anthracen + 68proz. HNO_3 , Eg Wb., dann kochen.⁹
7. Anthranol, Bzl (Eg) mehrere Wochen + Luft im Licht; oder Anthranol in Xylol + Lauge, Luft einl.¹³

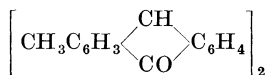
25. Bis-diphenylendiacyl



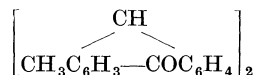
9.9'-Dichlorderivat: 7,5 g Diazofluoren, Bzl, 2 g Oxalylchlorid 0° stehen.¹⁴

-
- ¹ GRAEBE, GFELLER: Liebigs Ann. **276**, 17 (1898). ² D. R. P. 212858 (1909).
³ GRAEBE, JEQUIER: Liebigs Ann. **290**, 201 (1895).
⁴ HAHN, MURRAY: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 1491 (1914).
⁵ LEUCHS, WUTKE, GIESELER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2206 (1913).
⁶ SEER, DISCHENDORFER: Monatsh. Chem. **34**, 1496 (1913).
⁷ HANS MEYER, ECKERT: Monatsh. Chem. **39**, 249 (1918).
⁸ BARNETT, MATTHEWS: Journ. chem. Soc. London **123**, 387 (1923).
⁹ DIMROTH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 222 (1901).
¹⁰ K. H. MEYER: Liebigs Ann. **379**, 58 (1911).
¹¹ PADOVA: Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 292 (1909).
¹² HANS MEYER: Monatsh. Chem. **30**, 166 (1909).
¹³ ORNDORFF, BLISS: Amer. chem. Journ. **18**, 454 (1896). — PADOVA: Ann. Chim. (8), **19**, 374 (1910).
¹⁴ STAUDINGER, GAULE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 1959 (1916).

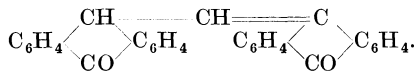
26. 2.2'-Dimethyldianthron

2-Methylanthrachinon, Zinkstaub, wäss. NH_3 Wb.¹

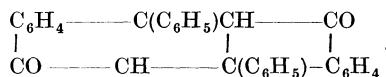
27. 3.3'-Dimethyldianthron

2-Methylanthranol-9, A, Soda kochen.²

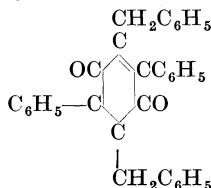
28. 10.10'-Methenyldianthron-9.9'

Anthranol, CHCl_3 , alk. KOH .³

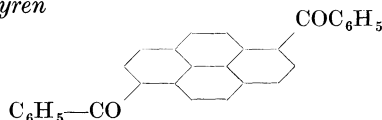
29. Diphenyltruxon

1. β -Phenylzimtsäure oder β -Oxy- β - β -diphenylpropionsäure, Oleum 0°. ⁴2. β -Oxy- β - β -diphenylpropionsäureester, H_2SO_4 20°. ⁵

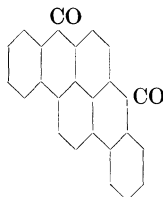
29a. 2.5-Diphenyl-3.6-dibenzyl-1.4-Chinon

3,9 g K-Pulver, 70 g Ä + allm. 16,4 g Phenylessigester, + 10,2 g Phenylacetylen. Ä abdest. 3 Stn. 125—130°. A: 17%. ⁶

30. 3.8-Dibenzoylpyren

6 g Pyren, 10 g Benzoylchlorid, 90 ccm CS_2 + 6 g AlCl_3 24 Stn. stehen, + 3 g AlCl_3 12 Stn. Wb. A: 3 g. ⁷

30a. 4.5.8.9-Dibenz-3.10-pyrenchinon

¹ BÖRNSTEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**, 1823 (1882).² LIMPRICHT: Liebigs Ann. **314**, 242 (1900). ³ Siehe Note 11 auf S. 932.⁴ STOERMER, FÖRSTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1261 (1919).⁵ DE FAZI: Gazz. chim. Ital. **49 II**, 260 (1919).⁶ SCHEIBLER, MAKBOUB: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 560 (1927).⁷ SCHOLL, SEER: Liebigs Ann. **394**, 162 (1912).

4 g 1.4-Dibenzoylnaphthalin, 40 g AlCl_3 1 St. 130° rühren, 24 Stn. $100\text{--}110^\circ$.
A: 5%.¹

31. *p*-Phenylen-bis-diphenyllylketon $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5$.

30 g Terephthalsäurechlorid, 150 g Diphenyl, 50 g AlCl_3 Wb. bis Ende der HCl-
Entw. A: 50 g.²

31a. *Helianthron*



1 g Dianthrachinonyl verküppen, mit verd. H_2SO_4 Wb.³
1.2'-Dianthrachinonyl mit Cu oder Ni, H_2SO_4 .³

31b. *3.3'*-Dimethylhelianthron.

2 g *3.3'*-Dimethyl-1.1'-dianthrachinonyl, 60 ccm H_2SO_4 55° + 2 g Cu 20 Min.
rühren. A: quant.⁴

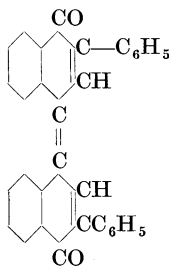
32. *Benzamaron* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COC}_6\text{H}_5]_2$.

- 5 g Desoxybenzoin, 5 g Benzaldehyd, 2 g KOH, A. 1 T stehen. A: 93%.⁵
- Benzaldehyd, Desoxybenzoin + HCl, kühlen.⁶
- 0,45 g Benzaldesoxybenzoin, 0,6 g Desoxybenzoin + 0,2 g Na, A kühlen.⁵

33. *p*-Methylbenzamaron $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COC}_6\text{H}_5]$.

4 g Desoxybenzoin, 1,2 g *p*-Toluylaldehyd, Methanol + 3 g KOH, 5 ccm Wasser
kochen.⁷

34. *Diphenyldinaphthon*



2-Phenyl-naphthol-1, 5—10proz. NaOH + n/2 Ferricyankalium kurz stehen.
A: quant.⁸

¹ SCHOLL, NEUMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 120 (1922).

² SCHLENK, BRAUNS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 4063 (1913).

³ ECKERT: Journ. prakt. Chem. (2), **121**, 276 (1929).

⁴ RUGGLI, MERZ: Helv. chim. Acta **12**, 86 (1929).

⁵ KNOEVENAGEL, WEISSGERBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 437 (1893).

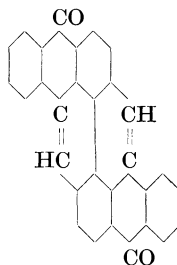
⁶ STOBBE, NIEDENZU: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 3898 (1901).

⁷ DAS, GHOSH: Journ. chem. Soc. London **115**, 820 (1919).

⁸ DECKER: Liebigs Ann. **362**, 318 (1908).

34a. *ω.ω-Diphenyl-ω'.ω'-dibenzoyl-p-xylol* (C₆H₅)₂CHC₆H₄CH(COC₆H₄)₂.

14 g K-Pulver, 100 ccm Bzl, 35 g Triphenylchlormethan, 14 g Dibenzoylmethan, 250 ccm Bzl 50° 6 T stehen. A: 12 g.¹

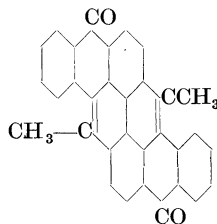
35. *Pyranthron*

1. 2.2'-Dimethyldianthrachinonyl-1.1' ¹/₂ St. 350—380°,² oder + Wasser Rohr 12 Stn. 250—280°.³ Oder mit 30 T. ZnCl₂ ¹/₄ St. 280°.²

2. 15 g Dimethyldianthrachinonyl, 225 g KOH, 255 g A 2 Stn. 140—145°, + 1500 ccm Wasser, Luft einblasen. A: quant.⁴ Oder + 5 T. KOH, A 16 Stn. Rühraut. 125°. Dann Luft einblasen.⁵

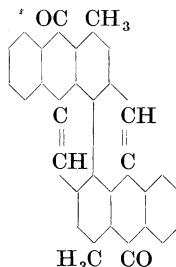
3. 100 g Dianthrachinonyl-1.1-dialdehyd-2.2' + 3 l Wasser, 50 g Na₂S₂O₄, 100 g NaOH 30 Bé 1 St. 50—80°, dann Luftox. Oder Erw. m. 50 g Zinkstaub, 1 kg H₂SO₄ 60 Bé, 150 ccm Wasser 2 Stn. Wb.⁶

4. 5 g 3.8-Dibenzoylpyren, 40 g AlCl₃ 1 St. 155—160°. A: 25%.⁷

36. *Bz.Bz'-Dimethylpyranthron*

1 g 2.2'-Dimethyldianthrachinonyl-1.1', 10 g KOH, 5 ccm A + etwas Na-Acetat 1 St. 260°. A: 50%.⁸

Analog *Diaethylpyranthron*.⁸

37. *4.4'-Dimethylpyranthron*

¹ GOLDSCHMIDT, SADLER, GELBER, SCHÜSSLER, VOGT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 834 (1928). ² SCHOLL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 349 (1910).

³ D. R. P. 212019 (1909).

⁴ D. R. P. 287270 (1914).

⁵ A. P. 1931021 (1933).

⁶ D. R. P. 238980 (1911).

⁷ Siehe Note 7 auf S. 933.

⁸ SCHOLL, POTSCHWAUSCHEG, LENKO: Monatsh. Chem. **32**, 697 (1911).

3 g 2.4.2'.4'-Tetramethyldianthrachinonyl-1.1', 90 g alk. KOH auf 135° konz., 3 Stn. kochen + 1/2 l Wasser, bis Entfärbung i. d. heiße Lösung Luft einblasen. A: 2,5 g.¹

38. 4.4'-Dibenzoyldinaphthyl-1.1'



1. 2,5 g Dinaphthyl-1.1, 2,8 g Benzoylchlorid, 30 ccm CS₂, 3 g AlCl₃ 11 Stn. stehen, 6 Stn. Wb.²
2. 1,2 g Dinaphthyl-1.1'-dicarbonsäure-4.4'-dichlorid, 3 g Bzl, 20 ccm Nitrobenzol, 1 g AlCl₃ 9 Stn. 70—75°.³

39. 5.5'-Dibenzoyldinaphthyl-1.1'



- 1,5 g Dinaphthyl-1.1'-dicarbonsäure-5.5'-dichlorid, 3 g Bzl, 24 g Nitrobenzol, 1,1 g AlCl₃ 13 Stn. 70—80°.³

40. Dibenzoylperylene



- 0,9 g Perylen, 1 g Benzoylchlorid, 28 ccm CS₂, 1 g AlCl₃ 12 Stn. stehen, 6 Stn. kochen.⁴

41. Isoviolanthron



1. 5 g Chlorbenzanthron, 20 g KOH, 20 g A auf 140° konz., 1/2 St. 150° oder mit 6 g Na, 50 g A 3 Stn. 120—130° 3 Stn., oder mit Na-Aethylat, Xylol 140—150°.⁵
2. 1 g Dibenzoyldibromperylene, 5 g KOH, 50 ccm Anilin 1 St. kochen, oder 1 g Dibenzoyldichlorperylene, 4 g KOH, 30 ccm Chinolin 3 Stn. kochen.⁶
3. 1,5 g Dibenzoylperylene, 6,5 g AlCl₃, 0,75 g MnO₂ 110°, in 3 Stn. auf 170°.⁷

42. Violanthron



1. Benzanthron, 50—60 T. KOH 180°, dann auf 230—240°. Oder 10 g Benzanthron, 20 g KOH, 100 g Anilin 3—4 Stn. kochen, oder mit 100 g Pyridin 5 Stn., oder mit Naphthalin 4 Stn.⁸
2. 4.4'-Dibenzoyldinaphthyl-1.1', 8 T. AlCl₃ 8—9 Stn. 95—100°.^{2, 3}

¹ SCHOLL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 355 (1910).

² SCHOLL, SEER: Liebigs Ann. **394**, 171 (1912).

³ SEER, SCHOLL: Liebigs Ann. **398**, 89 (1913).

⁴ SCHOLL, SEER, WEIZENBÖCK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 2208 (1910).

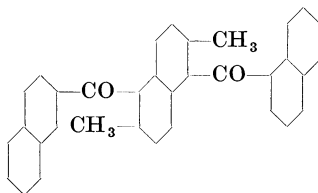
⁵ D. R. P. 194 252 (1907).

⁶ ZINKE, FUNKE, PONGRATZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 801 (1925).

⁷ ZINKE, FUNKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 2224 (1925).

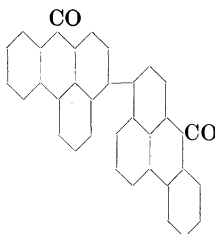
⁸ D. R. P. 290 079 (1916).

43. 2,6-Dimethyl-1,5-di(naphthoyl-2'-)-naphthalin



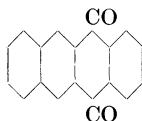
2,6-Dimethylnaphthalin, 2 Mol β -Naphthoylchlorid, CS_2 , AlCl_3 10 Stn. Wb.
A: 65%.¹

44. 2,2'-Dibenzanthronyl



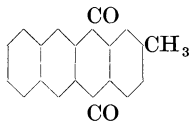
1. 23 g Benzanthron, 26,5 g 2-Chlorbenzanthron 5° , im N_2 -Strom auf 450 g Anilin, 7 g Na, 0,2 g NiO, 0,2 g Cu-Bronze 2 Stn. 11— 12° rühren. A: 59 g.²
2. 75 g Benzanthron auf 300 g KOH, 180 g A 95 — 100° ; mehrere Stunden 100 bis 105° rühren. A: 80%.²

45. 2,3-Benzanthrachinon



5 g 2-Benzoyl-3-naphthoesäure 130 — 140° , 50 g AlCl_3 , 10 g NaCl 1 St. rühren.
A: 64%.³
6-Chlorderivat: 2-[6(7)-Chlornaphthoyl-2-]benzoesäure + 10 T. H_2SO_4 6 Stn.
 60 — 70° . A: 81%.⁴
9-Chlorderivat: 40 g 2-(1-Oxynaphthoyl-2-)benzoesäure, 200 cem Bzl, 80 g PCl_5
Wb. bis Ende der HCl-Entw.⁵

46. 2-Methyl-2,3-benzanthrachinon



5 g 2-(p-Methylbenzoyl)-3-naphthoesäurechlorid, 50 g CS_2 , 4 g AlCl_3 mehrere
Stunden Wb. A: 0,8 g.³

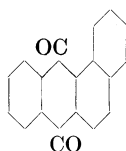
¹ FIESER, DIETZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1830 (1929).

² LÜTTRINGHAUS, NERESHEIMER: Liebigs Ann. **473**, 272 (1929).

³ WALDMANN, MATHIOWETZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1717 (1931).

⁴ HELLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 672 (1912).

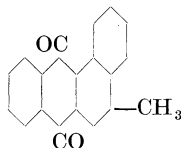
⁵ ORCHARDSOW, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London **89**, 117 (1906).

46 a. *Naphthanthrachinon* (1.2-Benzanthrachinon, Siriusgelb)¹

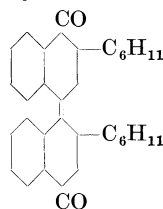
5 g 2-(α -Naphthoyl-)benzoesäure 275°, + 4 g PCl_5 100—120°, dann 20 Min. 220°
A: 93%; oder mit 10 g H_2SO_4 10 Stn. 45—50°, A: 75%;² oder mit 3 g AlCl_3 2 Stn.
130°.¹

47. *Bz-4-Methyl-1.2-benzanthrachinon*.

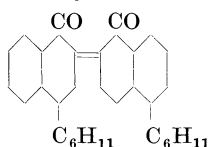
Bz-3-Chlorderivat: 2 g 1-Methyl-2-chlor-6-naphthalinphthaloylsäure, 30 ccm
14proz. Oleum 4 Stn. 50—52°. A: 1,3 g. Oder Chlorid aus 0,5 g Säure, 10 ccm
 CS_2 , 0,3 g AlCl_3 4 Stn. Wb.³

47 a. *3-Methyl-1.2-benzanthrachinon*

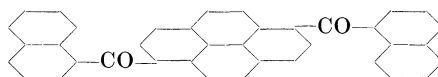
2-(4-Methylnaphthoyl-1-)benzoesäure, H_2SO_4 2 1/2 Stn. 60°. A: 66%.⁴

48. *Bis-2-cyclohexylnaphthalinlignon*

1 g 2-Cyclohexyl-1-naphthol, 15 ccm A, etw. üb. konz. FeCl_3 Wb. A: 0,9 g.⁵

49. *Bis-4-cyclohexylnaphthalinindigo*

2 g 4 Cyclohexyl-1-naphthol, 30 ccm A, etw. üb. konz. FeCl_3 Wb. A: 70%.⁵

50. *3.8-Di- α -naphthoylpyren*

4 g Pyren, 8 g α -Naphthoylchlorid, 60 ccm CS_2 , 6 g AlCl_3 2 Stn. stehen, 8 Stn.
kochen. Analog 3.10-Di- α -, 3.8-Di- β -, 3.10-Di- β -naphthoylpyren.⁶

¹ SCHOLL, SEER: Liebigs Ann. **394**, 119 (1912).

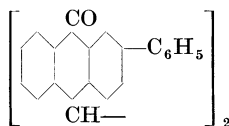
² HELLER, SCHÖLKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 3633 (1908). — GRAEBE: Liebigs Ann. **340**, 256 (1905). ³ SCHOLL, SEER, ZINKE: Monatsh. Chem. **41**, 591 (1921).

⁴ SCHOLL, TRITSCH: Monatsh. Chem. **32**, 1008 (1911).

⁵ ALBERTI: Liebigs Ann. **450**, 308 (1926).

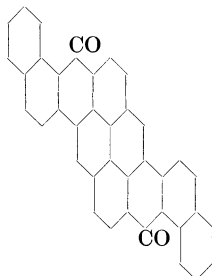
⁶ SCHOLL, SEER: Liebigs Ann. **394**, 165 (1912).

51. 3,3'-Diphenyl-9,9'-dihydrodianthron



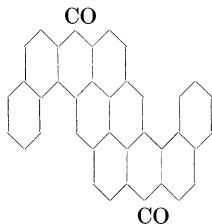
2 g 2-Phenylanthron-9, Eg kochen + allm. 1,8 g FeCl₃, 16,2 g Wasser 1 St. kochen. A: 1,1 g.¹ Oder mit ber. Menge CrO₃ i. d. K.¹ Analog 1,1'-Dimethyl-4,4'-di-p-tolyl-9,9'-dihydrodianthron.²

52. 5,6-; 5',6'-Dibenzopyranthron



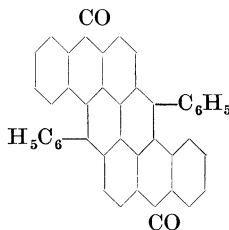
1 g 3,8-Di- α -naphthoylpyren, 4 g AlCl₃ 40 Min. 140°.³

53. 7,8-; 7',8'-Dibenzopyranthron



1 g 3,8-Di- β -naphthoylpyren, 8 g AlCl₃ 1/2 St. 145—155°.³

54. Diphenylpyranthron



2,2'-Dibenzoyldianthrachinonyl-1,1' + alkal. Na₂S₂O₄ 60—70°, Luft in die Lösung blasen.⁴

XL. Verbindungen mit drei Carbonylgruppen.

Cycloparaffinderivate.

1-Methylcyclopentantrion-2,3,5: Propionylbrenztraubensäureester (mit Na-Aethylat) kochen (1).

1,3-Dimethylcyclopentantrion-2,4,5: Propionylbrenztraubensäureester-Na, CH₃J. Oxalsäureester, Diaethylketon, Na-Aethylat (2).

¹ SCHOLL, NEOVIUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1088 (1911).

² SEER: Monatsh. Chem. **33**, 545 (1912).

³ SCHOLL, SEER: Liebigs Ann. **394**, 166 (1912). ⁴ D. R. P. 278424 (1914).

Dimethyl-C-acetyldihydroresorcin: Dimethyldihydroresorcin, Na-Acetat, Acetanhydrid. Dimethyl-O-acetyldihydroresorcin, Na-Acetat, Acetanhydrid, oder mit K_2CO_3 , Na-Aethylat oder Essigester (3).

Tetramethylphloroglucin: Phloroglucin oder 2.4-Dimethylphloroglucin, Na-Methylat, CH_3J (4).

Pentamethylphloroglucin: analog (4).

Hexamethylphloroglucin: analog. Analog *Homologe* (4).

Trimethyl-C-acetyldihydroresorcin: 1.1.2-Trimethylcyclohexandion-3.5, Na-Acetat, Acetanhydrid (5).

1-Methyl-2.4-diacetylcyclohexen-6-on-5: Methylen-bis-acetylaceton, HCl (6).

2.2'-Dioxodicyclohexylketon: Cyclohexanon-2-oxalester, Oxalester, Na-Aethylat (7).

Verbindungen mit einem Benzolring.

Triacetylbenzole.

In das Benzol selbst läßt sich nach FRIEDEL, CRAFTS nur eine Acetylgruppe einführen, in Homologe dagegen, welche metaständige Alkylgruppen enthalten, können leicht zwei und unter der Einwirkung des *Sonnenlichtes* unter Umständen sogar drei Säurereste in den Kern treten.

2.4.6-Triacetylmesitylen, 2'.4'-Dichlorderivat: eso-Acetylmesitylen, Chloracetylchlorid, $AlCl_3$ (12).

1'.3'.5'-Trioxxohexaaethylbenzol, 1'.3'-Dichlorderivat: 2.4.6-Triaethylacetophenon, Chloracetylchlorid, $AlCl_3$ (10).

Andererseits läßt sich *1.3.5-Triacetylbenzol* durch Kondensation von drei Mol Formylaceton mit Na-Aethylat oder aus β -Aethoxycrotonaldehyddiacetal mit H_2SO_4 leicht erhalten (9).

Verbindungen mit allen drei Carbonylgruppen im aliphatischen Rest.
 ω . ω -Diacetylacetophenon: Na-Benzoylaceton, Acetylchlorid. Na-Acetylaceton, Benzoylchlorid (8).

α -Phenacyl- α -acetylaceton: Na-Acetylaceton, Bromacetophenon (11).

Indenderivate.

Diketoaldehyde.

α . γ -Diketohydrinden- β -aldehyd: Indandion-1.3, Orthoameisensäureester, Eg (13).

Triketone.

α . γ -Diketo- β -acetylhydrinden: Camphersäureanhydrid, Indandion-1.3, Acetanhydrid. ω -Acetylacetophenoncarbonsäure-2- Na_2 , wäss. HCl. Phthalylchlorid, Na-Acetylaceton (14).

α . γ -Diketo- β -propionylhydrinden: Phthalsäureester, Methylaethylketon, alk. Na-Aethylat (15).

α . α -Dindonylaceton: 1-Brominden-1-on-3, Na-Acetessigester (22).

Sym. Dindonyl-3-aceton: Indandion, Aceton, Piperidin (22a).

Weitere Verbindungen.

Phenyl-C-acetyldihydroresorcin: Phenyldihydroresorcin, Na-Acetat, Acetanhydrid. Phenyl-O-acetyldihydroresorcin, Na-Acetat (16).

Verbindungen mit zwei Benzolringen.

- α,α-Dibenzoylacetone*: Benzoylchlorid, Benzoylacetone, Na₂CO₃ (17).¹
α-Acetyl-α,β-dibenzoylaethan: ω-Bromacetophenon, Benzoylacetone-Na (18).
Propionyl-dibenzoylmethan: ω-Propionylacetophenon, Benzoylchlorid, Na₂CO₃ (19).¹
2,4'-Dipropionylbenzophenon: Benzophenon-2,4'-dicarbonsäurechlorid, Zn(C₂H₅)₂ (20).

α,α'-Oxalyl-dibenzylketon: Dibenzylketon, Diaethylaloxalat, Na (21).

Verbindungen mit drei Benzolringen.

- Tribenzoylmethan*: Dibenzoylmethan-Na, Benzoylchlorid (23).
α,β,γ-Tribenzoylpropan: Tricarbaldehydsäurechlorid, Benzol, AlCl₃ (24).
Tribenzoylcyclopropan: ω-Jodacetophenon, Na (29).
2,6-Diphenyl-1-acetyl-3-benzoylcyclohexen-5-on-4: β-Phenyl-α,γ-diacetyl-α,γ-dibenzoylpropan, HCl (32).

Anthrachinonderivate.

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

- 1-Benzoylanthrachinon*: Anthrachinoncarbonsäure-1-chlorid, Benzol, AlCl₃ (25).
2-Benzoylanthrachinon: *1-Chlorderivat*, 1-Chloranthrachinoncarbonsäure-2-chlorid, Benzol, AlCl₃; *3-Chlorderivat*: analog (26).
p-Tolylanthrachinonyl-1-ke-ton: Anthrachinoncarbonsäure-1-chlorid, Toluol, FeCl₃ (27).²
p-Tolylanthrachinonyl-2-ke-ton: analog, mit AlCl₃ (27).
p-Xyloylanthrachinon, *1-Chlorderivat*: 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäurechlorid, p-Xylol, AlCl₃ (28).
6,7-Phthalylperibenzanthron: α-Naphthyl-β-anthrachinonylketon, AlCl₃ Backverfahren (36).
2-Naphthoyl-1-anthrachinon: Anthrachinoncarbonsäure-2-chlorid, Naphthalin, AlCl₃ (33).³
2-Naphthoyl-2-anthrachinon: ebenso (33).
Trimethylentritantriketone: Tritantricarbonsäurechlorid, AlCl₃ (38).
Benzoylpyranthron: 3,5,8-Tribenzoylpyren, AlCl₃ verbacken (40).

Weitere Synthesen.

- 2,3-Phthalylfluorenon*: 3-Amino-2-benzoylanthrachinon diaz., mit Cu verkochen. 3,4-Phthalylfluorenon mit KOH aufspalten, mit H₂SO₄ Ring schließen (30).
1,2-Phthalylfluorenon: 1-Amino-2-benzoylanthrachinon diaz., mit Cu verkochen (31).
Trimethylentritantriketone: Tritantricarbonsäure, H₂SO₄ (38).
Tribenzoylpyren: Pyren, Benzoylchlorid, AlCl₃ (39).
Tribenzoyldecacyclen: α-Benzoylacenaphthen, S 250—260° (38 a).

¹ Zur Einleitung der Reaktion muß eine Spur Wasser anwesend sein.

² Besser als AlCl₃.

³ Lösungsmittel Nitrobenzol.

Verbindungen mit vier Benzolringen.

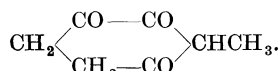
1.3.5-Tribenzoylbenzol: Formylacetophenon-Na, Eg (34).

Phenyltribenzoylmethan: α,β -Dibenzoylstyrol, C_6H_5MgBr , Ä (35).

Tribenzoylbenzol: Phthalsäureanhydrid mit Malonester, oder Acetessigester, Na-Acetat. Phthalylessigsäure, H_2SO_4 . 2.2-Dibromhydrindon-1, alk. KOH; Dibromindon, Na-Malonester. α,γ -Diketohydrinden erhitzen. Anhydro-bis(α,γ -diketohydrinden), HCl. α,γ -Diketohydrinden- β -carbonsäureester-Na, HCl. Dibenzoylbenzoesäure, H_2SO_4 (37).

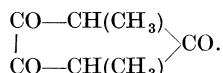
Beschreibung der Synthesen.

1. 1-Methylcyclopentantrion-2.3.5



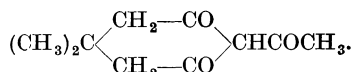
Propionylbrenztraubensäureester (auch + Na-Aethylat) mehrere Tage kochen
A: gering.¹

2. 1.3-Dimethylcyclopentantrion-2.4.5



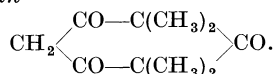
1. Propionylbrenztraubensäureester-Na, üb. CH_3J 12 Stn. Wb.¹
2. Oxalsäureester, Diaethylketon + Na, A, 0°.²

3. Dimethyl-C-acetyldihydroresorcin



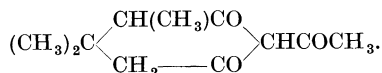
1. Dimethyldihydroresorcin, üb. Acetanhydrid, Na-Acetat mehrere Stunden kochen.³
2. Dimethyl-O-acetyldihydroresorcin, Na-Acetat, Acetanhydrid kochen oder längere Zeit + K_2CO_3 oder Na, Ä oder Essigester.³

4. Tetramethylphloroglucin



Phloroglucin oder 2.4-Dimethylphloroglucin + 6 Mol methylalk. Na-Methylat, 6 Mol CH_3J kochen, Wiederholen der Methylierung.⁴ Analog *Pentamethylphloroglucin*, *Hexamethylphloroglucin* und *Homologe*.⁵

5. Trimethyl-C-acetyldihydroresorcin



20 g 1.1.2-Trimethylcyclohexandion-3.5, Acetanhydrid, Na-Acetat kochen. A: 20 g Cu-Salz.⁶

¹ KÖTZ, LEMIEU: Journ. prakt. Chem. (2), **90**, 390 (1914).

² CLAISEN, EWAN: Liebigs Ann. **284**, 247 (1895).

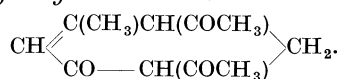
³ DIECKMANN, STEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3380 (1904).

⁴ SPITZER: Monatsh. Chem. **11**, 104, 287 (1890). — REISCH: Monatsh. Chem. **20**, 493 (1899).

⁵ HERZIG, ERTHAL: Monatsh. Chem. **31**, 828 (1910).

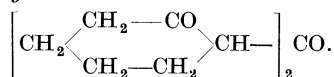
⁶ CROSSLEY, RENOUF: Journ. chem. Soc. London **101**, 1536 (1912).

6. 1-Methyl-2.4-diaethyloncylohexen-6-on-5



10 g Methylen-bis-acetylaceton, 50 ccm CHCl_3 0° HCl einl. A: 45%.¹

7. 2.2'-Dioxodicyclohexylketon



Cyclohexanon-2-oxalester, Oxalester, Na-Aethylat. A: gering.²

8. ω - ω -Diacetylacetophenon $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{COCH}_3)_2$.

1. Na-Benzoylaceton, 5 T. Ä, Acetylchlorid 12 Stn. stehen.³

2. 50 g Acetylaceton, 159 g Na_2CO_3 , 100 ccm Ä 20 Min. Wb. + in $\frac{3}{4}$ Stn. 70 g Benzoylchlorid. 2 Stn. kochen. A: 122% (auf Acetylaceton).⁴

9. 1.3.5-Triacetylbenzol $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COCH}_3)_3$.

1. Aceton, Aethylformiat auf Na-Aethylat, 10 T. Ä E.K. mehrere Stunden stehen.⁵

2. β -Aethoxyerotonaldehyddiacetal + Wasser oder verd. H_2SO_4 kurz erwärmen.⁶

10. 1'.3'.5'-Trioxohexaethylbenzol $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_6(\text{COCH}_3)_3$.

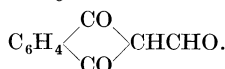
¹².3²-Dichlorderivat: 2.4.6-Triaethylacetophenon, Chloracetylchlorid, CS_2 + 3fach. Üb. AlCl_3 Sonnenlicht.⁷

11. α -Phenacyl- α -acetylaceton $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}(\text{COCH}_3)_2$.

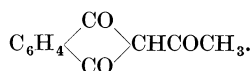
40 g Acetylaceton + 9,2 g Na, A + 80 g ω -Bromacetophenon bis neutral. Wb. A: 57%.⁸

12. 2.4.6-Triacetylmesitylen $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6(\text{COCH}_3)_3$.

²².4²-Dichlorderivat: 9 g eso-Acetylmesitylen, 9 g Chloracetylchlorid, 80 g CS_2 , 27 g AlCl_3 3 Stn. Sonnenlicht, 5 Stn. kochen.⁹

13. α - γ -Diketohydrinden- β -aldehyd.

10 g Indandion-1.3, 10 g Orthoameisensäureester, 30 g Eg 1 St. kochen.¹⁰

14. α - γ -Diketo- β -acetylhydrinden

1. Camphersäureanhydrid, Acetanhydrid, Indandion-1.3 1 St. kochen.¹¹

2. ω -Acetylacetophenoncarbonsäure-2- Na_2 in Wasser + HCl.¹²

3. 20,3 g Phthalylchlorid 40 g Ä + 24 g Na-Acetylaceton. A: 16 g.¹³

¹ KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 2159 (1903).

² KÖTZ, MEYER: Journ. prakt. Chem. (2), **88**, 272 (1913).

³ NEF: Liebigs Ann. **277**, 60 (1893). ⁴ CLAISEN: Liebigs Ann. **291**, 63 (1896).

⁵ CLAISEN, STYLOS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 1145 (1888).

⁶ VIGUIER: Compt. rend. Acad. Sciences **153**, 1232 (1911).

⁷ KUNCKELL: Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **23**, 188 (1913).

⁸ MARCH: Compt. rend. Acad. Sciences **133**, 46 (1901).

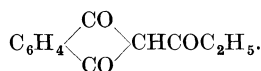
⁹ KUNCKELL, HILDEBRANDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 1827 (1901).

¹⁰ ERRERA: Gazz. chim. Ital. **33 I**, 417 (1903).

¹¹ MARCHESE: Gazz. chim. Ital. **37 II**, 309 (1907).

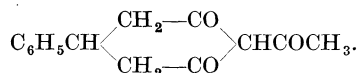
¹² SCHWERIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 105 (1894).

¹³ BÜLOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2279 (1906).

15. α,γ -Diketo- β -propionylhydrinden

Phthalsäureester, Methylaethylketon, alk. Na-Aethylat.¹

16. Phenyl-C-acetyldihydroresorcin



1. Phenylidihydroresorcin, Na-Acetat, Acetanhydrid.²

2. Phenyl-O-acetyldihydroresorcin, Na-Acetat.²

17. α,α -Dibenzoylacetone ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$)₂CHCOCH₃.

14 g Benzoylchlorid, 16,2 g Benzoylacetone, 100 ccm Ä, 32 g Na₂CO₃ + Spur Wasser 16 Stn. stehen. A: 87%.³

18. α -Acetyl- α,β -dibenzoylaethan $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{COCH}_3)\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$.

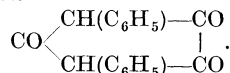
5 g ω -Bromacetophenon, 4,1 g Benzoylacetone, A + 0,57 g Na, A.⁴

19. Propionyl-dibenzoylmethan ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$)₂CHCOCH₂CH₃.

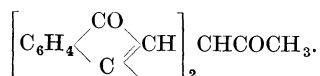
51 g ω -Propionylacetophenon, 350 ccm Ä, 2—3 Tr. Wasser + 41 g Benzoylchlorid, 94 g Na₂CO₃ 48 Stn. stehen. A: 68%.⁵

20. 2,4'-Dipropionylbenzophenon $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_2\text{H}_5)_2$.

Benzophenon-2,4'-dicarbonsäurechlorid, Ä + Zn (C_2H_5)₂ mehrere Stunden stehen.⁶

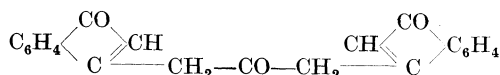
21. α,α' -Oxalyl-dibenzylketon

42 g Dibenzylketon, 30 g Diaethyloxalat 0° auf 9,2 g Na, 150 g A. Mehrere Stunden 0°, 2 T 20°. A: fast quant.⁷

22. α,α -Diindonylacetone

1-Brominden-1-on-3 + Na-Acetessigester, A.⁸

22 a. Sym. Diindonyl-3-aceton



50 g Indandion, 400 ccm wäss. Aceton allm. + 25 g Piperidin $\frac{1}{2}$ St. Wb., 12 Stn. stehen.⁹

¹ Siehe Note 4 auf S. 943.

² DIECKMANN, STEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3382 (1904).

³ MICHAEL: Liebigs Ann. **390**, 54 (1912).

⁴ BODFORS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 199 (1918).

⁵ MICHAEL, HIBBERT: Liebigs Ann. **390**, 73 (1912).

⁶ LIMPRICHT: Liebigs Ann. **309**, 111 (1899).

⁷ CLAISEN, EWAN: Liebigs Ann. **284**, 250 (1894).

⁸ SCHLOSSBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 2430 (1900).

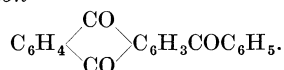
⁹ CIRULIS: Liebigs Ann. **522**, 278 (1936).

23. *Tribenzoylmethan* $(C_6H_5CO)_3CH$.

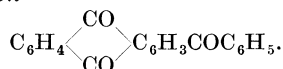
5 g Dibenzoylmethan, 0,5 g Na, Ä, 24 Stn. stehen, + 5 g Benzoylchlorid einige Stunden kochen.¹

24. α . β . γ -*Tribenzoylpropan* $C_6H_5COCH(CH_2COC_6H_5)_2$.

10 g Tricarballylsäurechlorid, üb. Bzl, 25 g $AlCl_3$ 24 Stn. stehen.²

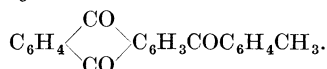
25. *1-Benzoylanthrachinon*

Anthrachinoncarbonsäure-1-chlorid, Bzl, $AlCl_3$ 15—20°, $\frac{1}{2}$ St. 25°, 3 Stn. 40—60°, 12 Stn. stehen.³

26. *2-Benzoylanthrachinon*

1-Chlorderivat: 15 g 1-Chloranthrachinoncarbonsäure-2-chlorid, 100 cem Bzl + in $\frac{3}{4}$ Stn. 16 g $AlCl_3$ 60°. 4 Stn. schütteln. A: 12 g.⁴

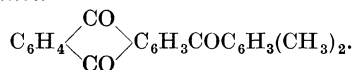
3-Chlorderivat: 5 g 3-Chloranthrachinoncarbonsäure-2-chlorid, 75 cem Bzl, 40 g $AlCl_3$ 9Stn. kochen. A: 84,1%.⁵

27. *p-Tolylanthrachinonyl-1-keton*

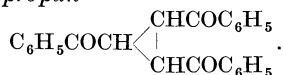
40 g Anthrachinoncarbonsäure-1-chlorid, 300 cem Toluol in $\frac{1}{2}$ St. + 40 g $AlCl_3$ $\frac{1}{2}$ St. 15—20°, 3 St. 40—60°, 12 Stn. stehen. A: 20 g.³

Besser 20 g Anthrachinon-1-carbonsäurechlorid, 140 g Toluol kochen, bei 100° + etwas $FeCl_3$ 10 Min. kochen.⁶

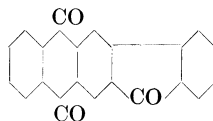
Analog *p-Tolylanthrachinonyl-2-keton*: A. 95%.³

28. *p-Xyloylanthrachinon*

1-Chlorderivat: 1-Chloranthrachinon-2-carbonsäurechlorid, *rein*. p-Xylol, $AlCl_3$. A: quant.⁷

29. *1.2.3-Tribenzoylcyclopropan*

20 g ω -Jodacetophenon, 100 g Ä, 4 g Na 4 Stn. schütteln. A: 7%.⁸

30. *2.3-Phthalylfluorenon*

¹ ABELL: Journ. chem. Soc. London **101**, 998 (1912).

² EMERY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 601 (1891).

³ SCHAARSCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 837 (1915).

⁴ SCHAARSCHMIDT, HERZENBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 1233 (1918).

⁵ ULLMANN, DASGUPTA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 566 (1914).

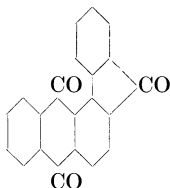
⁶ SCHOLL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 974 (1928).

⁷ SCHAARSCHMIDT, HERZENBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 1810 (1920).

⁸ PAAL, SCHULZE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 2429 (1903).

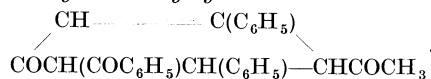
1. 1,65 g 3-Amino-2-benzoylanthrachinon, 16,5 ccm H_2SO_4 , 0,4 g NaNO_2 diaz., + Cu-Pulver $1\frac{1}{2}$ Stn. Wb. A: 1,55 g.¹
2. 3.4-Phthalylfluorenon + KOH 10 Min. 220—225°. Reakt.-Pr. + 10 T. H_2SO_4 , 2 Stn. Wb., 10 T stehen.²

31. 1.2-Phthalylfluorenon



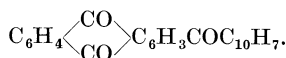
30 g 1-Amino-2-benzoylanthrachinon, 330 ccm H_2SO_4 5—10° + 250 g Nitrosylschwefelsäure (= 8 g NaNO_2) bei 17—22° diaz., mit Eiswasser verdünnen, + 10 g Cu-Pulver 2 Stn. Wb. rühren. A: 29 g.²

32. 2.6-Diphenyl-1-acetyl-3-benzoylcyclohexen-5-on-4



β -Phenyl- α,γ -diacetyl- α,γ -dibenzoylpropan, A 0° HCl einl. $1\frac{1}{2}$ Stn. A: 40%.³

33. 2-Naphthoyl-1-anthrachinon



10 g Anthrachinoncarbonsäure-2-chlorid, 7,5 g Naphthalin, 180 g Nitrobenzol, 7,5 g AlCl_3 10 Stn. 75—80°. A: 25%.⁴
Daneben 2-Naphthoyl-2-anthrachinon.⁴

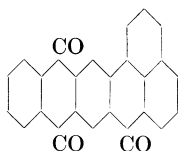
34. 1.3.5-Tribenzoylbenzol $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COC}_6\text{H}_5)_3$.

5 g Oxymethylenacetophenon-Na, 5 g Eg $\frac{1}{2}$ Stn. kochen.⁵

35. Phenyltribenzoylmethan $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{COC}_6\text{H}_5)_3$.

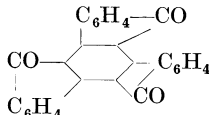
35 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, 5 g Mg + 15 g α,β -Dibenzoylstyrol schütteln.⁶

36. 6.7-Phthalylperibenzanthron



1 g α -Naphthyl- β -anthrachinonylketon, 4 g AlCl_3 in 1 St. 100—140°, 1 St. 140 bis 145°.⁴

37. Tribenzoylbenzol



¹ ULLMANN, DASGUPTA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 568 (1914).

² SCHAARSCHMIDT, HERZENBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 1234 (1918).

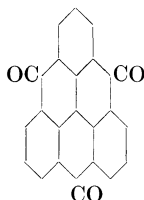
³ KNOEVENAGEL, ERLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 2132 (1903).

⁴ SCHOLL, SEER: Liebigs Ann. **394**, 155 (1912).

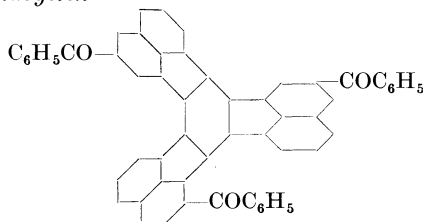
⁵ HALBE: Diss. Kiel 22 (1898).

⁶ HAHN, MURRAY: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 1489 (1914).

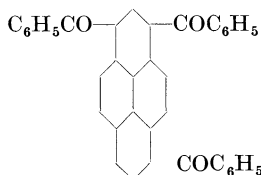
1. 10 g Phthalsäureanhydrid + 10 g Malonester oder 10 g Acetessigester, 1 g Na-Acetat 3 Stn. 150°.¹
2. 1 g Phthalylessigsäure, 60 g H₂SO₄ ³/₄ Stn. Wb.²
3. 2,2-Dibromhydrindon-1 mit alk. KOH kochen.³
4. 2 g Dibromindon, 1,3 g Na-Malonester, 8 g A 3 Stn. 170—180°. Oder + Na-Acetat. A: 4%.⁴
5. α,γ -Diketohydrinden 14 Stn. 120—125°. A: nicht unbeträchtlich.⁵
6. Anhydro-bis-(α,γ -diketohydrinden), HCl 1,19 150°.⁶
7. 5 g Na- α,γ -diketohydrinden- β -carbonsäureester, 25 g HCl 1,18 Rohr mehrere Stunden 100°, 6 Stn. 150—155°. A: 1,2 g.⁷
8. Aus den beiden Dibenzoylenbenzoesäuren (0,5 g) mit 100 g H₂SO₄, ³/₂ Stn. Wb. A: 0,125 g, 0,223 g.⁸

38. *Trimethylentritantriketon*

1. 1 g Tritantricarbonsäure, 40 cem H₂SO₄ 1 St. Wb. A: quant.⁹
2. Tritantricarbonsäurechlorid, 4 T AlCl₃ 1 St. kochen.⁹

38 a. *Tribenzoyldekacyclen*

- 26 g α -Benzoylacenaphthen, 9,6 g S 200—210°, dann 250—260°.¹⁰

39. *3.5.8-Tribenzoylpyren*

- 6 g Pyren, 10 g Benzoylchlorid, 90 cem CS₂ + 6 g AlCl₃ 24 Stn. stehen, + 3 g AlCl₃ 12 Stn. Wb. A: 1,6 g.¹¹

¹ GABRIEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 925 (1881).

² GABRIEL, MICHAEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 1557 (1877).

³ KIPPING: Journ. chem. Soc. London **65**, 503 (1894).

⁴ LANSEK, WIEDERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3424 (1900).

⁵ KOSTANECKI, LACZKOWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 2143 (1897).

⁶ LANDAU: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 2441 (1900).

⁷ MICHAEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1910 (1906).

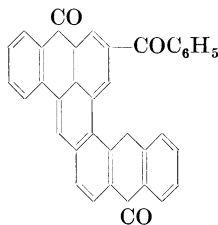
⁸ ERRERA, VACCARINO: Gazz. chim. Ital. **39 I**, 4 (1909).

⁹ WEISS, KORCZYN: Monatsh. Chem. **45**, 213 (1924).

¹⁰ DZIEWOŃSKI, RYCHLIK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 2239 (1925).

¹¹ Siehe Note 4 auf S. 946.

40. Benzoylpyranthron



1 g 3.5.8-Tribenzoylpyren, 8 g AlCl_3 1 St. 160° .¹

XLI. Verbindungen mit vier Carbonylgruppen.

Triketoaldehyde.

Tetramethylphloroglucinaldehyd: Dimethylphloroglucinaldehyd, methylalk. KOH, CH_3J (1).

Tetraketone mit zwei Benzolringen.

Diacetyldicinnamoylaethan: Na-Cinnamoylacetone, Ä, Jod (9a).

Tetraketone mit vier Benzolringen.

Oxalyl-bis-(aceto-m-xylol): Acetyl-m-xylol, Aethyloxalat, Na-Aethylat (3).

Aethyliden-bis-(benzoylacetone): Benzoylacetone, Acetaldehyd, NH_3 (4).

$\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetrabenzoylaethan: Dibenzoylmethan, Na, Jod (13).

$\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetrabenzoylpropan: Dibenzoylmethan, Formalin mit Diaethylamin oder Piperidin (14).

Indenderivate.

Dimethyl-bis-diketohydrinden: Bis-diketohydrinden-K,³ CH_3J (6).

2-(1.3-Dioxohydrindyl-2-)naphthochinon, 3-Bromderivat: 2.3-Dibromnaphthochinon-1.4, Indandion-1.3, Na-Aethylat (7).

Methenyl-bis(-indandion-1.3): 2-Methenolindandion-1.3 mit Wasser oder Alkohol. Indandion-1.3, CHCl_3 , Na-Aethylat (8).

Cyclopentan-bis-1.3-diketohydrinden-1.2; 2.2-dispiran: Bis-diketohydrinden-K₂, Trimethylenbromid (21).²

Bis-(2-phenylperinaphthindandion-1.3): 2-Phenylperinaphthindandion-1.3, Eg-K₂Cr₂O₇ (30).³

Tetralin-bis-1.3-diketohydrindendispiran: analog mit o-Xylylenbromid (21).²

Naphthalinderivate.

Di- α -naphthochinon: 2.4-Dibromnaphthol-1, HNO_3 , Naphthochinon, Eg, Aethylanilin. 1-Acetamino-4-naphthol mit Eg-Na₂Cr₂O₇ oder FeCl_3 (10).

Di- β -naphthochinon: 2-Aminonaphthol mit FeCl_3 oder CrO_3 (9).

Anthracenderivate.

Naphthacendichinondihydrind: α,α' -Dibenzoylbernsteinsäureester oder 1.4-Dioxy-3-benzoylnaphthalincarbonsäure-2-ester 280° (5).

Dinaphthanthrachinon: 2.5-Dibenzoylterephthalsäure oder 4.6-Dibenzoylisophthalsäure, H_2SO_4 . Phthalylanthrachinoncarbonsäure-1 sublimieren. Anthra-

¹ Siehe Note 4 auf S. 946.

² Lösungsmittel *Anisol*.

³ Besser *Thallium*.

chinon-1.2-dicarbonsäureanhydrid, Benzol, AlCl_3 . 6-Chlorderivat: 2-Chlor-4.6-dibenzoylbenzol-1.3-dicarbonsäure, H_2SO_4 . 6-Nitro-, 2.9-Dibrom-, 1.4.8.11-Tetra-chlorderivat: analog (11).

Methyldinaphthanthrachinon: 5-Methyl-4.6-dibenzoylisophthalsäure, H_2SO_4 (12).

α . α -*Dianthrachinonyl*: α -Aminoanthrachinon diaz., mit $\text{CuCl}(\text{Br})$ verkochen. 1-Chloranthrachinon oder 1.1-Anthrachinonyldisulfid oder -rhodanid, Cu (15).¹

1.1-Dimethyl-5.6; 5'.6'-*diphthalylidinaphthyl*-2.2': 4' - Jod - 3' - methyl(benzo-1'.2'; 1.2-anthrachinon), Cu. 3'-Methyl(benzo-1'.2'; 1.2-anthrachinon)-4'-diazoniumsalz, Acetanhydrid, Cu (31).

β . β -*Dianthrachinonyl*: Anthrachinon am glühenden Draht. β -Aminoanthrachinon diaz., mit $\text{CuCl}(\text{Br})$ verkochen. 2-Jodanthrachinon, Cu. 4.4'-Bis-(o-carboxybenzoyl)diphenyl, H_2SO_4 (16).

α . β -2.2'-*Dianthrachinonylaethan*: 2-Methylanthrachinon im *Sonnenlicht* (17).

2.2'-*Dimethyl- α . α -dianthrachinonyl*: 1-Chlor(Jod)2-methylanthrachinon, Cu.² 2-Methylanthrachinon-1-diazoniumsulfat, Acetanhydrid, Cu. Oder mit $\text{CuCl}(\text{Br})$ (18).

3.3'-*Dimethyl- α . α' -dianthrachinonyl*: 4-Brom-2-methylanthrachinon, Cu (19).³

4.4'-*Dimethyl- α . α' -dianthrachinonyl*: 4-Chlor-1-methylanthrachinon, Cu (22).³

3.3'-*Dimethyl- β . β' -dianthrachinonyl*: 2.2'-Dimethyl-4.4'-bis-(o-carboxybenzoyl)-diphenyl, mit H_2SO_4 oder AlCl_3 (23).

2.2'-*Diaethyl- α . α' -dianthrachinonyl*: 1-Jod-2-aethylanthrachinon, Cu (24).

2.4.2'.4'-*Tetramethyl- α . α' -dianthrachinonyl*: analog (24).

2.2'-*Dipropyl- α . α' -dianthrachinonyl*: analog (24).

2.2'-*Diisopropyl- α . α' -dianthrachinonyl*: analog (24).

Anthraflavon: ω . ω -Dibrom-2-methylanthrachinon mit Cu^3 oder Diaethylanilin oder NaJ . α . β -*Dibromderivat*: ω . ω -Dibrom-2-methylanthrachinon, Cu^3 (25).

β . β -*Dianthrachinonyl-2-acetylen*: ω . ω . ω -Tribrom-2-methylanthrachinon, Cu^3 (26).

3.4; 5.6-*Diphthalylphenanthren*: 2.2'-Bis-dibrommethyldianthrachinonyl-1.1', NaJ (27).

Bis-aceanthrenchinonyl: Dianthryl, Oxalylechlorid, AlCl_3 (28).

2.6-*Di(α -naphtho)anthrachinon*: Anthrachinondicarbonsäure-2.6-dichlorid, Naphthalin, AlCl_3 (29).³

Dibenzanthraflavon: 3-Methyl-1.2-benzoanthrachinon oder 3-Brommethyl-1.2-benzoanthrachinon, alk. KOH , Na-Acetat (32).

Tetra(4'-oxonaphthalino)pyren: Dinaphthyldianthrachinonyl, Cu, H_2SO_4 (32 a).

Weitere Verbindungen.

Methylen-bis-hydroresorcin: Dihydroresorcin, Formalin (2).

3.5.3'.5'-*Tetraethylidiphenochinon*: Diaethylphenol, Eg- CrO_3 (20).

XLII. Verbindungen mit sechs Carbonylgruppen.

Tetraketondialdehyd.

Dianthrachinonyl-1.1'-dialdehyd-2.2': 1-Chloranthrachinonaldehyd, Cu, K_2CO_3 (33).^{3, 4}

¹ Lösungsmittel *Nitrobenzol* oder *Anthracen*. ² Lösungsmittel *Naphthalin*.

³ Lösungsmittel *Nitrobenzol*.

⁴ Lösungsmittel *Naphthalin*.

Hexaketone.

Trisdiketohydrinden: Na- α,γ -diketohydrinden- β -carbonsäureester, Jod.
 β -Brom- α,γ -diketohydrinden, Wasser kochen oder mit α,γ -Diketohydrinden, alk.
 Na-Aethylat (34).

Triphthaloylbenzol: 2.3-Dichlornaphthochinon-1.4, Cu (38).

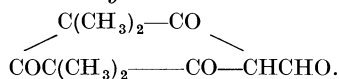
XLIII. Verbindungen mit acht Carbonylgruppen.

Dinaphtho-1.7.1'.7'-dichinon: 1.7-Dioxynaphthalin, PbO₂ (35).

2.3.2'.3'-Diphthalyl-1.1'-dianthrachinonyl: 6-Chlordinaphthantracendichinon,
 Cu (36).¹

4.4'-Dianthraflavon: 4-Brom-2-dibrommethylanthrachinon, Cu (37).¹

Beschreibung der Synthesen.

1. *Tetramethylphloroglucinaldehyd*

5 g Dimethylphloroglucinaldehyd, 5 g KOH, Methanol, CH₃J kochen, Alkylierung
 wied. A: 80%.²

2. *Methylen-bis-hydroresorcin*

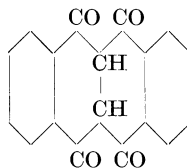
50 g Dihydroresorcin, 25 ccm 35proz. Formalin 24 Stn. stehen. A: 27,5 g.³

3. *Oxalyl-bis-(aceto-m-xylol)* [(CH₃)₂C₆H₃COCH₂CO—]₂.

40 g Acetyl-m-xylol, 19,5 g Aethyloxalat, 100 ccm Ä + 6,5 g Na, 6,5 g A. A: 20 g.⁴

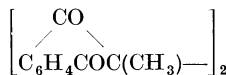
4. *Aethyliden-bis-(benzoylacetone)* CH₃COCH(COC₆H₅)CH(CH₃)CH(COC₆H₅)·
 COCH₃.

2 g Benzoylacetone, 0,5 g Acetaldehyd, 10 ccm 20proz. NH₃.⁵

5. *Naphthacendichinondihydrid*

1. 5 g α,α' -Dibenzoylbernsteinsäureester 2—3 Min. 280°. A: gering.⁶

2. 1.4-Dioxy-3-benzoylnaphthalincarbonsäure-2-ester 2—3 Min. 280°. ⁶

6. *Dimethyl-bis-diketohydrinden*

Bis-diketohydrinden-K (besser Thallium), CH₃J, 3—4 Stn. 100°. ⁷

¹ Siehe Note 3 auf S. 949.

² HERZIG, WENZEL: Monatsh. Chem. **26**, 1364 (1905).

³ VOHLÄNDER, KULKOW: Liebigs Ann. **309**, 356 (1899).

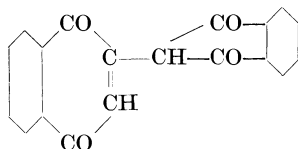
⁴ WIDMAN, VIRGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 2802 (1909).

⁵ ISSOGLIO: Acad. Torino **41**, 27/V (1906).

⁶ KNORR, SCHMIDT: Liebigs Ann. **293**, 111 (1896).

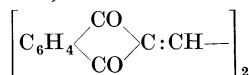
⁷ HANTZSCH, LISTER: Liebigs Ann. **392**, 320 (1912).

7. 2-(1,3-Dioxohydrindyl-2-)naphthochinon-1,4

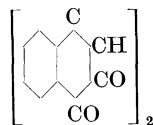


3-Bromderivat: 20 g 2,3-Dibromnaphthochinon-1,4, 10 g Indandion-1,3 auf 2,8 g Na, A. A: 80%.¹

8. Methenyl-bis-(indandion-1,3)

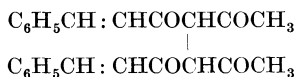


1. 30 g 2-Methenolindandion-1,3 + Wasser oder A. A: 22 g.²
2. 10 g Indandion-1,3, 5 g CHCl_3 auf 3,2 g Na, 30 g A. $\frac{1}{4}$ St. Wb. A: 70%.³

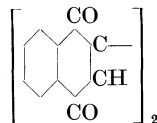
9. Di- β -naphthochinon

2-Aminonaphthol + FeCl_3 oder CrO_3 .⁴

9a. Diacetyldicinnamoylaethan

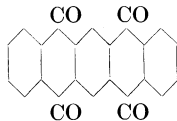


Zn in Ä gebildetem Na-Cinnamoylaceton 5proz. aether. Jodlösung in kleinen Anteilen geben.⁵

10. Di- α -naphthochinon

1. 2,4-Dibromnaphthol-1 + HNO_3 1,48. A: 4%.⁶
2. α -Naphthochinon, Eg + Aethylanilin kochen. A: 20%.⁷
3. 2 g 1-Acetamino-4-naphthol + 20 ccm Eg kochen + allm. 3 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. A: 60%.⁸ Oder + 12 ccm 50proz. Essigsäure kochen + 10 g FeCl_3 , 20 ccm Wasser. A: 76%.⁸

11. Dinaphthantrhadichinon



¹ STADLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 3957 (1902).

² ERRERA: Gazz. chim. Ital. **32 II**, 330 (1902).

³ KÖTZ, ZÖRNIG: Journ. prakt. Chem. (2), **74**, 441 (1906).

⁴ ZINCKE, RATHGEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 2483 (1886).

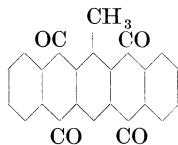
⁵ LAMPE, BLENDERÓWNA, BLUMANN: Roczniki Chem. **17**, 216 (1937).

⁶ LIEBERMANN, SCHLOSSBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 546 (1899).

⁷ ELSBACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**, 1812 (1882).

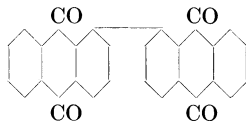
⁸ ULLMANN: Helv. chim. Acta **9**, 442 (1926).

1. 0,6 g 2.5-Dibenzoylterephthalsäure oder 4.6-Dibenzoylisophthalsäure + 20 g H_2SO_4 5 Stn. 92—94°. A: 95%.^{1, 2}
2. 6.7-Phthalylanthrachinoncarbonsäure-1 sublimieren.³
3. 10 g Anthrachinon-1.2-dicarbon säureanhydrid, 1 l Bzl, 10 g $AlCl_3$ Wb.⁴
8-Chlorderivat: 0,3 g 2-Chlor-4.6-dibenzoylbenzol-1.3-dicarbon säure, 4 ccm H_2SO_4 160—200°. ⁵
- 6-Nitroderivat: 4 ccm H_2SO_4 150° + 0,5 g 2-Nitro-4.6-dibenzoylbenzol-1.3-dicarbon säure 200°. A: 44%.⁶
- 2.9-Dibromderivat: 1 g p-Di-p-brombenzoylbenzoldicarbon säure, 30 g H_2SO_4 6 Stn. 120°. A: 0,4 g.⁷
- 1.4.8.11-Tetrachlorderivat: 4.6-(2'.5'.2''.5'')-Tetrachlordibenzoylbenzol-1.3-dicarbon säure, Monohydrat 3 Stn. Wb.⁸

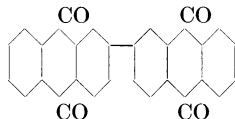
12. *Methyladinaphthantrachinon*

1 g 5-Methyl-4.6-dibenzoylisophthalsäure, 4 ccm H_2SO_4 7 Stn. 100°. ²

13. $\alpha.\alpha.\beta.\beta$ -Tetrabenzoylaethan $(C_6H_5CO)_2CHCH(COC_6H_5)_2$.
10 g Dibenzoylmethan, Ä, 1 g Na 24 Stn. stehen. + 6 g J, Ä.^{9, 10}
14. $\alpha.\alpha.\gamma.\gamma$ -Tetrabenzoylpropan $(C_6H_5CO)_2CHCH_2CH(COC_6H_5)_2$.
Dibenzoylmethan, A, 40proz. Formalin + wenig Diaethylamin oder Piperidin.¹⁰

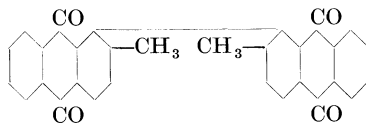
15. $\alpha.\alpha$ -Dianthrachinonyl

1. α -Aminoanthrachinon in H_2SO_4 diaz., + $CuCl$ oder $CuBr$.¹¹
2. 2,6 g 1-Chloranthrachinon, 1,2 g Cu auf 290—300° oder in 6 ccm Nitrobenzol 2 Stn. kochen. A: 70%.¹²
3. 1.1'-Anthrachinonyldisulfid oder -rhodanid, Cu-Pulver, Anthracen 220 bis 240°. ¹³

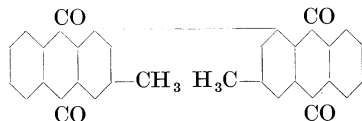
16. $\beta.\beta$ -Dianthrachinonyl

-
- ¹ PHILIPPI: Monatsh. Chem. **32**, 634 (1911).
 - ² MILLS, MILLS: Journ. chem. Soc. London **101**, 2200 (1912).
 - ³ SCHOLL, SEER: Liebigs Ann. **394**, 159 (1912).
 - ⁴ FAIRBOURNE: Journ. chem. Soc. London **119**, 1580 (1921).
 - ⁵ DIESBACH, JANZEN: Helv. chim. Acta **11**, 728 (1928).
 - ⁶ DIESBACH, CHARDONNEUS: Helv. chim. Acta **7**, 617 (1924).
 - ⁷ PHILIPPI, AUSLAENDER: Monatsh. Chem. **42**, 3 (1921).
 - ⁸ DIESBACH: Helv. chim. Acta **6**, 540 (1923).
 - ⁹ ABELL: Journ. chem. Soc. London **101**, 997 (1912).
 - ¹⁰ WESENBERG: Diss. Leipzig 12, 14, 39 (1898). ¹¹ D. R. P. 215 006 (1909).
 - ¹² ULLMANN, MINAJEW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 689 (1912).
 - ¹³ D. R. P. 360 419 (1922).

1. β -Aminoanthrachinon in H_2SO_4 diaz., + CuCl oder CuBr .¹
2. Anthrachinondampf über Pt-Spirale $700-800^\circ$.²
3. 20 g 2-Jodanthrachinon, 20 g Cu-Pulver $\frac{1}{2}$ St. $230-240^\circ$, 1 St. 300° , CO_2 -Strom. A: 6,1 g.³
4. 8 g 4,4'-Bis-(o-carboxybenzoyl)diphenyl, 250 g H_2SO_4 10 St. 100° . A: 5,1 g.³

17. α,β -2,2'-Dianthrachinonylaethan2-Methylanthrachinon, Eg lange belichten.⁴18. 2,2'-Dimethyl- α,α' -dianthrachinonyl

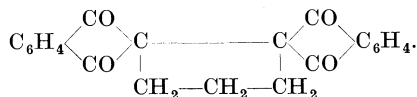
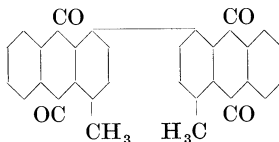
1. 4,5 g 1-Chlor-2-methylanthrachinon, 3 g Cu-Pulver, 3 g Naphthalin 5 Stn. kochen. A: 58,6 g.⁵
2. 10 g 1-Jod-2-methylanthrachinon, 8 g Cu-Pulver 210° , dann 10 Min. 270° . A: 50%.⁶
3. 10 g 2-Methylanthrachinon-1-diazoniumsulfat, 2 g Cu-Pulver, 60 g Acetanhydrid mehrere Stunden stehen.⁶ Oder mit $\text{CuCl}(\text{Br})$.¹

19. 3,3'-Dimethyl- α,α' -dianthrachinonyl18 g 4-Brom-2-methylanthrachinon, 60 ccm Nitrobenzol, 7,2 g Cu-Bronze 3 Stn. kochen, rühren. A: 70%.⁷

20. 3,5,3',5'-Tetraethylldiphenochinon.

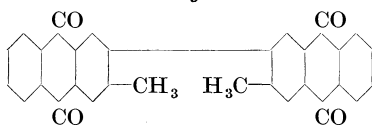
4 g Diaethylphenol, wenig Eg + 4 g CrO_3 , 20 g 60proz. Essigsäure 4 Min. kochen.⁸

21. Cyclopentan-bis-1,3-diketohydrinden-1,2; 2,2-dispiran

Bis-diketohydrinden- K_2 , Trimethylenbromid, Anisol 4 Stn. 140° .⁹Analog Tetralin-bis-1,3-diketohydrinden-2,2; 3,2-dispiran mit o-Xylylenbromid.⁹22. 4,4'-Dimethyl- α,α' -dianthrachinonyl¹ Siehe Note 11 auf S. 952.² HANS MEYER, HOFMANN: Monatsh. Chem. **37**, 713 (1916).³ SCHOLL, NEOVIUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1088 (1911).⁴ ECKERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 313 (1925).⁵ ULLMANN, BINCER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 741 (1916).⁶ SCHOLL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 1696 (1907).⁷ RUGGLI, MERZ: Helv. chim. Acta **12**, 86 (1929).⁸ AUWERS, WITTIG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1272 (1924).⁹ RADULESCU: Bulet. Soc. Stiinta Cluj **1**, 335 (1922).

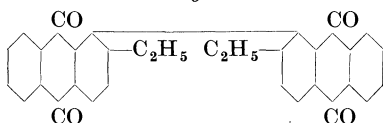
2,6 g 4-Chlor-1-methylantrachinon, 1,2 g Cu-Pulver, 6 ccm Nitrobenzol 2 Stn. kochen. A: 70%.¹

23. 3,3'-Dimethyl- β , β' -dianthrachinonyl



2,2'-Dimethyl-4,4'-bis-(*o*-carboxybenzoyl)diphenyl + H₂SO₄ 130° oder + AlCl₃ 105—110°. A: gut.²

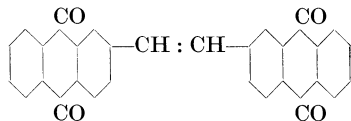
24. 2,2'-Diaethyl- α , α' -dianthrachinonyl



2 g 1-Jod-2-ethylanthrachinon, 8 g Cu-Pulver, 1 St. 240° im CO₂-Strom. A: 50%.³

Analog 2,4,2',4'-Tetramethyl-, 2,2'-Dipropyl-, 2,2'-Diisopropyl- α , α' -dianthrachinonyl.

25. Anthraflavon

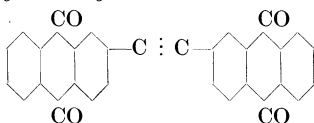


1. 20 g ω , ω -Dibrom-2-methylantrachinon, 8 g Cu-Pulver, 160 g Nitrobenzol 3 Stn. kochen. A: 47,7%.^{4, 5}

2. 4 g ω , ω -Dibrom-2-methylantrachinon, 8 g Diaethylanilin kurz aufkochen. A: 41,3%.⁸ Oder mit 8 g NaJ, 60 g Aceton 24 Stn. kochen.⁴

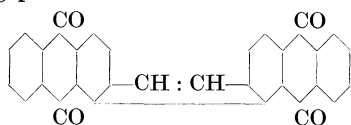
α , β -Dibromderivat: ω , ω -Dibrom-2-methylantrachinon 2 Stn. 230—240°. A: 96,8%.⁵

26. β , β' -Dianthrachinonyl-2-acetylen



2 g ω , ω , ω -Tribrom-2-methylantrachinon, 1,5 g Cu-Bronze, 5 ccm Nitrobenzol 2 Stn. kochen.⁶

27. 3,4; 5,6-Diphthalylphenanthren



¹ ULLMANN, MINGAJEFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 689 (1912).

² SCHOLL, SEER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1098 (1911).

³ SCHOLL, POTSCHWAUSCHEG, LENKO: Monatsh. Chem. **32**, 696 (1911). — SCHOLL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 355 (1910).

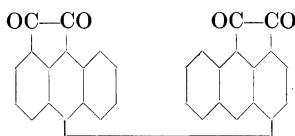
⁴ HEPP, UHLENHUTH, RÖMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 710 (1913).

⁵ ULLMANN, KLINGENBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 721 (1913).

⁶ ECKERT: Monatsh. Chem. **35**, 300 (1914).

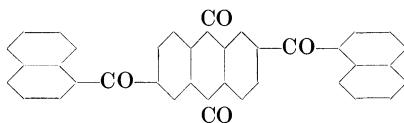
1 g 2,2'-Bis-dibrommethyldianthrachinonyl-1,1', 2 g NaJ, 10 g Aceton 14 Stn. 100°.¹

28. *Bis-aceanthrenchinonyl*



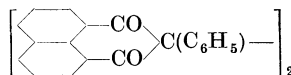
5 g Dianthryl, 20 g Oxalylchlorid, 35 ccm CS₂, 4 g AlCl₃ 0° 2 Stn. rühren, + 3,5 g AlCl₃, 35 ccm CS₂ rühren, 12 Stn. stehen. A: 3,1 g.²

29. *2,6-Di-(α-naphthoyl)anthrachinon*



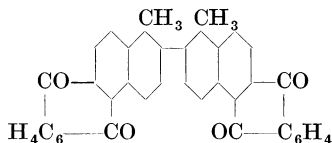
1 g Anthrachinondicarbonsäure-2,6-dichlorid, 1 g Naphthalin, Nitrobenzol + 1,5 g AlCl₃ 20 Stn. 75—80°.³

30. *Bis-(2-phenylperinaphthindandion-1,3)*



2-Phenylperinaphthindandion-1,3, Eg + K₂Cr₂O₇ kochen.⁴

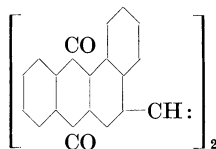
31. *1,1'-Dimethyl-5,6; 5',6'-diphthalylidinaphthyl-2,2'*



1. 2 g 4'-Jod-3'-methyl(benzo-1'.2': 1.2-anthrachinon) + 2 g Cu-Pulver 200 bis 360° in CO₂ 12 Stn. stehen.⁵

2.3'-Methyl-(benzo-1'.2'; 1.2-anthrachinon) 4'-diazoniumsalz + Cu-Pulver + Acetanhydrid.⁵

32. *Dibenzanthraflavon*.



1 g 3-Methyl-1,2-benzoanthrenchinon oder 3-Brommethyl-1,2-benzoanthrachinon, 15 g KOH, 15 g A + wenig Na-Acetat allm. auf 160°, 1 St. 160°, mit Wasser verdünnen, Luft durchleiten.⁶

¹ D. R. P. 260662 (1913).

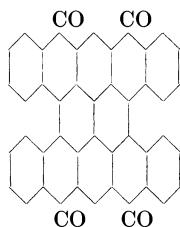
² LIEBERMANN, KARDOS, MÜHLE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 48, 1650 (1915).

³ SEER: Monatsh. Chem. 32, 165 (1911).

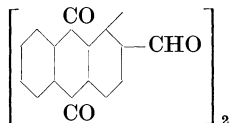
⁴ CESARIS: Gazz. chim. Ital. 42 II, 471 (1912).

⁵ SCHOLL, NEUBERGER: Monatsh. Chem. 33, 532 (1912).

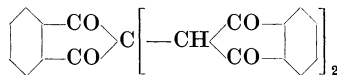
⁶ SCHOLL, TRITSCH: Monatsh. Chem. 32, 1009 (1911).

32 a. *Tetra(4'-oxonaphthalino)pyren*

0,8 g Dinaphthyl-dianthrachinonyl, 100 ccm H_2SO_4 . + 2 g Cu-Pulver 10 Stn. 70—80° rühren.¹

33. *Dianthrachinonyl-1.1'-dialdehyd-2.2'*

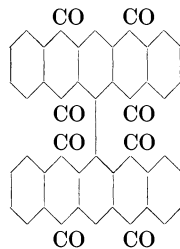
10 g 1-Chloranthrachinaldehyd-2, 3 g Cu-Pulver, 2 g K_2CO_3 , 30 g Nitrobenzol (oder Naphthalin) mehrere Stunden kochen.²

34. *Trisdiketohydrinden*

1. 10 g Na- α,γ -diketohydrinden- β -carbonsäureester, 1 l Wasser, 6 g Jod Wb. bis tiefgrau schütteln. A: 1,7 g.³
2. β -Brom- α,γ -diketohydrinden, 10 T. Wasser andauernd kochen.⁴
3. β -Brom- α,γ -diketohydrinden, 2 Mol α,γ -Diketohydrinden, 2 Mol alk. Na-Aethylat kurz kochen. A: 25%.⁴

35. *Dinaphtho-1.7.1'.7'-dichinon*.

5 g 1.7-Dioxynaphthalin auf 125 g PbO_2 , 400 ccm Bzl 5 Min. schütteln 2mal. A: 5,3%.⁵

36. *2.3.2'.3'-Diphthalyl-1.1'-dianthrachinonyl*

1,25 g 6-Chloridinaphthanthracendichinon, 85 ccm Nitrobenzol, 5 g Cu-Pulver 4 Stn. kochen.⁶

¹ DIESBACH, JANZEN: *Helv. chim. Acta* **17**, 728 (1928).

² D. R. P. 241 472 (1911).

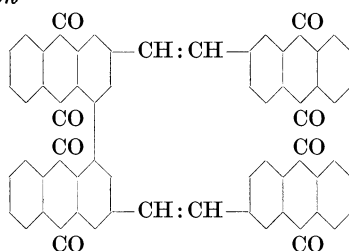
³ LIEBERMANN, FLATOW: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **33**, 2435 (1900).

⁴ FLATOW: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **34**, 2147 (1911).

⁵ MORGAN, VINING: *Journ. chem. Soc. London* **119**, 1710 (1921).

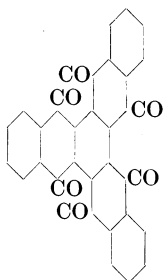
⁶ DIESBACH, JANZEN: *Helv. chim. Acta* **11**, 728 (1928).

37. 4,4'-Dianthraflavon



2 g 4-Brom-2-dibrommethylantrachinon, 20 cem Nitrobenzol, 1,7 g Cu 3 Stn. kochen. A: 52%.¹

38. Triphthaloylbenzol



10 g 2,3-Dichlornaphthochinon-1,4, 20 g Cu-Pulver 5 Min. Ölbad 240°. A: 2%.²

¹ RUGGLI, MERZ: Helv. chim. Acta **12**, 86 (1929).

² SCHOLL, WANKA, DEHNERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 2428 (1936).

Viertes Kapitel.

Oxyoxoverbindungen.

I. Cycloparaffinderivate.

Methode von GRIGNARD.

1-Methylcyclopentanol-1-on-2: Cyclopentandion-1.2, CH_3MgJ , Ä (1).

1-(α -Oxyisopropyl)cyclohexanon-4: Cyclohexanon-4-carbonsäure-1-ester, CH_3MgJ , Ä (2).¹

1.1.3-Trimethyl-2-acetylcyclohexanol-3: 1.1-Dimethyl-2-acetylcyclohexanon-3, CH_3MgJ , Ä (3).

o-Xylochinol: Toluchinon, CH_3MgJ , Ä (8).

3-(α -Oxyäthyl)campher: Campher- α -MgBr, Ä, Acetaldehyd (7).

3-(α -Oxyisopropyl)campher: analog (7).

3-(α -Oxy- α -methylbutylcampher: analog (7).

Mit Formaldehyd.

Methylol-2-cyclohexanon-1: Cyclohexanon, Formalin, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (4).

Tetramethylol-2.2.5.5-cyclopentanon: Cyclopentanon, Formalin, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (5).

Durch Alkylierung.

1.1.3-Triaethylcyclohexadien-2.4-ol-2-on-6, Äthyläther: Resorcin, alk. KOH, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (9).

4-Methyl-1.1.3-triaethylcyclohexadien-2.4-ol-2-on-6, Äthyläther: Analog (9).

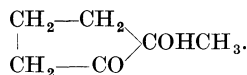
Weitere Synthesen.

1-Methylbicyclo[-1.3.3-]nonanol-5-on-3: 1-Methylcyclohexen-1-on-3, Acetessigester, alk. Na-Aethylat (6).²

9-Methyl-3-methoäthylbicyclo[-1.3.3-]nonanol-1-on-7: Dihydrocarvonylacetessigester, Na-Aethylat (10).²

Beschreibung der Synthesen.

1. *1-Methylcyclopentanol-1-on-2*

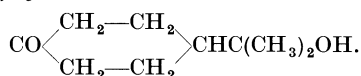


Cyclopentandion-1.2 + üb. CH_3MgJ , Ä.³

¹ Siehe dazu KAY, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **91**, 372 (1907).

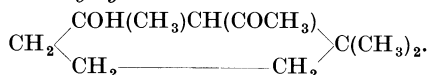
² Mit kochender Lauge verseifen.

³ GODCHOT: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 507 (1914).

2. 1-(α -Oxyisopropyl)cyclohexanon-4

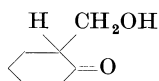
50 g Cyclohexanon-4-carbonsäure-1-ester auf 12 g Mg, 100 g CH_3J , 300 ccm Ä 24 Stn. stehen. A: gering.¹

3. 1.1.3-Trimethyl-2-acetylcyclohexanol-3



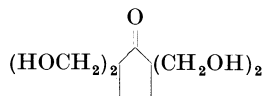
1.1-Dimethyl-2-acetylcyclohexanon-3, CH_3MgJ , Ä.²

4. Methylol-2-cyclohexanon-1



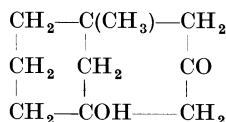
50 g Cyclohexanon, 33 ccm 40proz. Formalin, 10 ccm Wasser, 0,4 g Ca(OH)_2 6 Stn. stehen. A: 13,5 g.³

5. Tetramethylol-2.2.5.5-cyclopentanon

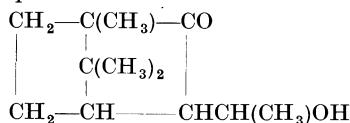


10,5 g Cyclopentanon, 43 g 35proz. Formalin, 0,4 g Ca(OH)_2 2 T stehen. A: 21 g.³

6. 1-Methylbicyclo[-1.3.3-]nonanol-5-on-3

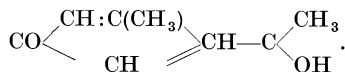


110 g 1-Methylcyclohexen-1-on-3, 260 g Acetessigester, 11 alk. Na-Aethylat (23 g Na) 48 Stn. kochen, + 270 g KOH, 1350 ccm Wasser 18 Stn. kochen. A: 24 g.⁴

7. 3-(α -Oxyethyl)campher

Campher- α -MgBr, Ä + Acetaldehyd, Ä 0°. 24 Stn Wb. A: 12%. Analog (α -Oxyisopropyl)campher. A: 80%,³ 3-(α -Oxy- α -methylbutyl)campher. A: 79%.⁵

8. o-Xylochinol



Toluchinon, CH_3MgJ , Ä. A: gering.⁶

¹ PERKIN: Journ. chem. Soc. London **85**, 660 (1904).

² LESER: Compt. rend. Acad. Sciences **149**, 1081 (1909).

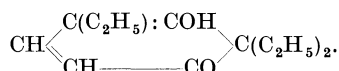
³ MANNICH, BROSE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 837 (1923).

⁴ RABE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1672 (1904).

⁵ MALMGREN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 2627 (1903).

⁶ BAMBERGER, BLANGHEY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 1626 (1903).

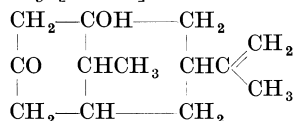
9. 1.1.3-Triaethylcyclohexadien-2.4-ol-2-on-6



Aethylaether: Resorcin, A + groß. Üb. KOH, C₂H₅J andauernd und wiederholt kochen.¹

Analog 4-Methyl-1.13-triaethylcyclohexadien-2.4-ol-2-on-6-aethylaether.¹

10. 9-Methyl-3-methoathenyl[-1.3.3.]nonanol-1-on-7

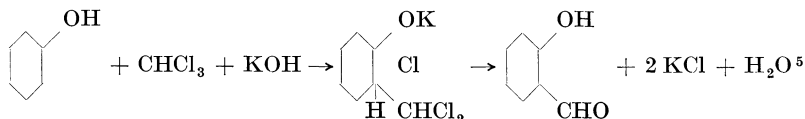


14 g Dihydrocarvonylacetessigester + 1,2 g Na, 60 ccm A 40 Stn. kochen, + 70 g 20proz. KOH 10 Stn. kochen.²

II. Aromatische Oxyaldehyde.

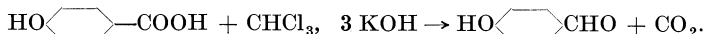
Methode von REIMER, TIEMANN.³

Phenolaldehyde können aus Phenolen, CHCl₃(CHBr₃)⁴ und Alkali nach dem Schema:



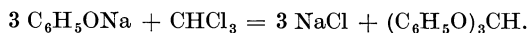
erhalten werden. Manchmal läßt sich das Chloroform durch Chloral ersetzen. Der Formylrest tritt gleichzeitig in o- und p-Stellung zum Phenolhydroxyl.

In p-Oxycarbonsäuren kann das Carboxyl durch den Formylrest verdrängt werden:

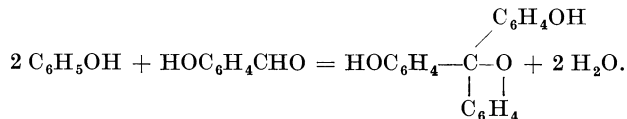


Unter Umständen läßt sich auch eine zweite Aldehydgruppe einführen, nicht aber eine dritte.⁶

Die Ausbeuten nach diesem Verfahren sind fast niemals⁷ gute. Bis zu 20% der Phenole werden der Reaktion durch Verwandlung in Orthoameisensäureester entzogen:



Ein beträchtlicher Teil der entstandenen Aldehyde kondensiert sich mit noch unangegriffenem Phenol zu *Aurin* und dessen Derivaten:



Daneben tritt Verharzung ein.

¹ HERZIG, ZEISEL: *Monatsh. Chem.* **11**, 298, 314 (1890).

² RABE, WEILINGER: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **37**, 1670 (1904).

³ REIMER: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **9**, 423 (1876). — REIMER, TIEMANN: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **9**, 824, 1268 (1876). — ELBS: *Kohlenstoffverbindungen II*, 96 (1891).

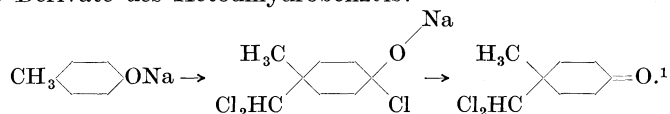
⁴ Über die Verhältniszahlen, nach denen bei der Verwendung von CHCl₃ und CHBr₃ o- und p-Oxyaldehyd entstehen, siehe HODGSON, JENKINSON: *Journ. chem. Soc. London* **1929**, 1639.

⁵ Siehe dazu ARMSTRONG, RICHARDSON: *Journ. chem. Soc. London* **1933**, 496.

⁶ VOSSWINKEL: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **15**, 2023 (1882).

⁷ Mit Ausnahme des 2-Oxy-1-naphthaldehyds.

Aus o- und p-alkylierten Phenolen entstehen neben den Phenolaldehyden chlorhaltige Derivate des Ketodihydrobenzols:



Zur Ausführung der Synthese werden verdünnte, wässrige² Lösungen des Phenols in Lauge³ bei 50—70° allmählich mit Chloroform versetzt, schließlich noch einige Stunden am Rückflußkühler gekocht, bis kein CHCl_3 mehr in den Kühler hinaufdestilliert. Von Chloroform und Alkali wird ein großer Überschuß, die 2—3fache Menge der auf Phenol berechneten, angewendet. Nach dem Erkalten muß stark angesäuert werden, um die Phenolate zu zerlegen. Durch Wasserdampfdestillation werden die o-Oxyaldehyde von den nicht flüchtigen p-Verbindungen getrennt. Die Ausbeuten werden erhöht, wenn dem Chloroform Alkohol^{4, 5} zugesetzt wird. Wenn das Phenolat schwer löslich ist (o-Bromphenol, 2-Oxyanthrachinon) nützt Zusatz von etwas Pyridin (außer bei Nitrophenolen). Man kann auch die wässrige Lauge vollständig durch wässriges Pyridin ersetzen. (Aus Phenol 10% Salicylaldehyd, gar kein p-Oxybenzaldehyd.)

o-Nitro- und o-Bromphenol reagieren viel leichter als die p-Verbindungen. Negativierende Gruppen (NO_2 , Cl, Br, SO_3H) behindern die Reaktion, die Nitrogruppe am stärksten. Dies ist vielleicht teilweise auf die Schwerlöslichkeit der Nitrophenolate zurückzuführen, zum Teil auch auf eine spezifische Wirkung der NO_2 -Gruppe, da negativierende Gruppen an sich eigentlich nicht übermäßig stark hindern.^{6, 7}

Salicylaldehyd: Phenol, wäss. NaOH, CHCl_3 65—70°. Daneben *p-Oxybenzaldehyd*. In wäss. Alkohol und mit Pyridin bei 100° entsteht nur Salicylaldehyd (10%).⁶ *4-Chlorderivat*: m-Chlorphenol, Wasser, CaO, Na_2CO_3 , CHCl_3 . *4-Fluorderivat*: m-Fluorphenol, wäss. NaOH, CHCl_3 (1).

p-Oxybenzaldehyd: Phenol, wäss. NaOH, CHCl_3 (2).

4-Oxy-2-methylbenzaldehyd: m-Kresol, wäss. NaOH, CHCl_3 (6).

4-Oxy-m-toluylaldehyd: o-Kresol, wäss. NaOH, CHCl_3 (7).

2-Oxy-m-toluylaldehyd: analog (7).

6-Oxy-m-toluylaldehyd: analog (7).

6-Oxy-o-toluylaldehyd: analog (7).

5-Aethylsalicylaldehyd: p-Aethylphenol, wäss. KOH, CHCl_3 (16).

6-Oxy-2,3-dimethylbenzaldehyd: 3,4-Dimethylphenol, wäss. NaOH, CHCl_3 (22).

6-Oxy-3,4-dimethylbenzaldehyd: analog (22).

4-Oxy-2,6-dimethylbenzaldehyd: 3,5-Dimethylphenol, wäss. NaOH, CHCl_3 (23).

6-Oxy-2,4-dimethylbenzaldehyd: 3,5-Dimethylphenol, wäss. NaOH, CHCl_3 (24).

6-Oxy-2,5-dimethylbenzaldehyd: p-Xylenol, wäss. NaOH, CHCl_3 (25).

4-Oxy-2,5-dimethylbenzaldehyd: p-Xylenol, wäss. NaOH, CHCl_3 (26).

2-Oxy-3,5-dimethylbenzaldehyd: as. m-Xylenol, wäss. NaOH, CHCl_3 (27).

6-Oxy-2,3,5-trimethylbenzaldehyd: Pseudocumenol, wäss. NaOH, CHCl_3 (46).

6-Oxy-3-tert.-butylbenzaldehyd: p-tert-Butylphenol, wäss. NaOH, CHCl_3 (54).

o-Thymotinaldehyd: Thymol, wäss.-alk. NaOH, CHCl_3 (56).

p-Thymotinaldehyd: ebenso (56).

¹ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 4207 (1902); **36**, 1861 (1903). — Liebigs Ann. **431**, 270 (1923).

² Siehe aber weiter unten.

³ NaOH, KOH oder CaO + Na_2CO_3 . HODGSON, JENKINSON: Journ. chem. Soc. London **1927**, 1740.

⁴ Siehe Note 3 auf S. 960.

⁵ Siehe Note 4 auf S. 960.

⁶ SEN, RAY: Journ. Indian chem. Soc. **9**, 173 (1932).

⁷ FOSSE: Bull. Soc. chim. France (3), **25**, 373 (1901).

o-Carvacrotinaldehyd: Carvacrol, wäss. NaOH, CHCl₃ (57).

p-Carvacrotinaldehyd: ebenso (57).

2-Oxy-1-naphthaldehyd: β -Naphthol, wäss. alk. NaOH, CHCl₃ (88).

Mit Formaldehyd, Methylal oder Methylenchlorid.

In Gegenwart einer aromatischen Nitroverbindung (Nitrosobenzal, Nitrosophenole, -naphthol, *p*-Nitrosodialkylanilin) mit CuO als Katalysator geben Phenole beim Erhitzen in HCl-Methanol Oxyaldehyde.¹ Ebenso mit Formaldehyd und aromatischen Hydroxylaminverbindungen.²

p-Oxybenzaldehyd: Methanol zur Hälfte seines Gew. mit HCl sättigen, mit Phenol, 1-Nitroso-2-oxynaphthalin, CuO kochen (2).

4-Oxy-2-methylbenzaldehyd: *m*-Kresol, Formalin, ar. Hydroxylaminverbindung (6).

4-Oxy-*m*-toluylaldehyd: *o*-Kresol, Formalin, ar. Hydroxylaminverbindung (7).

6-Oxy-*m*-toluylaldehyd: analog (7).

p-Thymolinaldehyd: Thymol, Formalin, ar. Hydroxylaminsulfosäure (56).

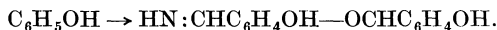
2-Oxy-1-naphthaldehyd: β -Naphthol, Formalin, ar. Hydroxylaminsulfosäure (88).

4-Oxy-1-naphthaldehyd: α -Naphthol, Formalin, Hydroxylaminobenzolsulfosäure (89).

Ähnlich entstehen *Salicylaldehyd* und *p*-Oxybenzaldehyd aus Phenol, Formalin, *p*-toluidinsulfosaurem Na mit K₂Cr₂O₇ oder CuCl₂.³

Blausäuremethode von GATTERMANN^{4, 5}

durch Einwirkung von HCN und HCl auf Phenole und Phenoläther, eventuell mit Katalysatoren. Die zuerst entstehenden *Aldimine* lassen sich leicht spalten.⁶



Synthese einwertiger Oxyaldehyde.

Wenn die Parastellung zur Hydroxylgruppe frei ist, entstehen ausschließlich *p*-Derivate. Bei besetzter *p*-Stellung bilden sich zwar *o*-Oxyaldehyde, in der Benzolreihe sind aber die Ausbeuten schlecht (z. B. aus *p*-Kresol A: 5%, während bei unbesetzter *p*-Stellung die Ausbeute 50—90% beträgt). Dagegen gibt β -Naphthol glatt einen Aldehyd der *o*-Reihe.

Synthese zweiwertiger Oxyaldehyde.

Die Reaktion gelingt besonders leicht, wenn die beiden OH-Gruppen in *m*-Stellung stehen. Brenzcatechin und Hydrochinon dagegen reagieren sehr schlecht oder gar nicht. Dioxynaphthaline mit zwei β -OH-Gruppen liefern glatt Aldehyde. In allen Fällen entsteht nur ein Monoaldehyd.

Synthese dreiwertiger Oxyaldehyde.

Aus allen drei Reihen lassen sich leicht Monoaldehyde gewinnen. In der Pyrogallolreihe wirkt allein die endständige OH-Gruppe auf den Eintritt der Aldehydgruppe orientierend.

¹ F. P. 546570 (1922); 648069 (1929). — D. R. P. 514415 (1930).

² D. R. P. 105798 (1898).

³ D. R. P. 118567 (1901).

⁴ Liebigs Ann. **357**, 313 (1907).

⁵ Siehe dazu auch AUWERS, MAUSS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1506 (1927).

⁶ Sym. *m*-Xylenol ergibt 8—12%, bei Anwesenheit von etwas Wasser 25% *o*-Aldehyd. AUWERS, SAUERWEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 2372 (1922).

Synthese bei sauren Aethern zweiwertiger Phenole.

Bei den sauren Aethern des Resorcins und Orcins entsteht nur ein Aldehyd, und zwar die p-Verbindung.

Synthese bei den Aethern einwertiger Phenole.

Die Synthese verläuft meist sehr leicht. Ist die p-Stellung zur Phenolaethergruppe frei, so wird ausschließlich diese besetzt. Ein Unterschied gegenüber den freien Phenolen besteht darin, daß bei besetzter p-Stellung die Bildung von o-Phenolaetheraldehyden glatt erfolgt.

Auch Phenolaether, die in der am Phenolsauerstoff haftenden Alkylgruppe ein Bromatom enthalten, sind der Synthese zugänglich.

Synthese bei den neutralen Aethern mehrwertiger Phenole.

Auch hier bilden sich stets bei freier Parastellung Phenolaetheraldehyde der p-Reihe. Im Gegensatz zu den entsprechenden freien, zweiwertigen Phenolen werden auch Aldehyde aus den Aethern des Brenzcatechins, Homobrenzcatechins und Hydrochinons gewonnen.

Synthese bei den neutralen Aethern des Dioxydiphenyls.

Aus den Aethern des Dioxydiphenyls bilden sich Dialdehyde, wofern jeder Oxalkylrest seinen eigenen Benzolrest besitzt.

Ausführung der Synthesen.

1. *In aetherischer Lösung mit Salzsäure.* Diese Ausführungsform ist nur anwendbar, wenn die Stammsubstanz sehr leicht reagiert (freie, mehrwertige Phenolaether). Man löst das Phenol in absolutem Aether, versetzt mit wasserfreier Blausäure und leitet, anfangs unter Kühlung, dann bei Zimmertemperatur, Salzsäuregas ein, solange es absorbiert wird. Beim Stehen scheidet sich das Aldimin ab. Man zersetzt dieses mit Wasser auf dem Wb.

2. *In aetherischer Lösung mit Salzsäure und Chlorzink.*¹ Auch dieses Verfahren ist nur bei freien Phenolen anwendbar. Man beschickt die Aetherlösung mit feinpulverisiertem, wasserfreiem Chlorzink und Blausäure und leitet HCl-Gas ein usf.

3. *In Benzol oder ohne Lösungsmittel mit Salzsäure und Aluminiumchlorid.* Anwendung bei freien Phenolen, die nach 1. und 2. schlecht reagieren und stets bei Phenolaethern. In die mit Blausäure versetzte Benzollösung² wird unter gutem Kühlen feinpulverisiertes AlCl₃ eingetragen.^{1,3} Man leitet, anfangs unter kühlen, dann bei Zimmertemperatur, schließlich eventuell unter gelindem Erwärmen mehrere Stunden HCl-Gas ein⁴ und läßt dann stehen usw.

Bei den Phenolen (nicht immer den Phenolaethern) läßt sich die Blausäure durch Zn(CN)₂ ersetzen.⁵

¹ Siehe dazu SMITH: Journ. chem. Soc. London 109, 568 (1916). — ADAMS: Journ. Amer. chem. Soc. 45, 2373 (1923); 46, 1518 (1924). — MOSETIG, BURGER: Journ. Amer. chem. Soc. 55, 2981 (1933).

² Bei manchen Phenolaethern ist Verdünnen mit Benzol nicht notwendig.

³ In manchen Fällen ist es zweckmäßig, die Blausäure nach dem AlCl₃ zuzugeben.

⁴ Mehrfach hat es sich als zweckmäßig erwiesen, das Einleiten der HCl unter dem Druck einer Quecksilbersäule von 20—30 cm Höhe vorzunehmen. Dadurch wird die Reaktionsdauer wesentlich verkürzt und die Ausbeute verbessert.

⁵ Zur Darstellung von Zn(CN)₂ wird methylalkoholische Zinkacetatlösung mit ätherischer HCN-Lösung gefällt und mit Methanol-Ä, dann Ä gewaschen. WOO, LIU: Journ. Chin. chem. Soc. 4, 518 (1936).

30 g Phenol, 3 Vol. Benzol, 2 Mol $\text{Zn}(\text{CN})_2$ werden bei 0° gerührt, 1 St. HCl eingeleitet, allm. 1,5 Mol AlCl_3 zugefügt, langsam HCl eingeleitet, 4 Stn. bei $40\text{--}45^\circ$ gehalten.¹ Oder 20 g Phenol, 150—200 ccm Äther, 1,5 Mol $\text{Zn}(\text{CN})_2$ rühren, 2 Stn. HCl einleiten, mit Wasser aufkochen, 10—15 Stn. stehen.²

Aus m-Kresol wird nicht nur der p-, sondern werden auch beide o-Aldehyde erhalten.³

p-Oxybenzaldehyd: Phenol, HCN, HCl, AlCl_3 . *Methylaether*, *Aethylaether*: analog oder mit $\text{Zn}(\text{CN})_2$ (2).

4-Oxy-2-methylbenzaldehyd: m-Kresol, HCN, HCl, AlCl_3 oder mit $\text{Zn}(\text{CN})_2$ ⁴ (6).

4-Oxy-*m*-toluylaldehyd: o-Kresol, HCN, HCl, AlCl_3 (7).

6-Oxy-*m*-toluylaldehyd: analog (7).

4-Oxy-3-äthylbenzaldehyd: o-Aethylphenol, HCN, HCl, AlCl_3 (15).

4-Oxy-2,3-dimethylbenzaldehyd: wie o-Xylenol, HCN, HCl, AlCl_3 (21).

4-Oxy-3,5-dimethylbenzaldehyd: analog (21).

4-Oxy-2,6-dimethylbenzaldehyd: sym. m-Xylenol, HCN, HCl, AlCl_3 . *Methylaether*: Methyl-3,5-dimethylphenylaether, HCN, HCl, ZnCl_2 (23).

6-Oxy-2,4-dimethylbenzaldehyd: as. o-Xylenol oder 3,5-Dimethylphenol, HCN, HCl, AlCl_3 oder mit $\text{Zn}(\text{CN})_2$ (24).

6-Oxy-2,5-dimethylbenzaldehyd: p-Xylenol, HCN, HCl, AlCl_3 (25).

4-Oxy-2,5-dimethylbenzaldehyd: p-Xylenol, HCN, HCl, AlCl_3 (26).

p-Thymolinaldehyd: Thymol, HCN, HCl, AlCl_3 . Oder mit $\text{Zn}(\text{CN})_2$ (56).

p-Carvacrotinaldehyd: Carvacrol, HCN, HCl, AlCl_3 (57).

4-Oxy-2,6-diaethylbenzaldehyd: 3,5-Diaethylphenol, HCN, HCl, AlCl_3 (58).

4-Oxy-5,6,7,8-tetrahydronaphthaldehyd-1: Tetrahydro- α -naphthol, HCN, HCl, AlCl_3 (80).

2-Oxy-1-naphthaldehyd: β -Naphthol, HCN, HCl, ZnCl_2 oder mit $\text{Zn}(\text{CN})_2$ (88).

4-Oxy-1-naphthaldehyd: α -Naphthol, HCN, HCl, ZnCl_2 oder mit AlCl_3 oder mit $\text{Zn}(\text{CN})_2$ (89).

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

p-Oxybenzaldehyd, *Methylaether*: Chlormethylendibenzoat, Anisol, AlCl_3 (2).

Methode von GRIGNARD.

p-Oxybenzaldehyd, *Methylaether*: 4-MethoxyphenylMgBr, Ä, Orthoameisensäureester (2).

Kondensation von Aldehyden.

β -Oxyhydrozimtaldehyd, 2-Nitroderivat: o-Nitrobenzaldehyd, Acetaldehyd, NaOH (12).

2-Oxy-3,5-dimethylbenzaldehyd, 5'-Chlorderivat: 3-Methylsalicylaldehyd, Formalin, HCl (27).

β -Oxy- α -methyl- β -phenylpropionaldehyd: Benzaldehyd, Propionaldehyd, K_2CO_3 ; 2-Nitroderivat: analog mit Na_2SO_3 oder Barytwasser (35).

o-Cumaraldehyd, *Methylaether*: Salicylaldehydmethylaether, Acetaldehyd, NaOH (64).

m-Cumaraldehyd, *Methylaether*: analog (64).

p-Cumaraldehyd, *Methylaether*: analog (65).

¹ ADAMS, MONTGOMERY: Journ. Amer. chem. Soc. 46, 1519 (1924).

² ADAMS, LEVINE: Journ. Amer. chem. Soc. 45, 2376 (1923).

³ LOVE: Journ. Roy. techn. Coll. 3, 385 (1935).

⁴ Daneben etwas 2-Oxy-4-methylbenzaldehyd und 2-Oxy-6-methylbenzaldehyd.

CLAISENSche Umlagerung.

2-Oxy-3-allylbenzaldehyd: Salicylaldehydallylaether kochen (70).

4-Oxy-3-allylbenzaldehyd: 4-Allyloxybenzaldehyd 260—270° (71).

Chlormethylierung.

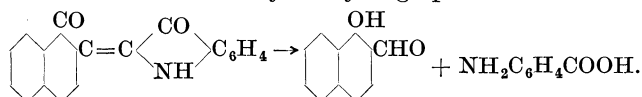
2-Methoxy-5-methylbenzylchlorid: 272 g Anisaldehyd, 20 g 40proz. Formalin, 100 g ZnCl₂ gut rühren, in 1/2 St. mit HCl sättigen. A: 320 g.¹

Weitere Synthesen.

1-Oxy-2-naphthaldehyd: Diphenylformamidin, α -Naphthol (87).

2-Oxy-1-naphthaldehyd: Diphenylformamidin, β -Naphthol, NaOH (88).

Mit Isatinchlorid reagieren leicht ketsierbare Phenole (Naphthole, Anthranol, Anthrole, Resorcin usw.) unter Bildung von indigoiden Farbstoffen, die durch Alkalien in Anthranilsäure und Oxyaldehyde gespalten werden:²

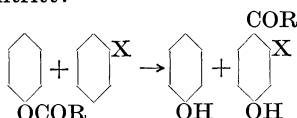


2-Oxy-1-naphthaldehyd: Isatinchlorid, β -Naphthol. Mit 10proz. NaOH verseifen (88).

III. Oxyketone.

FRIESSche Verschiebung.³

Die FRIESSche Reaktion besteht in der Umwandlung von Acylphenolen in Oxyarylketone unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid. Die Reaktion erfolgt dimolekular, indem der Säurerest eines Estermoleküls in ein zweites Phenolmolekül als Ketogruppe eintritt:⁴



Der Phenolester nimmt also die Stelle des Säureanhydrids bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Synthese ein.

Bei einigen Phenolen tritt dabei eine Wanderung der Alkylgruppen,⁵ bei andern eine Zerstörung des Moleküls unter Abspaltung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen ein.

Verbackungsverfahren. 1 Mol AlCl₃ vermag 1 Mol Ester umzulagern. Technisches Aluminiumchlorid zeigt dabei meist nur eine etwa 90proz. Wirksamkeit.

¹ QUELET, ALLARD: Compt. rend. Acad. Sciences **205**, 238 (1937).

² FRIEDLÄNDER: Monatsh. Chem. **29**, 375 (1908); **30**, 271, 871 (1909).

³ NENCKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1776 (1897). — ELJKMAN: Chem. Ztrbl. **1904 I**, 1597; **1905 I**, 814. — FRIES, FINCK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 4272 (1908). — FRIES, PFAFFENDORF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 214 (1910). — AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 3292 (1914); **54**, 1553 (1921); **58**, 34 (1925). — AUWERS, RISSE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2216 (1931). — AUWERS, MAUSS: Liebigs Ann. **464**, 293 (1928). — ROSENMOND, SCHULTZ: Arch. Pharmaz. **265**, 308 (1927). — ROSENMOND, SCHNURR: Liebigs Ann. **460**, 56 (1928). — BALTZLY, BASS: Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 2007 (1934). — BLICKE, WEINKAUFF: Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 332 (1932).

⁴ ROSENMOND, BUCHWALD, DELIGIANNIS: Arch. Pharmaz. **271**, 344 (1933). — ROSENMOND, SCHNURR: Liebigs Ann. **460**, 58 (1928).

⁵ AUWERS, BUNDESMANN, WIENERS: Liebigs Ann. **447**, 164 (1926). — AUWERS, JANSSEN: Liebigs Ann. **483**, 44 (1930). — JANSSEN: Diss. Marburg (1930). Bei p-Xylenol und Trimethylphenolen. — Aethyl wandert leichter als Methyl, Propyl nimmt eine Mittelstellung ein.

Bei Verwendung von 1,1 Mol AlCl_3 genügt meist 10 Min. währendes Erhitzen auf $120\text{--}150^\circ$ für vollkommene Umwandlung. Wenn festhaftende Säurereste verschoben werden sollen, oder wenn das Acyl, um in den Kern eintreten zu können, ein Alkyl beiseite drängen muß, wird 1 St. erhitzt (Mesitol-acetat, -benzoat).

Im allgemeinen empfiehlt sich folgende Vorschrift:

In einem geräumigen Kolben wird der Ester mit 1,2 Mol grobgepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Bei größerer Substanzmenge geschehe dies langsam. Nun wird $\frac{1}{2}$ St. im Bade auf 120° erhitzt, wobei sich unter HCl-Entwicklung eine glasige Masse bildet. Man zersetzt mit Eis und schwacher Salzsäure.

*BEHN'sches Verfahren.*¹ Darnach wird die Umlagerung in *Nitrobenzol* vorgenommen, was einen großen Fortschritt bedeutet, da es so möglich wird, die Umlagerungen unter wesentlich milderer Bedingungen durchzuführen und die Reaktion meist nach Wunsch in o- oder p-Stellung zu lenken. m-Verbindungen werden nie beobachtet.

Wanderung in Parastellung. Bei einigen Phenolen mit freier o- und p-Stellung tritt fast ausschließlich Bildung von p-Derivat ein (Thymol- und Carvacrol-derivate).

Besonders leicht werden die Acetyl-derivate gebildet (Thymolacetat bei 20° in 2 Stn. 30%, in 24 Stn. 90%, bei 60° in 10 Min. 100% Umlagerung). Alle aliphatischen Reste (von COCH_3 bis $\text{COC}_7\text{H}_{15}$) haben gleiche Wanderungsgeschwindigkeit. Chlor- und Bromessigester erfordern höhere Temperaturen. Gleiches gilt vom Benzoylrest. Dagegen stehen die Säurereste der Phenyllessig-, Zimt- und Hydrozimsäure den Fettsäureresten nahe.

Wanderung in Orthostellung. Diese wird allgemein durch höhere Temperatur begünstigt. Auch hier gilt die Reihenfolge $\text{COAlph} > \text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 > \text{COC}_6\text{H}_5$.

Die Mindesttemperatur für die Umlagerung ist 50° , sie kann bis auf 190° steigen. Die beim Phenol und o-Kresol verschwindend geringe Neigung, den Benzoylrest in o-Stellung aufzunehmen, wird durch m-Methyl stark erhöht.

Behinderung der Umlagerung. Nitrogruppen im Kern (o-Nitrophenolderivate) und Acylgruppen (2-Acylphenolderivate) verhindern die Umlagerung. Ebenso wirkt COOH in m- und p-Stellung. Dagegen wird 2-Oxybenzoesäureacetat in 5-Acetylsalicylsäure umgelagert. Das Benzoat aber reagiert nicht.

Halogenbenzoesäureester verhalten sich wie die Benzoate. Halogen im Phenolkern kann die Umlagerung erschweren oder verhindern [sym. Trichlor-(brom)phenylacetat].

Wanderung von p- in o-Stellung kann in manchen Fällen durch Verbacken bei 160° (aliphatische Derivate) oder 190° (aromatische Derivate) bewirkt werden. So wird p-Oxy-o-methylacetophenon nahezu quantitativ in p-Methyl-o-oxyacetophenon verwandelt.

Vorschrift zur Umlagerung in Nitrobenzol (p-Umlagerung).

Zu einer Lösung des Phenolesters in der fünffachen Menge trockenen Nitrobenzols gibt man in einigen Anteilen etwas mehr als die berechnete Menge AlCl_3 (1,2—1,3 Mol). Wenn Lösung eingetreten ist, läßt man am besten² bei Zimmer-

¹ D. R. P. 95901 (1897).

² Die Ausbeute wird wesentlich verbessert, wenn man nicht, wie BEHN vorschreibt, sofort nach Beendigung der HCl-Entwicklung aufarbeitet, sondern das Reaktionsgemisch 24 Stunden stehen läßt.

temperatur bis zum nächsten Tage stehen. Will man rascher zum Ziele kommen, so erwärmt man 1 St. auf 60°. Dann gießt man in kaltes Wasser, fügt 10proz. HCl zu und stellt aufs Wasserbad.

Nach dem *Backverfahren*:

- o*-Oxyacetophenon: Phenylacetat, AlCl₃ 120° (3).
p-Oxyacetophenon: Phenylacetat, AlCl₃, 120° (4).¹
o-Propionylphenol, 4-Chlorderivat: 4-Chlorphenolpropionat, AlCl₃ 130—140° (8).
 6-Acetyl-*o*-kresol, 6-Chlorderivat: Chloressigsäure-*o*-tolylester, AlCl₃ 140° (14).
 2-Acetyl-*p*-kresol: *p*-Tolylacetat, AlCl₃ 120°. *Analog Homologe* (17, 41 a, 42 a).
 6-Acetyl-*m*-kresol: Chloressigsäure-*m*-tolylester, AlCl₃, 150° (19).
 2-Propionyl-*m*-kresol: Propionsäure-*m*-kresylester, AlCl₃ 100° (37).
 4-Propionyl-*m*-kresol: ebenso (37).
 2-Propionyl-*p*-kresol, β -Bromderivat: β -Brompropionsäure-*p*-kresolester, AlCl₃ 120° (38).
 4-Aceto-*p*-xylenol: *p*-Xylenylacetat, AlCl₃, 80—90° (42).
 2-Aceto-4-ethylphenol: *p*-Aethylphenolacetat, AlCl₃, 130—140° (43).
 6-Aceto-*as-m*-xylenol, ω -Chlorderivat: Chloressigsäure(2.4-dimethylphenyl)-ester, AlCl₃ 150° (44).
 2-Butyryl-*p*-kresol: Buttersäure-*p*-kresolester, AlCl₃, 120—130° (50).
 2-Isobutyryl-5-methylphenol: Isobuttersäure-*m*-kresylester, AlCl₃, 100° (51).
 2.3.4-Triaethyl-6-acetophenol: 2.4.6-Triaethylphenolacetat, AlCl₃ 130—140° (84).
 2-Acetyl- α -naphthol: α -Naphtholacetat, AlCl₃ 125° (91).
 1-Acetyl- β -naphthol: analog (91).
o-Isovalerylphenol: Isovaleriansäurephenylester, AlCl₃ 130—140° (48 a).
p-Isovalerylphenol: ebenso (48 a).

Nach dem BEHNschen Verfahren.^{2, 3, 4} *Wanderung in p-Stellung*.

- Thymylmethylketon*: 3 g Thymolacetat, 15 g Nitrobenzol, 2,5 AlCl₃ 24 Stn. 20°. A: 2,5 g.
Thymylaethylketon: 5 g Thymolpropionat, 25 g Nitrobenzol, 5 g AlCl₃ 24 Stn. 20°. A: 4,5 g.
Thymylpropylketon: 5 g Thymolbutyrat, 25 g Nitrobenzol, 4,5 g AlCl₃ 12 Stn. 30°. A: 4,3 g.
Thymylisobutylketon: 10 g Thymolisovalerat, 50 g Nitrobenzol, 6 g AlCl₃ 12 Stn. 30°. A: 9,2 g.
Thymylheptylketon: 5 g Thymolcaprylat, 20 g Nitrobenzol, 4 g AlCl₃ 16 Stn. 25°. A: 4,2 g.
Thymylbenzylketon: 5 g phenylessigsäures Thymol, 20 g Nitrobenzol, 4 g AlCl₃ 24 Stn. 30°. A: 4 g.
Thymylstyrylketon: 5 g zimtsäures Thymol, 30 g Nitrobenzol, 3,5 g AlCl₃ 48 Stn. unter 20°. A: 4 g.

¹ Hier, wie in vielen Fällen, sind die AlCl₃-Mengen unnütz groß, die Reaktionstemperaturen unnötig hoch und die Reaktionsdauer ist zu lang.

² ROSENMUND, SCHNURR: Liebigs Ann. 460, 79 (1928).

³ WILA: Diss. Kiel (1926).

⁴ Beim Versuche der Umlagerung von Phenylpropionat in Nitrobenzol tritt Verharzung ein. Dagegen werden beim Kochen in CS₂ und darauffolgendem Verbacken bei 140° *o*-Propiophenol (35%) und *p*-Propiophenol (39%) erhalten. COX: Journ. Amer. chem. Soc. 49, 1028 (1927). — HARTUNG, MUNCH, MILLER, CROSSLEY: Journ. Amer. chem. Soc. 53, 4149 (1931). — Org.-Synth. 13, 90 (1933).

Thymyl- β -phenaethylketon: 3 g hydrozimtsaures Thymol, 20 g Nitrobenzol, 3 g AlCl_3 48 Stn. 20°. A: 2,1 g.

Carvacrylmethylketon: 10 g Carvacrolacetat, 45 g Nitrobenzol, 9 g AlCl_3 24 Stn. 25°. A: 9 g.

Carvacrylaethylketon: 5 g Carvacrolpropionat, 20 g Nitrobenzol, 5 g AlCl_3 24 Stn. 30°. A: 4,3 g.

Carvacrylpropylketon: 10 g Carvacrolbutyrat, 40 g Nitrobenzol, 8,5 g AlCl_3 24 Stn. 25°. A: 8,8 g.

Carvacrylisobutylketon: 5 g Carvacrolisovalerat, 30 g Nitrobenzol, 6 g AlCl_3 12 Stn. 30°. A: 4,4 g.

3-Methyl-6-propylphenylmethylketon: 4 g 3-Methyl-6-propylphenylacetat, 25 g Nitrobenzol, 4 g AlCl_3 18 Stn. 20°. A: 3,3 g.

FRIESSche Verschiebung bei Naphthylestern.¹

Fettsäureester des α -Naphthols geben 50—60% o- und 5—10% p-Oxyketon, 1—5% Diacyl- α -naphthol. Ester + gleiche Menge AlCl_3 i. d. K., dann 2 Stn. 100°, 1 St. 120°.

p-Oxyacetonaaphthon: 6,1 g Essigsäure- α -naphthylester, 30,5 g Nitrobenzol 0° + allm. 6,2 g AlCl_3 2—3 Stn. rühren, 15 Stn. stehen. A: 46%. Daneben *o-Oxyacetonaaphthon*. A: 18%.²

p-Oxynaphthylpropylketon: 4,3 g Buttersäure- α -naphthylester, 21,5 g Nitrobenzol, 3,7 g AlCl_3 bis Lösung rühren, 15 Stn. stehen 0°. A: 36%. Daneben *o-Oxynaphthylpropylketon*. A: 23%.²

p-Oxynaphthylbenzylketon: 3,9 g Phenylessigsäure- α -naphthylester, 19,5 g Nitrobenzol, 2,75 g AlCl_3 0° 3 Stn. rühren, 10 Stn. 0°, 10 Stn. 5—10° stehen. A: 37%. Daneben *o-Oxynaphthylbenzylketon*. A: 14%.²

1-Propionyl-2-naphthol: 50 g β -Naphtholpropionat, 100 ccm CS_2 , 50 g AlCl_3 1 St. Wb. CS_2 abdest., 4 Stn. 120°.

Analog *1-Butyryl-*, *1-Valeryl-*, *1-Capronyl-* und *1-Hexoyl-2-naphthol*.³

Über Wanderung von Alkylen und Verdrängung von Alkylen durch den Alylrest siehe AUWERS: Liebigs Ann. 447, 162 (1926). — MAUSS: Diss. Marburg (1927). — AUWERS, MAUSS: Liebigs Ann. 460, 240 (1928).

Alkylwanderung tritt nur ein bei den Homologen des p-Xylenols und Pseudocumenols. In den Fällen, wo eine Alkylwanderung erzwungen werden muß, weil sämtliche o- und p-Stellungen besetzt sind, wird der eine der beiden o-Substituenten verdrängt. Aethyl haftet weniger fest als Methyl.

6-Aceto-2.4-dimethyl-3-aethylphenol: 2.4-Dimethyl-6-aethylphenolacetat, AlCl_3 130—140°. Daneben wenig

2-Aceto-4.5-dimethyl-6-aethylphenol: ersteres auch aus 2.4-Dimethyl-5-aethylphenolacetat.

2-Aceto-3.4-dimethyl-6-aethylphenol: aus 3.4-Dimethyl-6-aethylphenolacetat.

6-Aceto-4-methyl-2.3-diaethylphenol: aus 4-Methyl-2.6-diaethylphenolacetat.

6-Aceto-2-methyl-4-aethylphenol: aus 2-Methyl-4-aethylphenolacetat.

6-Aceto-2-methyl-3.4-diaethylphenol: aus 2-Methyl-4.6-diaethylphenolacetat.

2-Aceto-4-aethylphenol: aus p-Aethylphenolacetat.

6-Aceto-2.4-diaethylphenol: aus 2.4-Diaethylphenolacetat.

6-Aceto-2.3.4-triaethylphenol: aus 2.4.6-Triaethylphenolacetat.

¹ STOUGHTON: Journ. Amer. chem. Soc. 57, 202 (1935).

² LEDERER: Journ. prakt. Chem. (2), 135, 49 (1932).

³ GULATI, SETHI, VENKATARAMAN: Journ. prakt. Chem. (2), 137, 47 (1933).

4-Aceto-2.6-diaethylphenol: aus 2.6-Diaethylphenolacetat.

2-Aceto-3.5-diaethylphenol: aus sym. Diaethylphenolacetat.¹

Umlagerungen mit Silicomolybdän-, Phosphorwolfram-, Phosphormolybdän- und Silicowolframsäure als Katalysatoren: E. P. 458236 (1937).

Umlagerung durch Erhitzen ohne Katalysator.

Cyclohexyl-o-oxyphenylketon: Cyclohexancarbonsäurephenylester 350° (82).

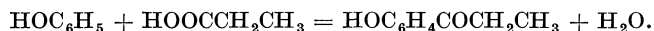
Umlagerung mit Zinkchlorid.

2-Aceto- α -naphthol: α -Naphtholacetat, ZnCl₂ 140° (91).

6-Aceto- β -naphthol: β -Naphtholacetat, ZnCl₂ 150° (92).

Aus Phenolen, Säuren und Zinkchlorid, Methode von NENCKI.²

An Stelle von ZnCl₂ kann SnCl₄ oder besser POCl₃ treten:



Die Reaktion gelingt bei ein- und zweiwertigen Phenolen. Unter Umständen kann auch ein zweiter Säurerest eingeführt werden.

o-Oxyacetophenon: Phenol, Essigsäure, ZnCl₂ (3).

p-Propionylphenol: Phenol, Propionsäure, ZnCl₂ (9).

2-Acetyl- α -naphthol: α -Naphthol, Essigsäure, ZnCl₂ (91).

2-Propionyl- α -naphthol: α -Naphthol, Propionsäure, ZnCl₂ (94).

2-Butyryl- α -naphthol: analog (94).

2-Isobutyryl- α -naphthol: analog (94).

Die Reaktion findet kaum mehr Verwendung; die Ausbeuten sind nicht besonders gut und die Reinigung der Produkte ist ziemlich schwierig.

An Stelle der Säuren können *Säurechloride*³ Verwendung finden, doch sind auch hier im allgemeinen die Resultate nicht befriedigend. Als Kondensationsmittel kann auch FeCl₃ dienen. Die Methode bietet in diesem Falle meist den Vorteil, daß Erhitzen nicht notwendig ist.⁴ Manchmal ist überhaupt kein Kondensationsmittel erforderlich.⁵

o-Oxyacetophenon, 5-Chlorderivat: p-Chlorphenol, Acetylchlorid, FeCl₃ (3).

p-Oxyacetophenon: Phenol, Acetylchlorid mit FeCl₃ oder ZnCl₂ (4).

p-Propionylphenol: Phenol, Propionylchlorid stehen (9).

4-Acetyl-m-kresol: m-Kresol, Acetylchlorid mit FeCl₃ oder ZnCl₂ stehen lassen (13).

4-Acetyl-o-kresol: o-Kresol, Acetylchlorid, FeCl₃ (18).

6-Acetyl-m-kresol: m-Kresol, Acetylchlorid, ZnCl₂ (19).

p-Oxybutyrophenon: Phenol, Butyrylchlorid kochen (28).

Thymylmethylketon: Thymol, Acetylchlorid, ZnCl₂ (61).

¹ ROSENMUND, BUCHWALD, DELIGIANNIS: Arch. Pharmaz. 271, 344 (1933).

² NENCKI, SIEBER, SCHMID: Journ. prakt. Chem. (2), 23, 147, 537, 546 (1881). — RASINSKY: Journ. prakt. Chem. (2), 26, 53 (1882). — GOLDZWEIG, KAISER: Journ. prakt. Chem. (2), 43, 86 (1891). — CRÉPIEUX: Bull. Soc. chim. France (3), 6, 151 (1891). — NENCKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. 26 R, 587 (1893). — DZIERZGOWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. 26 R, 588 (1893). — BASF: Ber. Dtsch. chem. Ges. 26 R, 43, 188 (1893).

³ NENCKI, STOEBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 30, 1768 (1897).

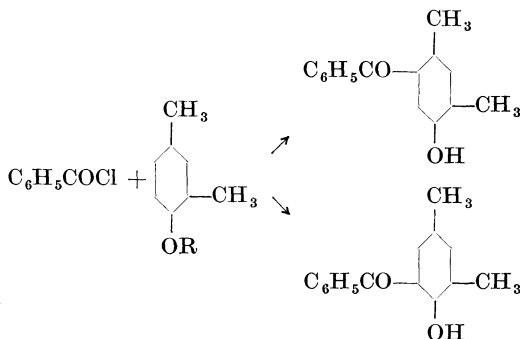
⁴ Verdünnungsmittel CS₂. ⁵ PERKIN: Journ. chem. Soc. London 55, 546 (1889).

Aus Phenolen,¹ besser Phenolaethern und Säurechloriden mit AlCl_3 .

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.^{2, 3}

Durch überschüssiges Aluminiumchlorid werden die Aether verseift. Als Lösungsmittel ist *Nitrobenzol*^{4, 5, 6} zu empfehlen. An Stelle von AlCl_3 kann SnCl_4 treten.⁷

Im allgemeinen findet Substitution in p-Stellung, wenn diese besetzt ist in o-Stellung statt. Bei den Aethern des as. m-Xylenols und ähnlich gebauten Substanzen dagegen erfolgt Bildung von m-Derivaten, weil die dirigierende Kraft der beiden Methylgruppen der der Alkoxygruppe überlegen ist. Die Alkoxygruppe wird verseift.⁸



o-Oxyacetophenon, ω -Chlor-2-methylaether: Anisol, Chloracetylchlorid, AlCl_3 (3).
p-Oxyacetophenon: Anisol, Acetylchlorid, AlCl_3 ; ω -Chlormethylaether: Anisol, Chloracetylchlorid, AlCl_3 (4).

p-Propionylphenol, Methylaether: Anisol, Propionylchlorid, AlCl_3 (9).

2-Acetyl-*p*-kresol, Methyl-*p*-tolylaether: Acetylchlorid, AlCl_3 (17).

4-Acetyl-*o*-kresol, Methylaether: *o*-Kresolmethylaether, Acetylchlorid, SnCl_4 ⁹ (18).

p-Oxybutyrophenon, Methylaether: Anisol, Butyrylchlorid, AlCl_3 . Analog Homologe (28).

p-Isobutyrylphenol, Aethylaether: Phenetol, Isobutyrylchlorid, AlCl_3 (34).

¹ 94 g Phenol, 133 g AlCl_3 rühren, $\frac{1}{4}$ St. Wb. (Bildung von Chloraluminiumphenolat) + 1 Mol Säurechlorid, $\frac{1}{4}$ St. Wb. rühren. 1 St. 125—130°. A: 45—60% o-, 30—40% p-Derivat. SANDULESCU, GIRARD: Bull. Soc. chim. France (4), 47, 1307 (1930).

² GATTERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 22, 1129 (1889). — GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 23, 1199 (1890).

³ SANDULESCU, GIRARD: Bull. Soc. chim. France (4), 47, 1300 (1930).

⁴ Daneben CS_2 und Petrolaether.

⁵ ROSENMUND, SCHULZ: Arch. Pharmaz. 265, 309 (1927). — ROSENMUND, WHA: Arch. Pharmaz. 266, 407 (1928). — JOHN, BEETZ: Journ. prakt. Chem. (2), 143, 254 (1935).

⁶ Das Nitrobenzol als Lösungsmittel für die Mol.-Verbindungen (SCHOLL, SEER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 331 [1922]) lockert bei Anwesenheit von AlCl_3 an den aromatischen Kern gebundenen Wasserstoff. Es ist besonders von Vorteil für die Gewinnung von Monophenolketonen mit längeren Seitenketten. Bei Polyphenolen sind die Ausbeuten schlechter, ebenso wenn die p-Stellung besetzt ist. Man löst das Phenol in 5 T. Nitrobenzol und einem kleinen Überschuß des Säurechlorids, gibt erst wenig AlCl_3 , dann in 1 St. fast 3 T. AlCl_3 zu (unter Kühlung) und läßt 12 Stn. stehen. Siehe auch D. R. P. 95901 (1897).

⁷ STADNIKOW, BARYSCHEWA: Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1997 (1928).

⁸ HANSEN: Diss. Tübingen (1926). — MEISENHEIMER, HANSEN, WÄCHTEROWITZ: Journ. prakt. Chem. (2), 119, 315 (1928). — AUWERS, MAUSS: Liebigs Ann. 460, 245 (1928). — Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1495 (1928). — Siehe auch HOUBEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2456 (1930).

⁹ Lösungsmittel Benzol.

- 4-Propionyl-m-kresol, *Methylaether*: Methyl-m-kresylaether, Propionylchlorid, AlCl_3 (36).
 2-Propionyl-p-kresol: Methyl-p-tolylaether, Propionylchlorid, AlCl_3 (38).
 4-Propionyl-o-kresol, *Methylaether*: Methyl-o-kresylaether, Propionylchlorid, AlCl_3 (39).
 3.5-Dimethyl-2-acetylphenol: 5-Methoxy-(Acetoxy)-1.3-dimethylbenzol, Acetylchlorid, AlCl_3 (40).
p-Valerylphenol, *Methylaether*: Anisol, Valerylchlorid, AlCl_3 (48).
p-Isovalerylphenol, *Aethylaether*: Phenetol, Isovalerylchlorid, AlCl_3 (49).
 2-Isobutyryl-p-kresol, α -Bromderivat: Methyl-p-tolylaether, α -Bromisobutyrylbromid AlCl_3 (52).
 2-Butyryl-p-kresol, α -Chlorderivat: Methyl-p-tolylaether, α -Brombutyrylbromid, AlCl_3 (50).¹
o-Diaethylaceto-p-kresol, α -Bromderivat: p-Kresolmethylaether, Bromdiethylacetyl bromid, AlCl_3 (53).
 2-Isovaleryl-p-kresol: Isovalerylchlorid, p-kresolmethylaether, AlCl_3 (55).
Thymylmethylketon: Thymol, Acetylchlorid, AlCl_3 (61).
Carvacrylmethylketon: Carvacrol, Acetylchlorid, AlCl_3 (62).
 4-Myristylphenol, *Aethylaether*: Phenetol, Myristylchlorid, AlCl_3 (63).
 4-Palmitylphenol: analog (63).
 4-Acetyl- α -naphthol: Aethyl- α -naphthylaether, Acetylchlorid, AlCl_3 (90).²
 1-Acetyl- β -naphthol: analog (90).
 4-Butyryl- α -naphthol, *Methylaether*: Methyl- α -naphthylaether, Butyrylchlorid, AlCl_3 (95).
Crotonyl-p-kresol: p-Kresolmethylaether, Crotonylchlorid, AlCl_3 (78 a).

Mit Säureanhydriden.³

- 0,5 Mol Phenolaether, 200 ccm CS_2 (bei Benzol-, Toluolderivaten Benzol bzw. Toluol) rühren + 1,1 Mol AlCl_3 + allm. 0,5 Mol Säureanhydrid $\frac{1}{2}$ St. Wb.
o-Methoxyacetophenon. A: 70%.
p-Methoxyacetophenon. A: 96%.
 3-Methyl-4-methoxyacetophenon. A: 73%.
 2-Methyl-4-methoxyacetophenon. A: 87%.
 5-Methyl-2-methoxyacetophenon. A: 70%.
p-Methoxypropiofenon. A: 87%.
 5-Methyl-2-methoxybutyrophenon. A: 84%.
p-Methoxyvalerophenon. A: 85%.
 3-Methyl-4-methoxyvalerophenon. A: 83%.

Nach GRIGNARD.

Methyl[- β -(4-oxxyphenyl)butyl]keton, *Methylaether*: p-Methoxybenzalaceton, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, A (60).

Mit Diazomethan.⁴

p-Oxyacetophenon, ω -Chlormethylaether: Anisoylchlorid, Diazomethan (4).

Leiten von Säuren über erhitzte Metalloxyde.

p-Oxyacetophenon, *Methylaether*: Anissäure, Essigsäure über Fe_2O_3 (4).
p-Oxybutyrophenon, *Methylaether*: Anissäure, Buttersäure über Fe_2O_3 (28).

¹ Hier wird durch das AlCl_3 Austausch der Halogene bewirkt.

² Lösungsmittel Benzol.

³ NOLLER, ADAMS: Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 1892 (1924).

⁴ Siehe Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1391 (1928).

Durch Umlagerung.

3-Oxyphenylpentanon-2, Methylaether: Anisylmethylaethylglykol dest. (83).

Kondensation von Aldehyden und Ketonen.

Salicylalacetone: Salicylaldehyd, Aceton, NaOH (68).

3-Oxybenzalacetone, Methylaether: 3-Methoxybenzaldehyd, Aceton, NaOH (69).

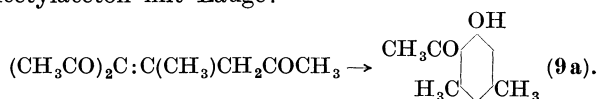
4-Oxybenzalacetone, Methylaether: analog (69).

Aethyl(2-oxystyryl)ketone: Salicylaldehyd, Methylaethylketon, NaOH.

Analog *Homologe* (79).

Tetramethyl-2-(4-oxycinnamoyl)cyclopentan, Methylaether: Anisaldehyd, Tetramethyl-2-acetylcyclopentan, NaOH (86).

Durch Enolisation und innere Kondensation entsteht *3.5-Dimethyl-2-acetylphenol* aus Acetylacetone mit Lauge:



Weitere Synthesen.

p-Oxyacetophenone, Methylaether: p-Methoxybenzonnitril, CH_3Li . Oder Anisyl-Cu, Acetylchlorid.

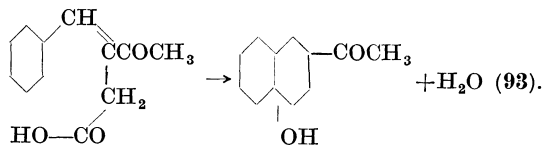
Anisol, Chloressigsäure 170°. *Trichlorderivat*: Phenol, Trichloracetonitril, AlCl_3 (4).

o-Acetonylphenol, Nitroderivat: Na-Nitromalonaldehyd, Acetonylacetone, NaOH (10).

p-Oxybutyrophenone: Anisol, Buttersäure, Chloressigsäureanhydrid (28).

eso-Aceto-as-m-xylenol: as-m-Xylidin, NaNO_2 , Essigsäure (45).

3-Acetyl- α -naphthol: β -Benzallävulinsäure destillieren:

*Oxyhydrindone.*

Nach dem FRIESSchen Verschiebungsverfahren.

5-Oxyhydrindon-1: α -Brompropionsäurephenylester, AlCl_3 (66).

7-Oxyhydrindon-1: ebenso (67).

7-Oxy-4-methylhydrindon-1: α -Brompropionsäure-p-tolyester, AlCl_3 (74).

7-Oxy-3.4-dimethylhydrindon-1: α -Brombuttersäure-p-tolyester, AlCl_3 (75).

7-Oxy-3.3-dimethylhydrindon-1: β - β -Dimethylacrylsäurephenylester, AlCl_3 (76).

7-Oxy-2.5-dimethylhydrindon-1: α -Bromisobuttersäure-m-kresolester, AlCl_3 (77).

7-Oxy-2.4-dimethylhydrindon-1: α -Bromisobuttersäure-p-tolyester, AlCl_3 (78).

7-Oxy-3.4-dimethyl-2-aethylhydrindon: α -Bromdiaethyllessigsäure- oder α -Aethylcrotonsäure-p-kresylester, AlCl_3 (81).

Weitere Synthesen.

5-Oxyhydrindon-1, Methylaether: Methoxyphenylpropionylchlorid, AlCl_3 (66).

7-Oxyhydrindon-1: 3-Oxyhydrozimtsäure dest. oder mit H_2SO_4 (67).

6-Oxy-2-methylhydrindon-1, *Methylaether*: 4-Methoxy- α -methylhydrozimtsäurechlorid, AlCl_3 (73).

7-Oxy-4-methylhydrindon-1: *o*-(β -Brompropionyl)-*p*-kresol 160° (74).

Ketonalkohole.

Methode von GRIGNARD.

a) In α -substituierten Nitrilen reagiert die CN-Gruppe oft wie Halogen und wird gegen das Radikal der Organomagnesiumverbindung ausgetauscht.¹

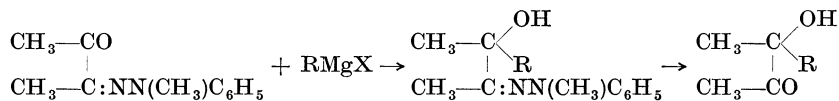
Benzoylcarbinol: *Aethylaether*, Aethoxyacetonitril, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (5).

b) Verfahren von BÉIS.² Man verwendet 4 Mol GRIGNARD-Verbindung.

Phenylacetylcarbinol: Mandelsäureamid, CH_3MgJ , Ä (11).

Phenylpropionylcarbinol: Mandelsäureamid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä . Analog *Homologe* (30).

c) Phenylhydrazone werden durch Magnesyilverbindungen nicht angegriffen.³ Man kann daher, um zu Ketonalkoholen zu gelangen, die CO-Gruppe durch Umsetzen mit Methylphenylhydrazin schützen. Nach der Reaktion wird durch Kochen mit Wasser und Benzaldehyd die CO-Gruppe restituiert:⁴



Methylphenylacetylcarbinol: Diacetylmethylphenylhydrazon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (33).

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

Benzoylcarbinol: Acetylglykolsäurechlorid, Benzol, AlCl_3 (5).

2,4-Dimethylphenacylalkohol, *Phenylaether*: *m*-Xylol, Phenoxyacetylchlorid, AlCl_3 (41).

Mit zinkorganischen Verbindungen.

p-Toluyylcarbinol, *Aethylaether*: Aethoxyacetylchlorid, *p*-TolylZnBr (20).

β -Benzoylisobutylalkohol: Acetylderivat, Acetoxypivalinsäurechlorid, Phenyl-ZnBr (47).

Durch Leiten von Mandelsäure und Fettsäure über erhitzte Metalloxyde.

Phenylacetylcarbinol, Mandelsäure: Essigsäure, Fe_2O_3 470° (11).

Phenylpropionylcarbinol, Mandelsäure: Propionsäure, Fe_2O_3 470° (30).

¹ BÉHAL, SOMMELET: Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 89 (1904). — Bull. Soc. chim. France (4), **1**, 389 (1907). — WREN: Journ. chem. Soc. London **95**, 1592 (1909). — GAUTHIER: Ann. Chim. (8), **16**, 289 (1909). — Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 1100 (1911). — MATHUS: Bull. Soc. chim. Belg. **34**, 285 (1925). — GEURDEN: Bull. Acad. Roy. Belg. (5), **11**, 701 (1925). — ASAHINA, TERASAKA: Journ. pharmac. Soc. Japan **494**, 19 (1923). — PAUL: Bull. Soc. chim. France (4), **45**, 152 (1929). — SMITH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 427 (1931). — VELGHE: Bull. Acad. Roy. Belg. (5), **11**, 301 (1925).

² BÉIS: Compt. rend. Acad. Sciences **137**, 575 (1903). — TIFFENEAU, LÉVY: Bull. Soc. chim. France (4), **37**, 1247 (1925). — ROGER: Helv. chim. Acta **12**, 1060 (1929). — MCKENZIE, MARTIN, RULE: Journ. chem. Soc. London **105**, 1583 (1914).

³ BUSCH, RINCK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 1762 (1905).

⁴ DIELS, JOHLIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 403 (1911).

Durch Ringsprengung.

γ-Oxybutyrophenon: 1-Benzoylcyclopropancarbonsäure-I mit kochendem Wasser (31).

Kondensation von Aldehyden und Ketonen:

β-Oxybutyrophenon: Acetophenon, Acetaldehyd, KOH. *γ.γ.γ-Trichlorderivat*: Acetophenon, Chloral, Essigsäure (29).

α-Oxybenzylacetone, *2-Nitroderivat*: o-Nitrobenzaldehyd, Aceton, Na₃PO₄ (32).¹

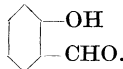
Propylphenacylcarbinol, *α.α.β-Trichlorderivat*: Acetophenon, Butyrchloral, Essigsäure (59).

Weitere Synthesen.

β-Oxy-α-benzoyl-α-propylen, *Aethylaether*: Benzoylacetone, Orthoameisensäure-ester, FeCl₃ (72).

*β-Oxy-α-benzoylacetyle*n, *Phenylaether*: α.β.β-Tribrom-α-phenoxyäthylen, Na, Benzoylchlorid (85).

Beschreibung der Synthesen.

1. *Salicylaldehyd*

25 g Phenol, 80 g NaOH, 80 ccm Wasser schütteln + in 1¹/₂—2 Stn. 60 g CHCl₃, 65—70°. A: 12 g.² *S. a.* p-Oxybenzaldehyd.

4-Chlorderivat: 140 g CaO, 160 g Na₂CO₃, 56 g m-Chlorphenol, 1 l Wasser, 104 g CHCl₃. A: 13 g.³

4-Fluorderivat: 15 g m-Fluorphenol, 36 g NaOH, 120 ccm Wasser, 36 g CHCl₃. A: 3,5 g.⁴

2. *p-Oxybenzaldehyd*.

1. 20 g Phenol, 80 g NaOH, 80 ccm Wasser in 1¹/₂ Stn. 60 g CHCl₃ 69—70°. 1 St. kochen. A: 3 g.^{2, 5}

2. 20 g Phenol, 20 g HCN, 30 g Bzl E.K. + 30 g AlCl₃ 40°, 4 Stn. HCl einl. A: 30%.⁶

3. Phenol, Formaldehyd, p-toluidinsulfosaures Na + K₂Cr₂O₇ oder CuCl₂. Daneben *Salicylaldehyd*.⁷

4. 10 g Methanol zur Hälfte mit HCl sätt. + 5 g 1-Nitroso-2-oxynaphthalin, CuO, zum Sieden, + langs. Phenol 4 Stn. kochen.⁸

Methylaether: 1. 4-MethoxyphenylMgBr, Ä, Orthoameisensäureester —50°. A: 15%.⁶

2. 16 g Chlormethylendibenzoat, 6 g Anisol, Bzl, 16 g AlCl₃ kurz Wb. A: 6 g.¹⁰

3. 30 g Anisol, 30 g HCN, 45 g AlCl₃. 3—4 Stn. HCl einl., zuletzt 40—45°. A: fast quant.⁶ Analog *Aethylaether*. A: fast quant.⁶

¹ Für die Darstellung derartiger Oxyketone ist die Anwendung von *alkalisch wirkenden Salzen* vorteilhafter als die von freiem Alkali. D. R. P. 146 294 (1902). — SACHS, SICHEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1866 (1904). — METTLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2812 (1905). ² GATTERMANN: Praxis, 24. Aufl., 235 (1936).

³ HODGSON, JENKINSON: Journ. chem. Soc. London **1927**, 1740.

⁴ HODGSON, NIXON: Journ. chem. Soc. London **1929**, 1635.

⁵ TIEMANN, HERZFELD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 63 (1877).

⁶ GATTERMANN: Liebigs Ann. **357**, 322, 347 (1907).

⁷ D. R. P. 118 567 (1901).

⁸ F. P. 546 570 (1922).

⁹ TSCHITSCHIBABIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 188 (1904).

¹⁰ WENZEL: Monatsh. Chem. **35**, 969 (1914).

4. 30 g Anisol, 3 Vol. Bzl, 2 Mol $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 0° rühren, 1 St. HCl einl. + allm. $1\frac{1}{2}$ Mol AlCl_3 rühren, 4 Stn. 40—45° langsam HCl einl. A: quant.¹

3. *o*-Oxyacetophenon $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$.

1. 70 g Phenol, 100 g Eg, 100 g ZnCl_2 $1\frac{1}{2}$ Stn. kochen.²

2. 100 g Phenylacetat, 200 g AlCl_3 5 Stn. 120° schütteln. A: 37 g.³ Oder 10 g Phenylacetat, 13 g AlCl_3 165°. A: 70%.⁴

ω-Chlor-2-methyläther: Anisol, 2 Mol Chloracetylchlorid, CS_2 , AlCl_3 0°.⁵

5-Chlorderivat: 6 g p-Chlorphenol, 8 g Acetylchlorid, 8 g FeCl_3 .⁶

4. *p*-Oxyacetophenon $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$.

1. 5 g Phenol, 5 g CS_2 , 6 g Acetylchlorid + allm. 7 g FeCl_3 . A: 1,5 g.⁷

2. Phenol, Acetylchlorid, viel ZnCl_2 1 St. kochen.⁸

3. Phenylacetat, 2 T. AlCl_3 7 Stn. 120°.⁹

Methyläther: 1. 2,93 g p-Methoxybenzonnitril, 56,5 ccm Ä + 0,02 Mol CH_3Li , 53,5 ccm Ä 5 Min. stehen. A: 75%.¹⁰ Oder Anisyl-Cu + Acetylchlorid.¹¹

2. Anisol, Chloressigsäure Rohr 48 Stn. 170—180°. A: 90%.¹²

3. 27 g Anisol, 200 ccm CS_2 , 66 g AlCl_3 0° auf 39 g Acetylchlorid; 1 St. schütt., 10 Min. 30—40°. A: 32 g.

4. Anissäure, Eg über Fe_2O_3 470—480°. A: 32 g.

ω-Chlormethyläther: 1. 15 g Anisol, 22,5 g Chloracetylchlorid, 22,5 g AlCl_3 , CS_2 i. d. K.¹⁵

2. Anisoylchlorid, Ä + Diazomethan, Ä. A: 86%.¹⁶

Trichlorderivat: 26 g AlCl_3 , 20 ccm Chlorbenzol 0° + 9,5 g Phenol, 10 ccm Chlorbenzol + allm. 15 ccm Trichloracetonitril, Glasperlen, 60° HCl einl. 12 Stn. stehen. Mehrere Stunden 50—60°, 1 Woche verschlossen stehen (Druckablassen). A: 95%.¹⁷

5. *Benzoylcarbinol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{OH}$.

15 g Acetylglykolsäurechlorid, 50 g CS_2 , 100 g Bzl + allm. 20 g AlCl_3 . Zuletzt Wb. A: 3 g.¹⁸

Aethyläther: Aethoxyacetonitril, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: ziemlich gut.¹⁹

6. *4*-Oxy-2-methylbenzaldehyd $\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{CHO}$.

1. 20 g m-Kresol, 50 g NaOH, 150 g Wasser, 40 g CaCl_2 4 Stn. kochen.²⁰

2. 10 g m-Kresol, 10 g HCN, 15 g AlCl_3 , 15 g Bzl. HCl einl. A: 50%.²¹ Oder:

¹ ADAMS, MONTGOMERY: Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 1519 (1924).

² PAULY, LOCKEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 30 (1915).

³ FREUDENBERG, ORTHNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 1748 (1922).

⁴ ROSENMUND, SCHNURR: Liebigs Ann. **460**, 88 (1928).

⁵ JÖNLANDER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 417 (1917).

⁶ NENCKI, STÖBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1771 (1897).

⁷ NENCKI, STÖBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1769 (1897).

⁸ EIJKMAN, BERGEMA, HENRAD: Chem. Weekbl. **2**, 59 (1905).

⁹ FRIES, PFAFFENDORF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 215 (1910).

¹⁰ GILMAN, KIRBY: Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 1266 (1933).

¹¹ GILMAN, STRALEY: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **55**, 821 (1936).

¹² UNGER: Liebigs Ann. **504**, 267 (1933). ¹³ STRAUS: Liebigs Ann. **374**, 139 (1910).

¹⁴ MAILHE: Bull. Soc. chim. France (4), **15**, 326 (1914).

¹⁵ KUNCKELL, JOHANNSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1715 (1897). — TUTIN: Journ. chem. Soc. London **97**, 2503 (1910).

¹⁶ CLIBBENS, NIERENSTEIN: Journ. chem. Soc. London **107**, 1493 (1915).

¹⁷ HOUBEN, FISCHER: Journ. prakt. Chem. (2), **123**, 266 (1929).

¹⁸ ANSCHÜTZ, FÖRSTER: Liebigs Ann. **368**, 89 (1909).

¹⁹ BÉHAL, SOMMELET: Bull. Soc. chim. France (4), **1**, 389 (1907).

²⁰ TIEMANN, SCHOTTEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 770 (1878).

²¹ GATTERMANN: Liebigs Ann. **357**, 322 (1907).

20 g m-Kresol, 70 ccm Bzl, 50 g $\text{Zn}(\text{CN})_2$ rühren, $\frac{1}{2}$ St. raschen HCl-Strom einl., Gasstrom vermind., in $2\frac{1}{2}$ Stn. + 25 g AlCl_3 bis 40° , 12 Stn. stehen, + 200 ccm 10proz. H_2SO_4 kochen. A: 7,5 g.¹

3. m-Kresol, Formaldehyd, ar. Hydroxylaminverbindung. Spalten.²

7. *4-Oxy-m-toluylaldehyd* $\text{HO}C_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{CHO}$.

1. 10 g o-Kresol, 10 g HCN, 15 g Bzl E. K. + 15 g AlCl_3 . 40° HCl einl. Mit verd. HCl kochen. A: 40%.³ Analog *6-Oxy-m-toluylaldehyd*.³

2. o-Kresol, Formaldehyd + ar. Hydroxylaminverbindung. Spalten.² Analog *6-Oxy-m-toluylaldehyd*.²

3. 20 g o-Kresol, 50 g NaOH, 150 ccm Wasser kochen, + 40 g CHCl_3 4 Stn. kochen.⁴ Analog *2-Oxy-m-toluyl-*, *6-Oxy-o-toluyl-*, *6-Oxy-m-toluyl-*, *2-Oxy-p-toluylaldehyd*.⁴

8. *o-Propionylphenol* $\text{HO}C_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}_3$.

Methylaether: 28 g Methylaethersalicylsäurechlorid, 200 ccm Ä + 10 g $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 1 St. stehen. A: 23 g.⁵

4-Chlorderivat: 10 g 4-Chlorphenolpropionat, 15 g AlCl_3 $1\frac{1}{2}$ Stn. 130 — 140° . A: fast quant.⁶

9. *p-Propionylphenol* $\text{HO}C_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}_3$.

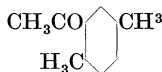
1. Phenol, etw. üb. Propionylchlorid 24 Stn. stehen. M. alk. KOH vers.⁷

2. 10 g Propionsäure, 15 g Phenol, 20 g ZnCl_2 aufkochen, dann stehen.⁸

Methylaether: 1. 60 g Anisol, 80 g Propionylchlorid, 200 g Petrolaether — 5° + 80 g AlCl_3 5 Stn. schütt. A: 55 g.⁹

2. Anissäure, Propionsäure über Fe_2O_3 470 — 480° .¹⁰

9a. *3.5-Dimethyl-2-acetylphenol*



40 g Acetylaceton, 40 ccm 2 n-NaOH, 200 ccm Wasser 24 Stn. kochen.¹¹

10. *o-Acetonylphenol* $\text{HO}C_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COCH}_3$.

Nitroderivat: Na-Nitromalondialdehyd, 250 ccm Wasser + 6,8 g Acetonylaceton, 0,24 g NaOH 2 T stehen. A: 17%.¹²

11. *Phenylacetylcarbinol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOCH}_3$.

1. Mandelsäure, Eg über Fe_2O_3 470 — 480° .¹⁰

2. 20 g Mandelsäureamid in 25 Min. auf 18,8 Mg, CH_3J , Ä 0° . $8\frac{1}{2}$ Stn. kochen. A: 3,5 g.¹³

12. β -*Oxyhydrozimtaldehyd* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCH}_2\text{CHO}$.

2-Nitroderivat, Verbindung mit Acetaldehyd: o-Nitrobenzaldehyd + etwas über 2 Mol Acetaldehyd + etwas Methanol 0° + 2proz. NaOH bis alkal. Reakt. 5 Min. bestehen bleibt.¹⁴

¹ LOVE: Journ. Roy. techn. Coll. **3**, 385 (1935). ² D. R. P. 105798 (1898).

³ Siehe Note 21 auf S. 975.

⁴ Siehe Note 20 auf S. 975.

⁵ E. FISCHER, SLIMMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 2586 (1903).

⁶ WITTIG: Liebigs Ann. **446**, 182 (1926).

⁷ PERKIN: Journ. chem. Soc. London **55**, 546 (1889).

⁸ GOLDZWEIG, KAISER: Journ. prakt. Chem. (2), **43**, 86 (1891).

⁹ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2262 (1902).

¹⁰ MAILHE: Bull. Soc. chim. France (4), **15**, 326 (1914).

¹¹ HEIKEL: Ann. Acad. Sci. Fennicae **8 B**, 33 (1935).

¹² HALE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1600 (1912).

¹³ WREN: Journ. chem. Soc. London **95**, 1592 (1909).

¹⁴ MÖHLAU, ADAM: Ztschr. Farb. **5**, 377 (1906).

13. 4-Acetyl-m-kresol $\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$.

1. 5 g m-Kresol, 5 g CS_2 , 6 g Acetylchlorid + allm. 7 g FeCl_3 .¹
2. 9 g m-Kresol, 7 g Acetylchlorid, 3 g ZnCl_2 mehrere Wochen stehen.²

14. 6-Acetyl-o-kresol $\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$.

6-Chlorderivat: 60 g Chloressigsäure-o-tolylester 0° + 120 g AlCl_3 . Langsam auf 140° , bis klar in Alkali lösl. A: 12 g.³

15. 4-Oxy-3-äthylbenzaldehyd $\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHO}$.

4 g o-Äthylphenol, 5 ccm HCN , 8 g AlCl_3 , 30 g Bzl. 2—3 Stn. HCl einl. A: 65%.⁴

16. 5-Äthylsalicylaldehyd $\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHO}$.

p-Äthylphenol, KOH , CHCl_3 .⁵

17. 2-Acetyl-p-kresol $\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$.

1. 30 g Methyl-p-tolyäther, 200 ccm Petroläther + allm. 35 g Acetylchlorid, + 25 g AlCl_3 30 Stn. Wb. A: 16 g.⁶
2. 100 g p-Tolylacetat, 200 g AlCl_3 3 Stn. 120° . A: 50 g.^{7, 8} Oder 5 g p-Tolylacetat, 5,5 g AlCl_3 10 Min. 120° . A: 4,5 g.⁹ Analog o-Propionyl-, Butyryl-, Isovalerionyl-, Caproyl-p-kresol.⁹

18. 4-Acetyl-o-kresol $\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$.

5 g o-Kresol, 6 g Acetylchlorid, 5 g CS_2 + allm. 7 g FeCl_3 .¹⁰
Methyläther: 24,4 g o-Kresolmethyläther, 15,6 g Acetylchlorid, 150 g Bzl kühlen + 52 g SnCl_4 12 Stn. stehen. A: 84%.¹¹

19. 6-Acetyl-m-kresol $\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$.

9 g m-Kresol, 7 g Acetylchlorid, 3 g ZnCl_2 6 Stn. 140 — 160° .¹²
6-Chlorderivat: 50 g Chloressigsäure-m-tolylester, 100 g AlCl_3 5 Stn. 150° . A: 50%.¹³

20. p-Toluyldcarbinol $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{OH}$.

Äthyläther: Äthoxyacetylchlorid, p-Tolyl ZnBr . A: gut.¹⁴

Phenyläther: Phenoxyacetylchlorid, Toluol, AlCl_3 , 15° . Evakuieren.¹⁵

21. 4-Oxy-2,3-dimethylbenzaldehyd $\text{HOC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$.

5 g vic. o-Xylenol, 10 ccm HCN , 15 g AlCl_3 , 50 g Bzl. Zuletzt 40° , + HCl . A: 60%.⁴
Analog 4-Oxy-3,5-dimethylbenzaldehyd.⁴

22. 6-Oxy-2,3-dimethylbenzaldehyd $\text{HOC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$.

20 g 3,4-Dimethylphenol, 44 g NaOH , 130 ccm Wasser 60° + allm. 35 g CHCl_3 , 3 Stn. kochen.¹⁶ Analog 6-Oxy-3,4-dimethylbenzaldehyd.¹⁶

¹ Siehe Note 7 auf S. 975. ² ELJKMAN: Chem. Weekbl. 1, 453 (1904).

³ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 49, 813 (1916).

⁴ GATTERMANN: Liebigs Ann. 357, 323 (1907).

⁵ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 3764 (1906).

⁶ HILL, GRAF: Journ. Amer. chem. Soc. 37, 1843 (1915).

⁷ AUWERS, ANSCHÜTZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 1533 (1921).

⁸ Aus 5 g Kresolacetat, 5,5 g AlCl_3 10 Min. 120° . A: 4,5 g. FINK: Diss. Marburg (1928). ⁹ ROSENMUND, SCHNURR: Liebigs Ann. 460, 83 (1928).

¹⁰ NENCKI, STOEBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 30, 1770 (1897).

¹¹ STADNIKOW, BARYSCHEWA: Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1997 (1928).

¹² ELJKMAN: Chem. Weekbl. 1, 453 (1904).

¹³ FRIES, FINCK: Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 4277 (1908).

¹⁴ BLAISE, PIQUARD: Compt. rend. Acad. Sciences 152, 269 (1911).

¹⁵ STOERMER, ATENSTÄDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 35, 3564 (1902).

¹⁶ CLAYTON: Journ. chem. Soc. London 97, 1404 (1910).

23. 4-Oxy-2,6-dimethylbenzaldehyd $\text{HOC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$.

1. 20 g 3,5-Dimethylphenol, 50 g NaOH, 50 ccm Wasser 60—70° + allm. 40 g CHCl_3 . 3 Stn. kochen.¹

2. 20 g sym. m-Xylenol, 20 ccm HCN, 30 g AlCl_3 , 70 g Bzl kühlen, dann 4 Stn. 35° HCl einl. A: fast quant.^{2, 3}

4-Methylaether: 8 g Methyl-3,5-dimethylphenylaether, 10 ccm HCN, 5 g ZnCl_2 , 30 ccm $\text{Ä} \frac{1}{2}$ St. HCl einl. A: fast quant.⁴

24. 6-Oxy-2,4-dimethylbenzaldehyd $\text{HOC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$.

1. 100 g 3,5-Dimethylphenol, HCN, AlCl_3 , Bzl. HCl einl., gut schütteln.^{3, 5} Mit $\text{Zn}(\text{CN})_2$. A: 80%.⁶

2. 20 g 3,5-Dimethylphenol, 150 g NaOH, 50 ccm Wasser 60—70° + allm. 40 g CHCl_3 . Mehrere Stunden kochen. A: gering.¹

3. 20 g as. o-Xylenol, 40 g NaOH, 1 l Wasser 60° + in 2 Stn. 40 g CHCl_3 . $\frac{4}{2}$ Stn. Wb.⁷

4. 10 g as. o-Xylenol, 20 g HCN, 20 g AlCl_3 , 60 g Bzl 0°. HCl einl. 6 Stn., zuletzt bei 30°. ²

25. 6-Oxy-2,5-dimethylbenzaldehyd $\text{HOC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$.

1. p-Xylenol, NaOH, Wasser, CHCl_3 . A: gering.⁸

2. p-Xylenol, HCN, Bzl, AlCl_3 . HCl einl. A: gering.⁸

26. 4-Oxy-2,5-dimethylbenzaldehyd $\text{HOC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$.

1. p-Xylenol, NaOH, Wasser, CHCl_3 .⁹

2. 5 g p-Xylenol, 5 g HCN, 10 g AlCl_3 , 20 g Bzl 0°. HCl einl., in 1 St. 40°, 1 St. 40°. A: über 80%.^{2, 10}

27. 2-Oxy-3,5-dimethylbenzaldehyd $\text{HOC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$.

as. m-Xylenol, wäss. NaOH, CHCl_3 . A: gering.⁸

5'-Chlorderivat: 5 g 3-Methylsalicylaldehyd, 6 g Formalin, 25 ccm konz. HCl 10 Min. schütteln, kochen, mehrere Stunden stehen.⁹

28. p-Oxybutyrophenon $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Butyrylchlorid, Phenol kochen.¹¹

Methylaether: 1. Anissäure, Buttersäure über Fe_2O_3 470—480°. ¹²

2. 115 g Butyrylchlorid, 300 g Petrolaether, 100 g AlCl_3 , 115 g Anisol. A: 46,5 g. Analog Homologe.¹³

3. Buttersäure, Chloressigsäureanhydrid, Anisol Rohr 48 Stn. 170—180°. A: 87%.¹⁴

29. β -Oxybutyrophenon $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CHOHCH}_3$.

20 g Acetophenon, 9,5 g Acetaldehyd, 100 ccm Methanol 0° + 2 Tr. 50proz. KOH 1 T stehen. A: 13,8 g.¹⁵

¹ AUWERS, BORSCHÉ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 48, 1713 (1915).

² Siehe Note 4 auf S. 977.

³ LINDEMANN: Liebigs Ann. 431, 276, 292 (1923).

⁴ GATTERMANN: Liebigs Ann. 357, 362 (1907).

⁵ AUWERS, SAURWEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 2379 (1922).

⁶ ADAMS, MONTGOMERY: Journ. Amer. chem. Soc. 46, 1519 (1924).

⁷ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 32, 3598 (1899).

⁸ ANSELMINO: Ber. Dtsch. chem. Ges. 35, 4108 (1902).

⁹ STÖRMER, BEHN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 2458 (1901).

¹⁰ STECKHAN: Diss. Heidelberg 16 (1900).

¹¹ PERKIN: Journ. chem. Soc. London 55, 548 (1889).

¹² MAILHE: Bull. Soc. chim. France (4), 15, 326 (1914).

¹³ SKRAUP, NIETEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1300 (1924).

¹⁴ UNGER: Liebigs Ann. 504, 267 (1933).

¹⁵ STAUDINGER, KON: Liebigs Ann. 384, 124 (1911).

γ.γ.γ-Trichlorderivat: 19,2 g Acetophenon, 24 g Chloral, 24 g Eg 20 Stn. kochen.
A: sehr gut.¹

30. Phenylpropionylcarbinol $C_6H_5CHOHCOCH_2CH_3$.

1. Mandelsäure, Propionsäure über Fe_2O_3 470—480°.²
2. Phenylglykolsäureamid allm. auf 4 Mol C_2H_5MgBr , Ä 1 St. Wb, 12 Stn. stehen.
A: 40%. *Analog Homologe*.³

31. γ-Oxybutyrophenon $C_6H_5COCH_2CH_2CH_2OH$.

1-Benzoylcyclopropan-carbonsäure-1 + Wasser 4 T kochen.⁴

32. α-Oxybenzyl-aceton $C_6H_5CHOHCH_2COCH_3$.

2-Nitroderivat: 25 g o-Nitrobenzaldehyd, 125 g Aceton, 50 ccm Wasser + 4 g Na_3PO_4 rühren.⁵

33. Methylphenylacetylcarbinol $C_6H_5C(CH_3)OHCOCH_3$.

30 g Diacetylmethylphenylhydrazon, 75 ccm Ä + 15 g Mg, 99 g C_6H_5Br , 300 ccm Ä schütteln. 25 g Hydrazon + 100 ccm Wasser, 10 g Benzaldehyd 2 Stn. kochen.
A: 73%.⁶

34. p-Isobutyrylphenol $HOC_6H_4COCH(CH_3)_2$.

Aethylaether: 50 g Phenetol allm. auf 60 g Isobutyrylchlorid, 200 g CS_2 , 50 g $AlCl_3$ 0°. 3 Stn. schütteln.⁷

35. β-Oxy-α-methyl-β-phenylpropionaldehyd $C_6H_5CHOHCH(CH_3)CHO$.

128 g Benzaldehyd, 70 g Propionaldehyd, 1 Vol. konz. K_2CO_3 5 Stn. bei Luftabschluß schütteln, kühlen.⁸

2-Nitroderivat: 5 g o-Nitrobenzaldehyd, 5 g Propionaldehyd + üb. verd. Na_2SO_3 3 T 20° oder Barytwasser 0°.⁹

36. 4-Propionyl-m-kresol $HOC_6H_3(CH_3)COCH_2CH_3$.

Methylaether: 70 g Methyl-m-kresylaether auf 55 g Propionylchlorid, 120 g Petrolaether, 100 g $AlCl_3$ tropfen, E.K., dann kurz 30—40°. A: 75 g.⁷

37. 2-Propionyl-m-kresol $HOC_6H_3(CH_3)COCH_2CH_3$.

35 g Propionsäure-m-kresylester, 45 g $AlCl_3$ 1½ Stn. 100°. A: 30 g.¹⁰ Daneben *4-Propionyl-m-kresol*. A: 4 g.¹⁰

38. 2-Propionyl-p-kresol $HOC_6H_3(CH_3)COCH_2CH_3$.

103 g Methyl-p-tolylaether, 80 g Propionylchlorid, 350 ccm CS_2 , 100 g $AlCl_3$ 5 Stn. Wb.¹¹

β-Bromderivat: 10 g β-Brompropionsäure-p-kresolester, 20 g $AlCl_3$ Wb., dann 120°. A: 80%.¹²

¹ WISLICENUS, SATTLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 910 (1893).

² Siehe Note 12 auf S. 978.

³ TIFFENEAU, LÉVY: Bull. Soc. chim. France (4), **37**, 1249 (1925).

⁴ MARSHALL, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **59**, 887 (1891).

⁵ D. R. P. 146294 (1903). — HELLER, SOURLIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2696 (1908).

⁶ DIELS, JOHLIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 407 (1911).

⁷ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3993, 4001 (1904).

⁸ HACKHOFER: Monatsh. Chem. **22**, 95 (1901).

⁹ HELLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1917 (1910).

¹⁰ Siehe Note 13 auf S. 978.

¹¹ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 3318 (1914).

¹² KROLLPFEIFFER, SCHULTZE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 601 (1924).

39. 4-Propionyl-o-kresol $\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{COCH}_2\text{CH}_3$.

Methylaether: 70 g Methyl-o-kresylaether E.K. allm. auf 60 g Propionylchlorid, 200 g Petrolaether, 100 g AlCl_3 .¹

40. 3.5-Dimethyl-2-acetylphenol $\text{HOC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{COCH}_3$.

1. 5-Methoxy-1.3-dimethylbenzol, Acetylchlorid + 2 Mol AlCl_3 , CS_2 mehrere Stunden Wb. A: 70%.^{2,3}

2. 5-Acetoxy-1.3-dimethylbenzol, 2 Mol AlCl_3 0°. 2 Stn. Wb.^{2,3}

Methylaether: 25 g 5-Methoxy-1.3-dimethylbenzol, 14,4 g Acetylchlorid, 1 Mol AlCl_3 , 3 Vol. CS_2 E.K. schütteln, 2 T 20°. A: 90%.³

41. 2.4-Dimethylphenacylalkohol $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_2\text{OH}$.

Phenylaether: m-Xylol, Phenoxyacetylchlorid, AlCl_3 .⁴

41 a. p-Kresylhexylketon.

7 g p-Kresyloenanthsäureester, 6 g AlCl_3 , 10 Min. 120°. A: 6 g.⁵

42. 4-Aceto-p-xylenol.

10 g p-Xylenylacetat, 9 g AlCl_3 5 Stn. 80—90°. A: 6,5 g.⁶

42 a. p-Kresylheptylketon.

5 g p-Kresolcaprylat, 4 g AlCl_3 , 20 Min. 100°. A: quant.⁵

43. 2-Aceto-4-aethylphenol $\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{COCH}_3)$.

p-Aethylphenolacetat, AlCl_3 6¹/₂ Stn. 130—140°. A: 70%.⁷

44. 6-Aceto-as-m-xylenol $\text{HOC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{COCH}_3$.

ω-Chlorderivat: Chloressigsäure(2.4-dimethylphenyl)ester, 3 T. AlCl_3 5 Stn. 150°. A: gut.⁸

45. *eso*-Aceto-as-m-xylenol $\text{HOC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{COCH}_3$.

as-m-Xylidin, wenig Eg + NaNO_2 .⁹

46. 6-Oxy-2.3.5-trimethylbenzaldehyd $\text{HOC}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3\text{CHO}$.

10 g Pseudocumenol, 10 g NaOH , 500 ccm Wasser + allm. 10 g CHCl_3 . 4 Stn. Wb. A: 5%.¹⁰

47. β -Benzoylisobutylalkohol $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Acetylderivat: Acetoxypivalinsäurechlorid, PhenylZnBr, Toluol.¹¹

48. p-Valerylphenol $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}[\text{CH}_2]_3\text{CH}_3$.

Methylaether: Valerylchlorid, Anisol, CS_2 , AlCl_3 .¹²

48 a. o-Isovalerylphenol $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

80 g Isovaleriansäurephenylester, 120 g AlCl_3 4 Stn. 130—140°, daneben p-Isovalerylphenol.¹³

¹ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3991 (1904).

² AUWERS, BORSCHÉ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 1707 (1915).

³ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 92 (1915).

⁴ STOERMER, ATENSTÄDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 3564 (1902).

⁵ ROSENMUND, SCHNURR: Liebigs Ann. **460**, 83 (1928).

⁶ AUWERS, MAUSS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1502 (1928).

⁷ AUWERS, MAUSS: Liebigs Ann. **460**, 261 (1928).

⁸ FRIES, FINCK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 4277 (1908).

⁹ HODGKINSON, LIMPACH: Journ. chem. Soc. London **63**, 104 (1893).

¹⁰ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 2976 (1884).

¹¹ BLAISE, HERMAN: Ann. Chim. (8), **23**, 524 (1911).

¹² LAYRAND: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 234 (1906).

¹³ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 419 (1928).

49. *p-Isovalerylphenol* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
Aethylaether: Isovalerylchlorid, Phenetol, CS_2 , AlCl_3 .¹
50. *2-Butyryl-p-kresol* $\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
 10 g Buttersäure-p-kresolester, 15 g AlCl_3 3 Stn. 120—130°.²
α-Chlorderivat: 100 g *α*-Brombutyrylbromid, 53 g Methyl-p-tolylaether, 500 g CS_2 , 57 g AlCl_3 6 Stn. kochen. A: 80%.³
51. *2-Isobutyryl-5-methylphenol* $\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$.
 35 g Isobuttersäure-m-kresylester, 40 g AlCl_3 3 Stn. 100°. A: 23 g.²
52. *2-Isobutyryl-p-kresol* $\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$.
α-Bromderivat: 27 g Methyl-p-tolylaether, 50 g *α*-Bromisobutyrylbromid, 300 ccm CS_2 + in $\frac{3}{4}$ Stn. 30 g AlCl_3 . 15 Stn. Wb. A: 80%.⁴
53. *o-Diaethylaceto-p-kresol* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOCH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.
α-Bromderivat: 23,7 g p-Kresolmethylaether, 50 g Bromdiaethylacetyl bromid, 200 ccm CS_2 + in $\frac{1}{2}$ St. 28,5 g AlCl_3 . 6 Stn. Wb. A: fast quant.²
54. *6-Oxy-3-tert.-butylbenzaldehyd* $(\text{CH}_3)_3\text{CC}_6\text{H}_3\text{OHCHO}$.
 45 g p-tert. Butylphenol, 45 g NaOH, 500 ccm Wasser, 55 g CHCl_3 2 Stn. Wb.⁵
55. *2-Isovaleryl-p-kresol* $\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
 26 g Isovalerylchlorid, 26,5 g p-Kresolmethylaether, CS_2 + 2mal 29 g AlCl_3 . 3 Stn. kochen, CS_2 abdest., 1 St. Wb.⁶
56. *p-Thymotinaldehyd* $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{OHCHO}$.
 1. 50 g Thymol, 130 g CHCl_3 , 160 g NaOH, 31 Wasser mehrere Stunden kochen; 7 mit wäss. A A: 11%, daneben *o-Thymotinaldehyd* A: 17%.⁸
 2. Thymol, Formalin + ar. Hydroxylaminsulfosäure.⁹
 3. 10 g Thymol, 10 g HCN, 15 g Bzl E.K. + 15 g AlCl_3 40°, 4 Stn. HCl einl. Mit verd. HCl kochen.¹⁰ Mit $\text{Zn}(\text{CN})_2$ A: quant.¹¹
57. *p-Carvacrotinaldehyd* $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{OHCHO}$.
 1. 20 g Carvacrol, 60 g NaOH, 100 ccm Wasser 50—60° + allm. 16 g CHCl_3 . $\frac{1}{2}$ St. kochen. Daneben *o-Carvacrotinaldehyd*.¹²
 2. 6 g Carvacrol, 12 g Bzl, 6 ccm HCN, 5 g AlCl_3 35°. 3 Stn. HCl einl. A: 30%.¹³
58. *4-Oxy-2,6-diaethylbenzaldehyd* $\text{HOC}_6\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHO}$.
 3,5-Diaethylphenol, HCN, AlCl_3 . A: sehr gut.¹⁴

¹ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 3891 (1903).

² AUWERS: Liebigs Ann. **439**, 132 (1924).

³ AUWERS, MÜLLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 1164 (1917).

⁴ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 2341 (1914).

⁵ DAINS, ROTHROCK: Amer. chem. Journ. **16**, 635 (1894).

⁶ AUWERS, LÄMMERHIRT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 438 (1920).

⁷ KOBEK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**, 2097 (1883).

⁸ SEN, RAY: Journ. Indian chem. Soc. **9**, 173 (1932).

⁹ D. R. P. 105798 (1898).

¹⁰ GATTERMANN, BERCHELMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 1767 (1898).

¹¹ ADAMS, MONTGOMERY: Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 1519 (1924).

¹² LUSTIG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 14 (1886).

¹³ GATTERMANN: Liebigs Ann. **357**, 329 (1907).

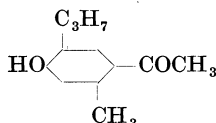
¹⁴ JANNASCH, RATHJEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2393 (1899).

59. *Propylphenacylcarbinol* $C_6H_5COCH_2CHOHCH_2CH_2CH_3$.

$\alpha.\alpha.\beta$ -Trichlorderivat: 20 g Acetophenon, 29,2 g Butyrylchlorid, 120 g Eg 20 Stn. kochen. A: 5 g.¹

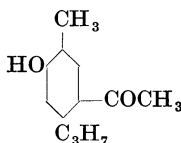
60. *Methyl[- β -(4-oxyphenyl)butyl]keton* $HOC_6H_4CH(C_2H_5)CH_2COCH_3$.

Methyläther: 60 g p-Methoxybenzalacetone, C_2H_5MgBr , Ä. A: 43 g.²

61. *Thymylmethylketon*

1. 5 g Thymol, 3 g Acetylchlorid, 25 g Nitrobenzol + in 1 St. 15 g $AlCl_3$, 12 Stn. stehen.³ A: fast quant.⁴ Oder 3 g Thymolacetat, 15 g Nitrobenzol, 2,5 g $AlCl_3$, 24 Stn. 20°. A: 2,6 g.⁵

2. Thymol, Acetylchlorid, $ZnCl_2$.⁶

62. *Carvacrylmethylketon*

50 g Carvacrol, 250 g Nitrobenzol + etwas üb. Acetylchlorid + allm. 150 g $AlCl_3$, 50°. 12 Stn. stehen. A: 90%.^{7, 8}

63. *4-Myristylphenol* $HOC_6H_4CO[CH_2]_{12}CH_3$.

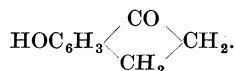
Äthyläther: 52 g Myristylchlorid, 100 g Phenetol, 72 g $AlCl_3$, 2 T 60—70°. A: 29 g.⁹ Analog *4-Palmitoylphenol*.¹⁰

64. *o-Cumaraldehyd* $HOC_6H_4CH:CHCHO$.

Methyläther: 10 g Salicylaldehydmethyläther, 15 g Acetaldehyd, 900 ccm Wasser, 10 g 10proz. NaOH 14 T 30—35° schütteln. A: 20%.¹¹ Analog *m-Cumaraldehydmethyläther*: A: 12%.¹²

65. *p-Cumaraldehyd* $HOC_6H_4CH:CHCHO$.

Methyläther: 100 g Anisaldehyd, 200 ccm Methanol, 100 g 50proz. wäss. Acetaldehyd 5—10° + allm. 100 g 5proz. NaOH. 5 Stn. stehen. A: 23 g.^{13, 14}

66. *5-Oxyhydrindon-1*

¹ KÖNIGS, WAGSTAFFE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 559 (1893).

² KOHLER: Amer. chem. Journ. **38**, 542 (1907).

³ ROSENMOND, SCHULZ: Arch. Pharmaz. **265**, 309 (1927).

⁴ D. R. P. 95901 (1897).

⁵ ROSENMOND, SCHNURR: Liebigs Ann. **460**, 79 (1928).

⁶ EIJKMAN: Chem. Weekbl. **1**, 453 (1904).

⁷ ROSENMOND, WHA: Arch. Pharmaz. **266**, 407 (1928).

⁸ Siehe auch JOHN, BEETZ: Journ. prakt. Chem. (2), **143**, 254 (1935).

⁹ JOHNSON, KOHMANN: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 1266 (1914).

¹⁰ KRAFFT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 2270 (1888).

¹¹ BERTRAM, KÜRSTEN: Journ. prakt. Chem. (2), **51**, 322 (1895).

¹² PFEIFFER: Liebigs Ann. **412**, 322 (1916).

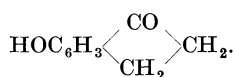
¹³ SCHOLTZ, WIEDEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 853 (1903).

¹⁴ VORLÄNDER, GIESELER: Journ. prakt. Chem. (2), **121**, 238 (1929).

5 g α -Brompropionsäurephenylester, 10 g AlCl_3 5 Stn. 140—150°.¹

Methylaether: 15 g Methoxyphenylpropionylchlorid, 30 ccm Petrolaether (70 bis 80°), 15 g AlCl_3 kurz Wb.²

67. 7-Oxyhydrindon-1



1. 5 g α -Brompropionsäurephenylester, 10 g AlCl_3 5 Stn. 140—150°.¹

2. 3-Oxyhydrozimtsäure dest., oder kurz mit H_2SO_4 140°. A: 3%.³

68. Salicylalaceton $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHCOCH}_3$.

50 g Salicylaldehyd, 140 g 10proz. NaOH + allm. abwechselnd 50 g Aceton, 200 ccm 10proz. NaOH . Mit Wasser auf 2 l auffüllen, 3 T stehen.⁴

69. 3-Oxybenzalaceton $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHCOCH}_3$.

Methylaether: 100 g 3-Methoxybenzaldehyd, 150 g Aceton + 50 ccm 20proz. NaOH 3 T stehen. A: 70%.⁵ Analog 4-Oxybenzalacetonmethylaether.⁶

70. 2-Oxy-3-allylbenzaldehyd $\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{CHO})\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.

Salicylaldehydallylaether 220—230°, einige Zeit kochen. A: gut.⁷

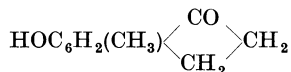
71. 4-Oxy-3-allylbenzaldehyd $\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{CHO})\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$.

4-Allyloxybenzaldehyd 260—270°. A: 66%.⁷

72. β -Oxy- α -benzoyl- α -propylen $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}:\text{COHCH}_3$.

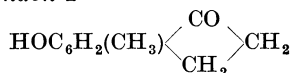
Aethylaether: 65 g Benzoylaceton, 62 g Orthoameisensäureester, 60 g A, 2 g FeCl_3 10 Min. kochen. A: 45 g.⁸

73. 6-Oxy-2-methylhydrindon-1



Methylaether: 10 g 4-Methoxy- α -methylhydrozimtsäurechlorid, 25 g CS_2 , 2,5 g AlCl_3 , kühlen.⁹

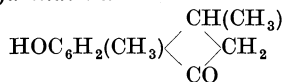
74. 7-Oxy-4-methylhydrindon-1



1. α -Brompropionsäure-p-tolyester, 2 T. AlCl_3 4 Stn. 150°.¹⁰

2. o-(β -Brompropionyl-)p-kresol 160—170°. A: 60%.¹¹

75. 7-Oxy-3,4-dimethylhydrindon-1



5 g α -Brombuttersäure-p-tolyester, 10 g AlCl_3 4 Stn. 130°.¹²

¹ AUWERS, HILLIGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 2412 (1916).

² INGOLD, PIGGOTT: Journ. chem. Soc. London **123**, 1483 (1923).

³ KNAKE, SALKOWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 2106 (1916).

⁴ HARRIES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 3180 (1891).

⁵ BAUER, VOGEL: Journ. prakt. Chem. (2), **88**, 332 (1913).

⁶ BAEYER, VILLIGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 1191 (1902).

⁷ CLAISEN, EISLEB: Liebigs Ann. **401**, 96, 107 (1913).

⁸ CLAISEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3909 (1907).

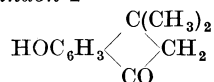
⁹ AUWERS, AUFFENBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 112 (1919).

¹⁰ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 3695 (1911).

¹¹ KROLLPEIFFER, SCHULTZE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 601 (1924).

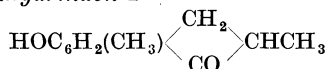
¹² AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 3697 (1911).

76. 7-Oxy-3.3-dimethylhydrindon-1



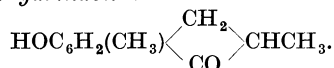
β . β -Dimethylacrylsäurephenylester, AlCl_3 4 Stn. 130—140°. A: ziemlich gut.¹

77. 7-Oxy-2.5-dimethylhydrindon-1



20 g α -Bromisobuttersäure-m-kresolester, 25 g AlCl_3 4 Stn. 130—140°. A: 4,3 g.²

78. 7-Oxy-2.4-dimethylhydrindon-1



10 g α -Bromisobuttersäure-p-tolyester, 20 g AlCl_3 3 Stn. 150°.³

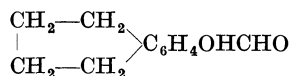
78 a. Crotonyl-p-kresol.

18 g p-Kresolmethylaether, 4 Vol. CS_2 , 15,3 g Crotonylchlorid + 2mal 19,6 g AlCl_3 . Mehrere Stunden Wb. A: 13,5 g.⁴

79. Aethyl(2-oxystyryl)keton $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHCOCH}_2\text{CH}_3$.

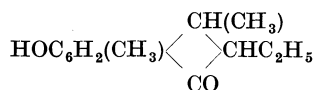
30 g Methylaethylketon, 150 ccm 10proz. NaOH auf 30 g Salicylaldehyd, 84 g 10proz. NaOH , schütteln, auf 1200 ccm mit Wasser verdünnen, 8 T stehen.⁵ Oder 50 g Salicylaldehyd, 500 ccm 10proz. NaOH , 50 ccm A, 10 g Methylaethylketon 24 Stn. stehen. Analog Homologe.⁶

80. 4-Oxy-5.6.7.8-tetrahydronaphthaldehyd-1



5 g ar. Tetrahydro- α -naphthol, 25 g Bzl, 12 g AlCl_3 , 10 ccm HCN . HCl einl., 3 Stn. stehen. A: 2 g.⁶

81. 7-Oxy-3.4-dimethyl-2-aethylhydrindon



1. 10 g α -Bromdiaethylsigsäure-p-kresylester, 20 g AlCl_3 3 Stn. 140—150°.²

2. 10 g α -Aethylcrotonsäure-p-kresylester, 20 g AlCl_3 3 Stn. 130—140°. A: 60%.²

82. Cyclohexyl-o-oxyphenylketon.

36 g Cyclohexancarbonsäurephenylester 72 Stn. 350—370°. A: 20%.⁷

83. 3-Oxyphenylpentanon-2 $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COCH}_3$.

Methylaether: Anisylmethylaethylglykol dest.⁸

¹ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 419 (1928).

² AUWERS: Liebigs Ann. **439**, 132 (1924). ³ Siehe Note 12 auf S. 983.

⁴ AUWERS: Liebigs Ann. **421**, 9, 35 (1920).

⁵ AUWERS, VOSS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4423 (1909).

⁶ MC GOOKIN, SINCLAIR: Journ. chem. Soc. London **127**, 2542 (1925).

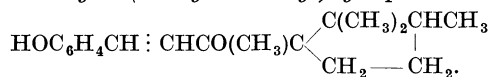
⁷ SKRAUP, BEIFUSS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1072 (1927).

⁸ LÉVY, WEILL: Compt. rend. Acad. Sciences **185**, 135 (1927).

84. *2.3.4-Triaethyl-6-acetophenol* $\text{HOCH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{COCH}_3$.
2.4.6-Triaethylphenolacetat, AlCl_3 , 6 Stn. 130—140°. A: 65%.¹

85. β -Oxy- α -benzoylacetylen $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}:\text{COH}$.
Phenyläther: 20 g α . β . β -Tribrom- α -phenoxyäthylen, 60 ccm Ä, 8 g Na kühlen,
+ allm. 10 g Benzoylchlorid. 1 St. stehen. A: 90%.²

86. *1.1.2.5-Tetramethyl-2-(4-oxy-cinnamoyl)cyclopentan*



Methyläther: 6,8 g Anisaldehyd, 8,4 g 1.1.2.5-Tetramethyl-2-acetylcyclopentan,
1 ccm konz. NaOH + A bis Lösung. 2 Stn. stehen. A: 4 g.³

87. *1-Oxy-2-naphthaldehyd* $\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{CHO}$.
7 g Diphenylformamidin, 5 g α -Naphthol, 6 Stn. 95°. A: 1,4 g.⁴

88. *2-Oxy-1-naphthaldehyd* $\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{CHO}$.
1. 400 g β -Naphthol, 800 g NaOH, 1200 g A, 1650 g Wasser + allm. 395 g CHCl_3
1 St. 65—70°. A: über 86%.⁵
2. β -Naphthol, Formalin, ar. Hydroxylaminsulfosäure.⁶
3. 15 g β -Naphthol, 10 ccm HCN, 30 ccm Ä, 15 g ZnCl_2 . HCl einl. Erwärm. m.
Wasser. A: quant.⁷ Mit $\text{Zn}(\text{CN})_2$. A: 85%.⁸
4. 5 g Isatinchlorid, 5 g β -Naphthol, 100 ccm Bzl. Mit 10proz. NaOH Wb.
A: 6,5 g.⁹
5. 7 g Diphenylformamidin, 5 g β -Naphthol 6 Stn. 130° + 16 ccm 10proz. NaOH.
A: 2,9 g.⁴

89. *4-Oxy-1-naphthaldehyd* $\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{CHO}$.
1. 15 g α -Naphthol, 10 ccm HCN, 15 g ZnCl_2 , 30 g Ä 30—35° 2½ Stn. HCl einl.
A: fast quant.^{10,11} Mit $\text{Zn}(\text{CN})_2$. A: über 72%.⁸ Oder mit Bzl, AlCl_3 .¹⁰
2. 20 g α -Naphthol, 95 g ZnCl_2 , 500 ccm Ä 6 Stn. rühren. Iminochlorid + 1 l
30proz. A 48 Stn. stehen. A: 29 g.¹²
3. α -Naphthol, Formalin, Hydroxylaminobenzolsulfosäure. Zers. m. verd. HCl.¹¹

90. *4-Acetyl- α -naphthol* $\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{COCH}_3$.
86 g Äethyl- α -naphthyläther, 60 g Acetylchlorid, 500 ccm CS_2 (oder Bzl) Wb.
+ allm. 100 g AlCl_3 . 2½ Stn. Wb.¹³
Analog *1-Acetyl- β -naphthol*.¹³

91. *2-Acetyl- α -naphthol* $\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{COCH}_3$.
1. 60 g α -Naphthol, 45 g Acetanhydrid, 30 ccm Eg, 30 g ZnCl_2 ½ St. 140°. A: 55 g.¹³
Oder α -Naphthol, Eg, H_2SO_4 .¹⁴ A: 80%.¹⁵

¹ AUWERS, MAUSS: Liebigs Ann. **460**, 261 (1928).

² SLIMMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 293 (1903).

³ RUPE, KLOPPENBURG: Helv. chim. Acta **2**, 373 (1919).

⁴ SHOESMITH, HALDANE: Journ. chem. Soc. London **125**, 2405 (1924).

⁵ FOSSE: Bull. Soc. chim. France (3), **25**, 373 (1901).

⁶ D. R. P. 105798 (1898). ⁷ MANCHOT: Liebigs Ann. **388**, 112 (1912).

⁸ ADAMS, LEVINE: Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 2376 (1923).

⁹ BREDZIK, FRIEDLÄNDER: Monatsh. Chem. **29**, 381 (1908).

¹⁰ GATTERMANN, HORLACHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 284 (1899).

¹¹ KERKHOFF: Diss. Leiden (1930).

¹² RUHEMANN, LÉVY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 267 (1920).

¹³ WITT, BRAUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 3210, 3231 (1914).

¹⁴ WITT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 321 (1888).

¹⁵ FRIES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 711 (1921).

2. 10 g α -Naphtholacetat, 10 g AlCl_3 4 Stn. 125° . A: 50%.¹ Analog *1-Acetyl- β -naphthol*. A: 40%.¹ Oder α -Naphthol, Eg, ZnCl_2 aufkochen. A: 30%.²

92. *6-Aceto- β -naphthol* $\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{COCH}_3$.

β -Naphthylacetat, Eg, ZnCl_2 150 — 160° . A: 5%.³

93. *3-Acetyl- α -naphthol* $\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{COCH}_3$.

β -Benzallävulinsäure dest.⁴

94. *2-Propionyl- α -naphthol* $\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{COCH}_2\text{CH}_3$.

30 g α -Naphthol, 16 g Propionsäure, 20 g ZnCl_2 auf 160 — 170° , 10 Min. weiter erhitzen. A: gut.^{5, 6} Analog *2-Butyryl- α -naphthol*.⁵ *2-Isobutyryl- α -naphthol*. A: gut.⁶

95. *4-Butyryl- α -naphthol* $\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Methylaether: Methyl- α -naphthylaether, Butyrylchlorid, CS_2 auf AlCl_3 , CS_2 tröpfeln. A: gut.⁷

IV. Verbindungen mit zwei Benzolkernen.

Oxybenzophenone.

Reaktion von FRIEDEL, CRAFTS.

o-Oxybenzophenon: Methoxybenzoylchlorid, Benzol, AlCl_3 (1).

m-Oxybenzophenon, *Methylaether*: 3-Methoxybenzoylchlorid, Benzol, AlCl_3 (2).

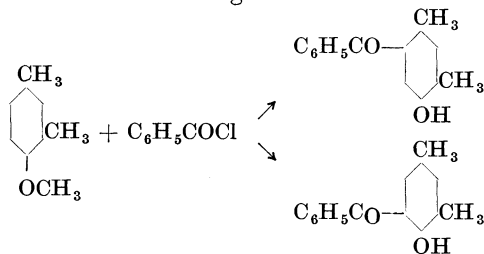
p-Oxybenzophenon: Phenol, AlCl_3 , Benzoylchlorid oder Benzotrichlorid.

Methylaether: Anisal, Benzoylchlorid, AlCl_3 oder Anisoylchlorid, Benzol, AlCl_3 (3).

4-Oxy-3,5-dimethylbenzophenon, *Methylaether*: Methyl(2,6-dimethylphenyl)-aether, Benzoylchlorid, AlCl_3 (11).

6-Oxy-3-tert.-butylbenzophenon, *Methylaether*: Methyl(4-tert.-butylphenyl)-aether, Benzoylchlorid, AlCl_3 (17).

Im allgemeinen gehen die Substituenten bei der Umsetzung der Phenolaether in *o*- und *p*-Stellung. Eine Ausnahme machen die Aether des *as*. *m*-Xylenols und ähnlich gebaute Verbindungen. Neben teilweiser Verseifung unter Bildung von *o*-Oxyketon entsteht die *m*-Verbindung:⁸



Diese anormale *m*-Substitution ist wohl darauf zurückzuführen, daß die *o*- und *p*-dirigierende Kraft der beiden Methylgruppen der der Methoxygruppe überlegen ist.⁹

¹ Siehe Note 15 auf S. 985.

² Siehe Note 14 auf S. 985.

³ Siehe Note 13 auf S. 985.

⁴ ERDMANN: Liebigs Ann. 254, 197 (1889).

⁵ HANTZSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 3096 (1906).

⁶ GOLDZWEIG, KAISER: Journ. prakt. Chem. (2), 43, 95 (1891).

⁷ ROUSSET: Bull. Soc. chim. France (3), 15, 633 (1896).

⁸ HANSEN: Diss. Tübingen (1926). — MEISENHEIMER, HANSEN, WÄCHTEROWITZ: Journ. prakt. Chem. (2), 119, 315 (1928). — AUWERS: Liebigs Ann. 460, 245 (1928). — Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1495 (1928).

⁹ KRÄNZLEIN: Aluminiumchlorid in der organischen Chemie, 2. Aufl., 34 (1932).

FRIESSche Verschiebung.

Es empfiehlt sich, zur Erzielung von p-Derivaten bei möglichst niedriger Temperatur zu arbeiten, für o-Derivate die Temperatur möglichst zu steigern. Übrigens nehmen einige Phenole, bei denen der *Acetylrest* auch in o-Stellung wandert, den *Benzoylrest* nur in p-Stellung auf.

Bei 4-Oxyditan und dessen Homologen kann infolge Besetzung der p-Stellung nur o-Ketonbildung eintreten. Der Ester wird in Chlorbenzol gelöst mit 1,1 Mol AlCl_3 $1/2$ — $3/4$ Stn. gekocht. A: 80%. Verbacken liefert viel schlechtere Resultate.¹

p-Oxybenzophenon: Phenolbenzoat, AlCl_3 140° (3).

p-Benzoyl-o-kresol: o-Kresolbenzoat, AlCl_3 140° (12 a).

p-Benzoyl-m-kresol: m-Kresolbenzoat, Nitrobenzol, AlCl_3 60° (12 b).

o-Benzoyl-m-kresol: m-Kresolbenzoat, AlCl_3 175° (12 c).

o-Benzoyl-p-kresol: p-Kresolbenzoat, AlCl_3 140°.²

Thymylphenylketon: Thymolbenzoat, Nitrobenzol, AlCl_3 60°.²

Carvacrylphenylketon: Carvacrolbenzoat, Nitrobenzol, AlCl_3 60°.²

o-Benzoyl-as-m-xylenol: as-m-Xylenolbenzoat, AlCl_3 4 Stn. 130—140°. A: 50%.²

Weitere Synthesen.

o-Oxybenzophenon: Phenol-Na, Benzotrichlorid (1).

p-Oxybenzophenon, Methylaether: p-Methoxybenzonitril, Phenyl-Li (3).

Oxydesoxybenzoin.

Aus Phenolen, Phenylessigsäure (Phenylacetylchlorid) und ZnCl_2 oder AlCl_3 .
4-Oxydesoxybenzoin: Phenylessigsäure, Phenol, ZnCl_2 oder Phenylacetylchlorid, Phenol, AlCl_3 (5).

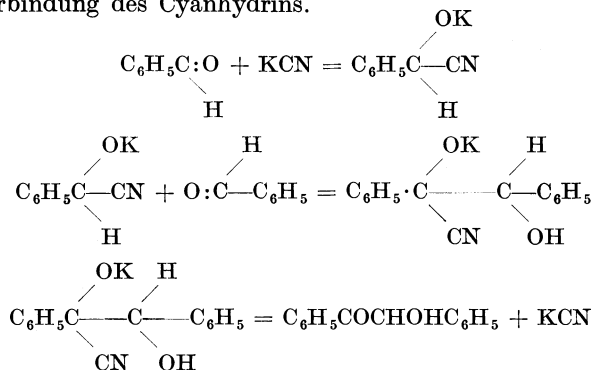
4-Oxy-2-methyl-desoxybenzoin: Phenylessigsäure, m-Kresol, ZnCl_2 (9).

4-Oxy-3-methyl-desoxybenzoin: Phenylessigsäure, o-Kresol, ZnCl_2 oder Phenylacetylchlorid, o-Kresol, AlCl_3 (10).

Benzoin.

Reaktion von ZININ³ (Acyloinkondensation).

Aromatische Aldehyde können unter dem katalytischen Einfluß von Cyankalium (-natrium) zusammengeschweißt werden. Als Zwischenprodukt entsteht die Kaliumverbindung des Cyanhydrins.



¹ WOJAHN: Arch. Pharmaz. 271, 420 (1933).

² AUWERS, MAUSS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1502 (1928).

³ WÖHLER, LIEBIG: Liebigs Ann. 3, 276 (1832). — LAURENT: Liebigs Ann. 17, 88 (1836). — ZININ: Liebigs Ann. 34, 186 (1840). — ZINCKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 9, 1772 (1876). — Liebig Ann, 193, 150 (1879). — GOLDSCHMIEDT, EGGER: Monatsh.

Alkalihalogenide, H_2S und S verhindern die Kondensation, Wasser aktiviert. Mit reinem KCN tritt auch ohne Wasser Reaktion ein.¹ Auch Chinon und Jod sind negativierende Katalysatoren,² ebenso CS_2 , Hydrochinon und Thiobenzaldehyd.³ *Alkohole* beschleunigen, um so mehr, je größer die Anzahl der Hydroxylgruppen.⁴

Die im Dunkeln quantitativ verlaufende Kondensation von Benzaldehyd, wäss. Alkohol und KCN liefert im *Hg-Licht* sehr geringe Ausbeuten.⁵

Benzoin: Benzaldehyd, NaCN (6).

o-Toluin: o-Tolylaldehyd, KCN (12).

p-Toluin: p-Tolylaldehyd, KCN (12).

3.5.3'.5'-Tetramethylbenzoin: 3.5-Dimethylbenzaldehyd, KCN (18).

Cuminoin: Cuminol, KCN (20).

Acyloinkondensation kann ferner durch aktiviertes *Magnesium* oder *Aluminium* bewirkt werden.⁶ Sie erfolgt ferner bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Mandelsäure bei Gegenwart von Tripropylamin und durch die Einwirkung von Magnesiumsubjodid auf Benzoesäure (6).⁶

Methode von GRIGNARD.

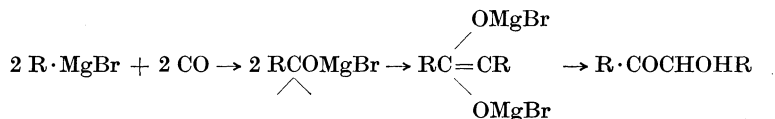
Benzoin: Mandelsäureamid, C_6H_5MgBr , Ä.⁷ C_6H_5MgBr , Ä, Mg-Aethylat, CO 100 at (6).⁸

2-Methylbenzoin: Mandelsäureamid, o-TolylMgBr, Ä (8).

4-Methylbenzoin: Mandelsäureamid, p-TolylMgBr, Ä (8).

Einwirkung von CO unter Druck auf Magnesyilverbindungen.

Durch Einlagerung eines CO-Moleküls in das Arylmagnesiumhalogenid und Dimerisation der Zwischenverbindung bildet sich ein gemischtes Magnesiumalkoholat der Enolform des Acyloins. Bei der Hydrolyse wird das Acyloin selbst erhalten:



Die Reaktion wird katalytisch durch Alkoholate, am besten Magnesiumaethylat beschleunigt.

Benzoin: $\frac{1}{6}$ Mol C_6H_5MgBr , Ä, 0,2 g Mg-Aethylat in $1\frac{3}{4}$ Stn. 110° , $\frac{1}{4}$ St. 10° unter Druck mit CO 100 at. A: 90%.

Toluin: analog. A: 55%.⁹

Chem. 12, 49 (1891). — NEF: Liebigs Ann. 287, 342 (1895); 298, 312 (1897). — Org.-Synth. I, 88 (1932). — GATTERMANN, WIELAND: 24. Aufl., 223 (1936).

¹ NADKARNI: Journ. physical Chem. 39, 727, 901, 907 (1935).

² FERREIRA, WHEELER: Current Sci. 4, 94 (1935).

³ FERREIRA, WHEELER: Proceed. Indian Acad. Science A, 2, 605 (1935).

⁴ REGE, WHEELER: Proceed. Indian Acad. Science A, 2, 403 (1935).

⁵ BOUSSET: Bull. Soc. chim. France (5), 2, 309 (1935).

⁶ Über Reaktionen mit $Mg + MgJ_2$ siehe GOMBERG und SCHÜLER: Journ. Amer. chem. Soc. 49, 236, 2584 (1927); 50, 2782 (1928); 51, 2229, 2238 (1929); 52, 4967 (1930). — BACHMANN: Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1524 (1931). Die Ausbeute ist für *Benzoin* 43%, α -*Naphthoin* 35%, β -*Naphthoin* 75%. GOMBERG, BACHMANN: Journ. Amer. chem. Soc. 50, 2766 (1928). — Mit Magnesium: Siehe Anm. 1, S. 989.

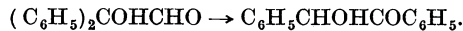
⁷ Auf diese Art können *d*- und *l*-*Benzoin* erhalten werden.

⁸ Leichter mit $\frac{1}{8}$ Mol PhenoxyMgBr, Ä.

⁹ FISCHER, STOFFERS: Liebigs Ann. 500, 263 (1933).

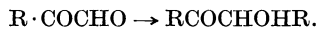
Durch Umlagerung.

Benzoïn: Diphenylglykolaldehyd, H_2SO_4 (6):



Methode von FRIEDEL, CRAFTS.¹

α -Ketonaldehyde geben mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und $AlCl_3$ Benzoin:



2'.4'.6'-Trimethylbenzoïn: Mesitylgyoxal, Benzol, $AlCl_3$ (16 a).

Verbindungen, in denen HO und CO durch Kohlenstoff getrennt sind.

Methode von GRIGNARD.

Benzylbenzoylcarbinol: α -Oxy- β -phenylpropionsäureamid, C_6H_5MgBr , \ddot{A} (7).

β -Oxy- β -phenylvalerophenon: ω -(α -Aethoxybenzal)acetophenon, C_2H_5MgBr , \ddot{A} (14).

β -(4-Oxyphenyl)valerophenon, Methylaether: Anisalacetophenon, C_2H_5MgBr , \ddot{A} (15).

4-Oxy- β -phenylvalerophenon, Methylaether: 4-Methoxy- ω -benzalacetophenon, C_2H_5MgBr , \ddot{A} (16).

β -Oxy- α -dimethyl- β -phenylbutyrophenon: β - β -Dibenzoylpropan CH_3MgJ , \ddot{A} (19).

Weitere Verbindungen mit phenolischem Hydroxyl.

α -Methyl- α -(4-oxybenzyl)propiophenon, Methylaether: Anisylchlorid, Isopropylphenylketon-Na (13).

4-Oxy-1-oxoperinaphthindon, Methylaether: β -(2-Methoxynaphthyl-1-)propionsäure, P_2O_5 (4).

1-Oxyfluorenon: 3-Oxydiphenylcarbonsäure-2, H_2SO_4 (21).

4-Oxyfluorenon: analog (21).

4-Oxy-3-acetyldiphenyl: 4-Acetoxydiphenyl, FRIESSche Verschiebung in *Tetrachloraethan* (20a).

4-Oxy-4'-benzoyldiphenyl, FRIESSche Verschiebung (20b).

V. Ungesättigte Verbindungen.

Oxychalkone.

Aus Oxyaldehyden und Acetophenon mit Lauge oder Aldehyden und Oxyacetophenon, Lauge.

2-Oxychalkon: Salicylaldehyd, Acetophenon, $NaOH$. *Methylaether*: analog (22).

3-Oxychalkon: m-Oxybenzaldehyd, Acetophenon, $NaOH$ (23).

4-Oxychalkon: p-Oxybenzaldehyd, Acetophenon, $NaOH$. *Methylaether*: analog (24).

2'-Oxychalkon: o-Oxyacetophenon, Benzaldehyd, $NaOH$ (25).

3'-Oxychalkon: analog (25).

4'-Oxychalkon: analog (25).

4-Nitromethylaether: p-Nitrobenzaldehyd, p-Methoxyacetophenon, $NaOH$ (24a).

2-Oxy-4'-methylchalkon: Salicylaldehyd, Methyl-p-tolylketon, $NaOH$ (32).

¹ SCHORIGIN, ISSAGULJANZ, GUSSEWA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1433 (1933).

Aus Phenolen und Zimtsäurechlorid mit AlCl_3 oder ZnCl_2 .

4'-Oxy-3'-methylchalkon: Zimtsäurechlorid, o-Kresol mit AlCl_3 oder ZnCl_2 (31).

5-Methyl-2-oxychalkon: p-Kresolmethylaether, Zimtsäurechlorid, AlCl_3 (33).

Weitere Verbindungen mit einer Doppelbindung.

β -Oxy- γ -phenyl- α -benzoyl- α -propylen, 4-Brommethylaether: 3-Nitro-1-phenyl-2-(4-brombenzoyl)cyclopropan, Na-Methylat (29).

α -(2-Oxyphenyl-) β -phenacetylaethylen: Cumarin, BenzylMgCl, Ä (30).

Verbindungen mit einer dreifachen Bindung.

4-Oxyphenylbenzoylacetylen, Methylaether: p-Methoxyphenylacetylen-Na, Benzoylchlorid (34).

Phenyl(4-oxybenzoyl)acetylen: Phenylpropionsäurechlorid, Anisol, AlCl_3 (35).

Verbindungen mit zwei Doppelbindungen.

Dibenzalacetol, Phenylaether: Phenoxy- α -benzalacetol, Benzaldehyd, NaOH (38).

Oxyaldehyde mit kondensierten Kernen.

10-Oxy-9-anthracenaldehyd, Methylaether: Anthrolmethylaether, HCN, HCl, AlCl_3 (27).

Phenanthrol-3-aldehyd-4: Phenanthrol, HCN, HCl, AlCl_3 (37).

Oxyketone mit kondensierten Kernen.

1-Keto-7-oxy-1.2.3.4-tetralin, Methylaether: γ -(p-Methoxyphenyl)buttersäure, P_2O_5 , Bzl (25a).

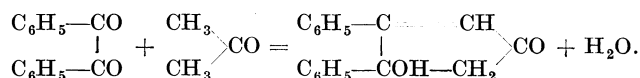
2-Oxy-4-methylanthron-9: 4'-Oxy-2'-methyl-ditancarbonsäure-2, H_2SO_4 (26).

7-Oxy-4-keto-1.2-dimethyltetrahydrophenanthren, Methylaether: γ -(6-Methoxy-2-naphthyl-) β -methylvaleriansäure, SnCl_4 (28).

4-Keto-7-oxy-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren, Methylaether: γ -(2-Methoxy-1-methyl-6-naphthyl)buttersäure, SnCl_4 (28a).

2-(4-Oxyphenyl)inden-1-on-3, Methylaether: α -Oxy- β -phenyl- α -(4-methoxyphenyl)propionsäure, $\text{Eg-H}_2\text{SO}_4$ (36).

Anhydroacetonebenzil: Benzil, Aceton, KOH (39).¹



1-Methyl-3.4-diphenyl-2-acetylcyclopenten-1-ol-5: Benzil, Dipropylketon, KOH (40).¹

Anhydroacetoneretenchinon: Retenchinon, Aceton, KOH (42).

Phenanthroxylphenylacetol: Phenanthrenchinon, Phenylacetol, KOH (52).

2-Oxy-3-methylanthron-9: 3'-Methyl-4'-Oxyditan-2-carbonsäure, H_2SO_4 (26 a).

1-Keto-7-oxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren: Methoxydihydronaphthylbuttersäurechlorid, CS_2 + Cyclohexan, AlCl_3 .²

4-Benzyl-naphthochinon-1.2, 2.4-Dinitroderivat: 2.4-Dinitrotoluol, naphthochinon-1.2-sulfosaures 4-K, n-NaOH (41).

Oxyperibenzanthron: 3-Oxyanthranol-9, Glycerin mit H_2SO_4 oder ZnCl_2 (43).

3-Oxy-1.2-benzanthron, Methylaether: 4-Methoxynaphthyl-1-phenylmethan-2'-carbonsäure, H_2SO_4 (44).

¹ Zum Gelingen der Reaktion ist die Anwesenheit von Alkohol notwendig.

² ROBINSON, WALKER: Journ. chem. Soc. London 1937, 60.

ms-Phenylloxanthranol: Anthrachinon, C_6H_5MgBr , Ä. Phthalylchlorid, Benzol, $AlCl_3$ (50).

ms-(4-Oxyphenyl)anthranol: 4'-Oxytritancarbonsäure-2, H_2SO_4 (51).

3-Oxy-4-oxo-1-fluorenyliden-1.4-dihydronaphthalin: naphthochinon-1.2-sulfosaures 4-Na, Fluoren, KOH (53).

3-Benzoyl-β-naphthol: 2-Oxy-3-naphthoylechlorid, Benzol, $AlCl_3$.¹

VI. Verbindungen mit drei Benzolringen.

4-Desylphenol: Benzoin, Phenol, H_2SO_4 (45).

ms-Phenylbenzoin: Benzil mit Na-Phenyl oder Brombenzol, Na oder mit C_6H_5MgBr , Ä (46).

β-Phenyl-β-(4-oxyphenyl)propiophenon, *Methylaether*: Anisalacetophenon, C_6H_5MgBr , Ä (47).

Diphenylphenacylcarbinol: Malonester, C_6H_5MgBr , Ä (48).²

2-p-Toluylbenzhydrol: Phenylphthalid, p-TolylMgBr, Ä (49).

Thymolbenzien: Thymol, $SnCl_4$, Benzotrchlorid (56).

o-Kresolbenzein: o-Kresol, Benzotrchlorid (57).

1.1-Diphenyl-3-p-oxyphenylcyclobutanon-3: Methylaether, Diphenylketen, p-Methoxystyrol (58).

4-Oxy-4'-benzoyldiphenyl: p-Oxydiphenylbenzoat, FRIESSche Verschiebung (44 a).

VII. Verbindungen mit vier bis acht Ringen.

2-Benzoyltriphenylcarbinol: Phthalsäure- oder Benzoylbenzoesäureester³ oder 3.3-Diphenylphthalid, C_6H_5MgBr , Ä (54).

Tetrabenzylacetoin: Dibenzylestiger, Na (55).

γ-Oxy-α.β.γ.γ-tetraphenyl-α-benzoyl-α-propylen: Dibenzoylstilben, C_6H_5MgBr , Ä (59).

α-Oxy-γ-oxo-α.α.ε.ε-tetraphenyl-β-benzhydrilpentan: Zimtsäuremethylester, C_6H_5MgBr , Ä (60).

2.3.4.5-Tetraphenyl-3-oxy-4.5-cyclopentenon: Benzil, Dibenzylketon, KOH (60 a).

Beschreibung der Synthesen.

1. *o-Oxybenzophenon* $C_6H_5COC_6H_4OH$.

1. 3 Mol Phenol-Na, Wasser, Benzotrchlorid, Wb. bis Geruch verschwunden.⁴

2. 20 g 2-Methoxybenzoylchlorid, 100 ccm Bzl, 20 g $AlCl_3$ i. d. K. 1½ Stn. Wb. A: 17 g.⁵

2. *m-Oxybenzophenon* $C_6H_5COC_6H_4OH$.

Methylaether: 3-Methoxybenzoylchlorid, Bzl, $AlCl_3$. A: ziemlich gut.⁵

3. *p-Oxybenzophenon* $C_6H_5COC_6H_4OH$.

1. 25 g Phenol, 14 g Benzoylchlorid, 27 g $AlCl_3$ 6 Stn. bis auf 75°. A: 25 g.⁶ Oder mit Benzotrchlorid Wb.⁷

¹ D. R. P. 483148 (1929).

² Siehe auch DILTHEY, LAST: Journ. prakt. Chem. (2), **94**, 49 (1916).

³ Entsteht aus dem Phthalsäureester als Zwischenprodukt der Reaktion. GUYOT, CATEL: Compt. rend. Acad. Sciences **140**, 254 (1905).

⁴ HEIBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 3685 (1891).

⁵ ULLMANN, GOLDBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2811 (1902).

⁶ HELLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1502 (1913).

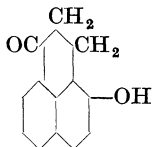
⁷ MEYER, GERLOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 102 (1923).

2. 10 g Phenolbenzoat, 8 g AlCl_3 15 Min. 140° . A: quant.¹

Methylaether: 1. Kl. Üb. Anisol, Benzoylchlorid, 10 Vol. CS_2 , 1 T. AlCl_3 Wb. A: fast quant.² Oder Anisoylchlorid, Bzl, AlCl_3 .³

2. p-Methoxybenzonnitril, Ä, Phenyl-Li, Ä 5 Min. stehen. A: 85%.⁴

4. 4-Oxy-1-oxoperinaphthindon



Methylaether: 1,3 g β -(2-Methoxynaphthyl-1-)propionsäure, 10 ccm Bzl, 6,7 g P_2O_5 3 Stn. Wb.⁵

5. 4-Oxydesoxybenzoin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

1. 20 g Phenylessigsäure, 14 g Phenol in 1 St. + 60 g ZnCl_2 $170-180^\circ$, $1/2$ St. kochen.⁶

6. Benzoin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOC}_6\text{H}_5$.

1. 20 g Benzaldehyd, 20 g Toluol, 2,2 g Mg (+ J) 2 Stn. kochen. A: 8 g.⁷

2. 20 g Benzaldehyd, 2,5 g Al (mit HgCl_2 angeätzt) $1 1/2$ Stn. kochen. A: 60%.⁷

3. 625 ccm 95proz. A, 500 ccm Wasser, 500 g Benzaldehyd, 50 g NaCN $1/2$ St. kochen. A: 92%.⁸

4 g 2 g Diphenylglykolaldehyd, 8 ccm 96proz. A, 2 Tr. H_2SO_4 $6 1/2$ Stn. Rohr $130-140^\circ$. A: 1,5 g.⁹

5. 10 g Mandelsäurenitril, 10 g Benzaldehyd, 3 g Tripropylamin 20 T stehen. A: 4 g.¹⁰

6. 5 g Mandelsäureamid allm. in 4,7 g Mg, 40 g Brombenzol, 75 ccm Ä. 8 Stn. kochen. A: 1,3 g.¹¹

7. 79 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, Mg, 250 ccm Ä + Mg-Aethylat $90-110$ at 3 Stn. + CO $75-85^\circ$, zuletzt kurz 110° . A: 90%. Mit $1/8$ Mol PhenoxyMgBr, Ä schon in 40 Min. A: 60%.¹²

8. 95 g Jod, 20 g Mg, 100 ccm Ä, 200 ccm Bzl, 30,5 g Benzoesäure 5 T Wb. A: 43%.¹³

7. Benzylbenzoylcarbinol $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHOHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

4 g α -Oxy- β -phenylpropionsäureamid, Ä + 23 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, Mg, Ä 9 Stn. kochen. A: 1,5 g.¹⁴

8. 4-Methylbenzoin $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCHOHC}_6\text{H}_5$.

5 g Mandelsäureamid, Ä + 6 Mol p-TolylMgBr, Ä 7 Stn. kochen. A: 0,5 g.¹⁴
Analog 2-Methylbenzoin. A: sehr gering.¹⁴

¹ ROSENMUND, SCHNURR: Liebig's Ann. **460**, 89 (1928).

² PETERSON: Amer. chem. Journ. **46**, 335 (1911).

³ Siehe Note 5 auf S. 991.

⁴ GILMAN, KIRBY: Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 1266 (1933).

⁵ BORGER, STARLING: Journ. chem. Soc. London **99**, 2033 (1911).

⁶ WEISL: Monatsh. Chem. **26**, 986 (1905).

⁷ SCHORIGIN, ISSAGULJANZ, GUSSEWA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1433 (1933).

⁸ Org.-Synth. I, 88 (1932).

⁹ DANILOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 2391 (1927).

¹⁰ LAPWORTH: Journ. chem. Soc. London **83**, 1004 (1903).

¹¹ WREN: Journ. chem. Soc. London **95**, 1584 (1909).

¹² FISCHER, STOFFERS: Liebig's Ann. **500**, 253 (1933).

¹³ GOMBERG, BACHMANN: Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 2766 (1928).

¹⁴ MCKENZIE, MARTIN, RULE: Journ. chem. Soc. London **105**, 1585 (1914).

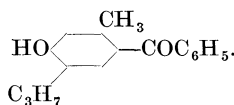
9. *4-Oxy-2-methyl-desoxybenzoin* $C_6H_5CH_2COC_6H_3(CH_3)OH$.
16 g m-Kresol, 20 g Phenyllessigsäure, 80 g $ZnCl_2$ 1 St. 200° .¹
10. *4-Oxy-3-methyl-desoxybenzoin* $C_6H_5CH_2COC_6H_3(CH_3)OH$.
1. 20 g Phenyllessigsäure, 16 g o-Kresol, 80 g $ZnCl_2$ 180— 200° bis Schäumen. A: 20%.¹
2. 20 g Phenylacetylchlorid, 14 g o-Kresol, 70 g Nitrobenzol in 30—40 Min. + 42 g $AlCl_3$ Wb. Noch $1/2$ St. Wb. A: 70%.¹
11. *4-Oxy-3,5-dimethylbenzophenon* $C_6H_5COC_6H_2(CH_3)_2OH$.
Methylaether: Methyl(2,6-dimethylphenyl)aether, Benzoylchlorid + $AlCl_3$.²
12. *o-Toluin* $CH_3C_6H_4CHOHCOC_6H_4CH_3$.
10 g o-Toluylaldehyd, 110 g 60proz. A + 1,5 g KCN 2 Stn. kochen.³ Analog *p-Toluin*.^{3, 4}
- 12 a. *p-Benzoyl-o-kresol*.
10 g o-Kresolbenzoat, 8 g $AlCl_3$ 30 Min. 140° . A: quant.^{5, 6}
- 12 b. *p-Benzoyl-m-kresol*.
5 g m-Kresolbenzoat, 30 g Nitrobenzol, 5 g $AlCl_3$ 5 Stn. 60° . A: 3 g.
- 12 c. *o-Benzoyl-m-kresol*.
10 g m-Kresolbenzoat, 7,5 g $AlCl_3$ 15 Min. 175° . A: 9,5 g.^{5, 6}
- 12 d. *o-Benzoyl-p-kresol*.
10 g p-Kresolbenzoat, 8 g $AlCl_3$ 10 Min. 140° . A: quant.^{5, 6}
13. α -*Methyl- α -(4-oxybenzyl)propiofenon* $C_6H_5COC(CH_3)_2CH_2C_6H_4OH$.
Methylaether: Anisylchlorid, Isopropylphenylketon-Na, Ä (Bzl). A: 80%.⁷
14. β -*Oxy- β -phenylvalerophenon* $C_6H_5COCH_2C(C_2H_5)OHC_6H_5$.
 ω -(α -Aethoxybenzal)acetophenon, C_2H_5MgBr , Ä.⁸
15. β -*(4-Oxyphenyl)valerophenon* $C_6H_5COCH_2CH(C_2H_5)C_6H_4OH$.
Methylaether: 45 g Anisalacetophenon, C_2H_5MgBr , Ä. A: 47,5 g.⁹
16. *4-Oxy- β -phenylvalerophenon* $C_6H_5CH(C_2H_5)CH_2COC_6H_4OH$.
Methylaether: 30 g 4-Methoxy- ω -benzalacetophenon, C_2H_5MgBr , Ä. A: 32 g.⁹
- 16 a. *2'.4'.6'-Trimethylbenzoin*.
26,6 g $AlCl_3$, 100 ccm Bzl 10° + in 2 Stn. 17,6 g Mesitylgyoxal, 100 ccm Bzl. 5 Stn. rühren.¹⁰
17. *6-Oxy-3-tert.-butylbenzophenon* $C_6H_5COC_6H_3[C(CH_3)_3]OH$.
Methylaether: 8 g Methyl(4-tert.-butylphenyl)aether, 7 g Benzoylchlorid, CS_2 , 12 g $AlCl_3$.¹¹

¹ BLAU: Monatsh. Chem. **26**, 1149, 1163 (1905).² AUWERS, MARKOVITS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2339 (1908).³ EKECRANTZ, AHLQUIST: Ark. Kemi Mineral. Geol. **3**, Nr. 13 (1908).⁴ GATTERMANN: Liebigs Ann. **347**, 364 (1906).⁵ ROSENMUND, SCHNURR: Liebigs Ann. **460**, 89 (1928).⁶ COX: Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 1029 (1927).⁷ HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **153**, 23 (1911).⁸ REYNOLDS: Amer. chem. Journ. **44**, 325 (1910).⁹ KOHLER: Amer. chem. Journ. **38**, 550 (1907).¹⁰ FUSON, WEINSTOCK, ULLYOT: Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 1803 (1935).¹¹ DAINS: Amer. chem. Journ. **17**, 116 (1895).

18. *3.5.3'.5'-Tetramethylbenzoin* $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHOHCOC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$.
11,5 g 3.5-Dimethylbenzaldehyd, 25 ccm A, 2 g KCN, 7 ccm Wasser 6 Stn. kochen. A: 8,85 g.¹

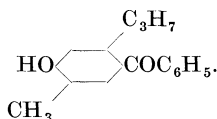
19. β -Oxy- α,α -dimethyl- β -phenylbutyrophenon $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{OHC}_6\text{H}_5$.
5 g β,β -Dibenzoylpropan, Ä auf 1 g Mg, 6 g CH_3J , Ä 12 Stn. stehen.²

19 a. *Thymylphenylketon*



3 g Thymolbenzoat, 2,5 g AlCl_3 , 20 g Nitrobenzol 5 Stn. 60°. A: 2,1 g.³

19 b. *Carvacrylphenylketon*



3 g Carvacrolbenzoat, 2 g AlCl_3 , 20 g Nitrobenzol 5 Stn. 60°. A: 1,8 g.³

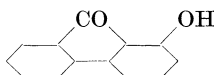
20. *Cuminoin* $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CHOHCOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
10 g Reines Cuminol, 10 g Wasser, 2 g KCN, 20 g A 1 $\frac{1}{2}$ Stn. kochen. Mutterlauge + 3 g KCN kochen. A: 35%.^{4, 5}

20 a. *4-Oxy-3-acetyldiphenyl*.

4-Acetoxydiphenyl, Tetrachloraethan, AlCl_3 140°. ⁶

20 b. *4-Oxy-4'-benzoyldiphenyl*: 4-Benzoyloxydiphenyl, AlCl_3 , CS_2 . A: 22%.⁷

21. *1-Oxyfluorenon*



3-Oxydiphenylcarbonsäure-2, H_2SO_4 i. d. K.⁸ Analog *4-Oxyfluorenon*.⁹

22. *2-Oxychalkon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

50 g Salicylaldehyd, 140 g 10proz. NaOH + abwechselnd insgesamt 50 g Acetophenon, 100 ccm A + 200 ccm 10proz. NaOH. Mit Wasser und A, daß klare Lösung, auf 2 l auffüllen, 8 T stehen. A: 35 g.¹⁰

Methylaether: 10 g 2-Methoxybenzaldehyd, 12 g Acetophenon, 10 g 10proz. NaOH, 100 g A 24 Stn. stehen. A: 90%.¹¹

23. *3-Oxychalkon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

10 g m-Oxybenzaldehyd, 10 g Acetophenon, 60 g A + 20 g NaOH, 20 g Wasser 24 Stn. stehen.¹²

¹ WEILER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 341 (1900).

² SMEDLEY: Journ. chem. Soc. London **97**, 1493 (1910).

³ Siehe Note 5 auf S. 993. ⁴ Siehe Note 3 auf S. 993.

⁵ BILTZ, STELLBAUM: Liebigs Ann. **339**, 295 (1905).

⁶ CHEETHAM, HEY: Journ. chem. Soc. London **1937**, 770.

⁷ FIESER, BRADSHAW: Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 2337 (1936).

⁸ STAEDEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 113 (1895).

⁹ GRAEBE, SCHESTAKOW: Liebigs Ann. **284**, 321 (1894).

¹⁰ BORSCHKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 1327 (1900).

¹¹ PFELFFER: Liebigs Ann. **412**, 308 (1916).

¹² BABLICH, KOSTANECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 235 (1896).

24. 4-Oxychalkon $C_6H_5COCH:CHC_6H_4OH$.

10 g p-Oxybenzaldehyd, 10 g Acetophenon, 60 g A + 20 g NaOH, 20 g Wasser 24 Stn. stehen.¹

Methylaether: 110 g Acetophenon, 13 g Anisaldehyd, 35 ccm 10proz. NaOH + A bis klare Lösung, 5 Stn. stehen. A: 84%.²

24 a. 4'-Oxychalkon $C_6H_5CH:CHCOC_6H_4OH$.

4-Nitromethylaether: 2 g p-Nitrobenzaldehyd, 2,2 g p-Methoxyacetophenon, 12 ccm A, 10 Tr. konz. NaOH stehen. A: 3,4 g.³

25. 2'-Oxychalkon $C_6H_5CH:CHCOC_6H_4OH$.

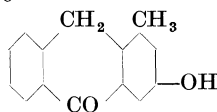
30 g o-Oxyacetophenon, 30 g Benzaldehyd, 300 g A, 60 g 50proz. NaOH an warmem Ort stehen. A: 39 g.⁴

Analog 3', 4'-Oxychalkon.⁵

25 a. 1-Keto-7-oxy-1.2.3.4-tetralin.

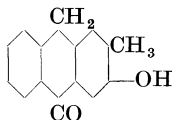
Methylaether: γ -(p-Methoxyphenyl)buttersäure, P_2O_5 , Bzl.⁶

26. 2-Oxy-4-methylanthron-9



2,5 g 4'-Oxy-2'-methyl-diphenylmethancarbonsäure-2, 14 ccm H_2SO_4 unter 30° verreiben. A: 33%.⁷

26 a. 2-Oxy-3-methylanthron-9

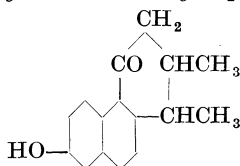


3,6 g 4'-Oxy-3'-methyl-ditancarbonsäure-2, 20 ccm H_2SO_4 (1,84). A: 2,8 g.⁸

27. 10-Oxy-9-anthracenaldehyd.

Methylaether: 15 g Anthrolmethylaether, Bzl 0° + 20 g $AlCl_3$, 30 ccm HCN. 1 St. HCl einl. in 5 St. 35—40°, 1 St. 40°, 12 Stn. stehen. A: 15 g.⁹

28. 7-Oxy-4-keto-1.2-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren



Methylaether: 1,5 g γ -(6-Methoxy-2-naphthyl) β -methylvaleriansäure + 5 ccm $SnCl_4$ 1 St. 100°. A: 1 g.¹⁰

¹ Siehe Note 12 auf S. 994.

² KOHLER, CONANT: Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 1702 (1917).

³ KAUFFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 800 (1921).

⁴ FREUDENBERG, ORTHNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 1748 (1922).

⁵ KOSTANECKI, TAMBOR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1924 (1899).

⁶ MITTER, SHYAMAKANTA, DE: Journ. Indian chem. Soc. **12**, 747 (1935).

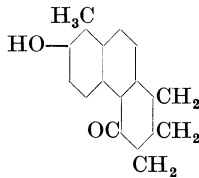
⁷ BISTRZYCKI, YSSEL DE SCHEPPER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 2795 (1898).

⁸ BISTRZYCKI, ZEN-RUFFINEU: Helv. chim. Acta **3**, 374 (1920).

⁹ KROLLPFEIFFER: Liebigs Ann. **462**, 63 (1928).

¹⁰ HAWORTH, SHELDRIK: Journ. chem. Soc. London **1934**, 865.

28a. 4-Keto-7-oxy-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren



Methylaether: 48 g γ -(2-Methoxy-1-methyl-6-naphthyl)buttersäure bei 40—50° in 96 ccm SnCl_4 einrühren, 70 Min. 105—110°.¹

29. β -Oxy- γ -phenyl- α -benzoyl- α -propylen $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}:\text{COHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

4-Brommethylaether: 60 g 3-Nitro-1-phenyl-2-(4-brombenzoyl)cyclopropan + 5 g Na, wenig Methanol 0° mehrere Stunden. A: 8 g.²

30. α -(2-Oxyphenyl)- β -phenacetylaethylen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

16 g Mg, 80 g Benzylchlorid, Ä, 30 g Cumarin, Ä mehrere Tage stehen. A: 47 g.³

31. 4'-Oxy-3'-methylchalkon $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCOC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{OH}$.

1. 10 g Zimtsäurechlorid, 6,5 g o-Kresol, 40 g Nitrobenzol, in $\frac{1}{2}$ St. + 20 g AlCl_3 Wb. $\frac{1}{4}$ St. Wb. A: 50%.⁴

2. 10 g Zimtsäurechlorid, 7 g o-Kresol + in 40 Min. 40 g ZnCl_2 180—200°, $\frac{1}{4}$ St. 180°. A: 10%.⁴

32. 2-Oxy-4'-methylchalkon $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

10 g Salicylaldehyd, 10 g Methyl-p-tolylketon, A + 10 g NaOH, wenig Wasser 24 Stn. stehen.⁵

33. 5-Methyl-2-oxychalkon $\text{HO}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}:\text{CHC}_6\text{H}_5$.

24,4 g p-Kresolmethylaether, 33,3 g Zimtsäurechlorid, 27 g AlCl_3 , 200 ccm CS_2 0° schütteln, auf 15°, + 27 g AlCl_3 . In 2 Stn. auf 50°. A: 40%.⁶

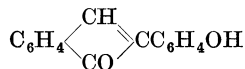
34. 4-Oxyphenyl-benzoylacetylen $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}:\text{CC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

Methylaether: 6,6 g p-Methoxyphenylacetylen, 1,2 g Na; + 7,2 g Benzoylchlorid 3 Stn. schütteln. A: 1,9 g.⁷

35. Phenyl(4-oxybenzoyl)acetylen $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{CCOC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

Phenylpropionsäurechlorid, Anisol, CS_2 , AlCl_3 .⁸

36. 2-(4-Oxyphenyl)inden-1-on-3



Methylaether: α -Oxy- β -phenyl- α -(4-methoxyphenyl)propionsäure + H_2SO_4 , Eg aufkochen.⁹

¹ SHORT, HIGGINBOTTOM: Journ. chem. Soc. London 1936, 317.

² KOHLER, WILLIAMS: Journ. Amer. chem. Soc. 41, 1654 (1919).

³ HOUBEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 498 (1904).

⁴ NEURATH: Monatsh. Chem. 27, 1148 (1906).

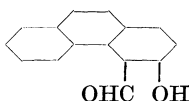
⁵ KOSTANECKI, TAMBOR: Ber. Dtsch. chem. Ges. 29, 239 (1896).

⁶ SIMONIS, LEAR: Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2911 (1926).

⁷ MANCHOT: Liebigs Ann. 387, 285 (1912).

⁸ STOCKHAUSEN, GÄTTERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 25, 3538 (1891).

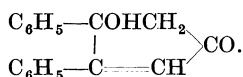
⁹ JÖRLANDER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 50, 414 (1917).

37. *Phenanthrol-3-aldehyd-4*

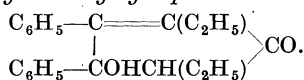
10 g Phenanthrol-3, 14 ccm HCN, 50 ccm Bzl, 12 g AlCl₃ 0°, 1 St. HCl einl. 2 St. 45°. A: 70%.

38. *Dibenzalacetol* C₆H₅CH:COHCOH:CHC₆H₅.

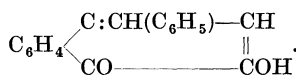
Phenyläther: 3 g Phenoxybenzalacetol, 2 g Benzaldehyd, 100 g A, 50 g Wasser, 10 g 10proz. NaOH. A: 95%.¹

39. *Anhydroacetonbenzil*

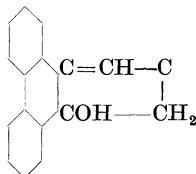
200 g Benzil, 125 g Aceton, 1 ccm A, 2 ccm 33proz. KOH bis Lösung schütteln, + 50 ccm 33proz. KOH 1/2 St. Wb. A: 165 g.²

40. *1-Methyl-3.4-diphenyl-2-acetylcyclopenten-1-ol-5*

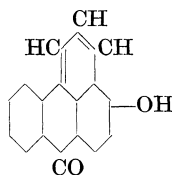
10 g Benzil, 10 g Dipropylketon, 125 ccm 0,5proz. alk. KOH 1 Monat stehen.³

41. *4-Benzyl-naphthochinon-1.2*

2.4-Dinitroderivat: 2.4-Dinitrotoluol, naphthochinon-1.2-sulfosaures 4-K + n-NaOH, A.⁴

42. *Anhydroacetonretenchinon*

16 g Retenchinon, 39 g Aceton + 60 ccm alk. KOH (1 g KOH, 200 g A) 4 T stehen, + 80 ccm Lauge 3 Wochen stehen. A: 9 g.⁵

43. *2-Oxyperibenzanthron*

3-Oxyanthranol-9, Glycerin, H₂SO₄ 150° oder ZnCl₂ 180°.°

¹ STOERMER, WEHLU: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 3557 (1902).

² JAPP, KNOX: Journ. chem. Soc. London **87**, 679 (1905).

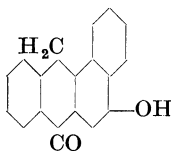
³ JAPP, MELDRUM: Journ. chem. Soc. London **79**, 1041 (1901).

⁴ SACHS, BERTHOLD, ZAAR: Ztschr. Farb. **6**, 62 (1907).

⁵ HEIDUSCHKA, KHUDADAD: Arch. Pharmaz. **251**, 412 (1913).

⁶ D. R. P. 187495 (1907).

44. 3-Oxy-1.2-benzanthron



Methylaether: 20 g 4-Methoxynaphthyl-1-phenylmethan-2'-carbonsäure, 220 ccm H_2SO_4 20° einrühren, 45 Min. stehen.¹

44 a. 4-Oxy-4'-benzoyldiphenyl $C_6H_5COC_6H_4C_6H_4OH$.

p-Oxydiphenylbenzoat, $AlCl_3$, CS_2 . A: 22%^{2, 3}

45. 4-Desylphenol $C_6H_5COCH(C_6H_5)C_6H_4OH$.

20 g Benzoin, 9 g Phenol, 80 g 73proz. H_2SO_4 20 Min. 120—150°. A: gut.⁴

46. *ms*-Phenylbenzoin $C_6H_5COC(C_6H_5)_2OH$.

1. 5 g Benzil, Na-Phenyl, Ligroin (60—80°) rühren, kühlen. A: 1,5 g.⁵

2. 4 g Brombenzol, 1 g Na, 5 g Benzil, Ä 3 T stehen. A: 1,4 g.⁵

3. 8 g Benzil, 50 ccm Ä + 7,5 g C_6H_5Br , Mg, Ä E.K., dann 1 St. kochen. A: fast quant.⁶

47. β -Phenyl- β -(4-oxyphenyl)propioiphenon $C_6H_5COCH_2CH(C_6H_5)C_6H_4OH$.

Methylaether: 50 g Anisalacetophenon auf C_6H_5MgBr , Ä. A: 63,5 g.⁷

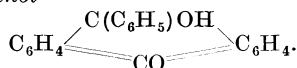
48. *Diphenylphenacylcarbinol* $C_6H_5COCH_2C(C_6H_5)_2OH$.

Malonsäureester, Ä auf 35,5 g C_6H_5MgBr , wenig Ä.⁸

49. 2-*p*-Toluylylbenzhydrol $C_6H_5CHOHC_6H_4COC_6H_4CH_3$.

p-TolylMgBr, Ä auf 3-Phenylphthalid, Bzl.⁹

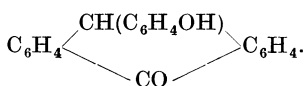
50. *ms*-Phenylloxanthranol



1. 2 Mol Anthrachinon, C_6H_5MgBr , Ä Wb. A: gut.¹⁰

2. 40 g Phthalylechlorid, 350 ccm Bzl, 50 g $AlCl_3$ allm. 4 Stn. stehen, 2 Stn. Wb.¹¹

51. *ms*-(4-Oxyphenyl)anthranol

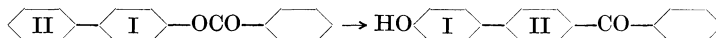


1 g 4'-Oxytriphenylmethancarbonsäure-2, 3 g H_2SO_4 zusammenreiben.¹²

¹ FIESER, DIETZ: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 3144 (1929).

² BLICKE, WEINKAUFF: Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 332 (1932).

³ Hier wandert der Benzoylrest in den anderen Kern:



⁴ JAPP, MELDRUM: Journ. chem. Soc. London **75**, 1037 (1899).

⁵ ACREE: Amer. chem. Journ. **29**, 597 (1903).

⁶ ACREE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2758 (1904).

⁷ KOHLER: Amer. chem. Journ. **38**, 550 (1907).

⁸ DILTNEY, LAST: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2640 (1904).

⁹ GUYOT, VALLETTE: Ann. Chim. (8), **23**, 371 (1911).

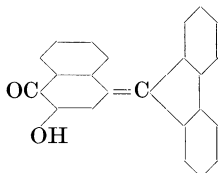
¹⁰ HALLER, GUYOT: Bull. Soc. chim. France (3), **81**, 797 (1904).

¹¹ COPISAROW: Journ. chem. Soc. London **111**, 16 (1917).

¹² PECHMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**, 1616 (1880).

52. *Phenanthroxylphenylacetone*

10 g Phenanthrenchinon, 8 g Phenylacetone, 6 ccm 10proz. wäss. KOH 1 St. Wb. schütteln. A: 8 g.¹

53. *3-Oxy-4-oxo-1-fluorenyliden-1,4-dihydronaphthalin*

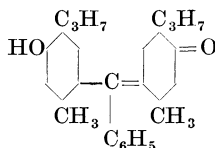
Naphthochinon-1.2-sulfosaures 4-Na, Fluoren, KOH, A kurz kochen. A: 10%.²

54. *2-Benzoyltriphenylcarbinol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$.

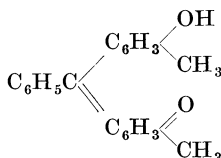
Phthalsäure- oder Benzoylbenzoesäureester oder 3.3-Diphenylphthalid, Ä (Bzl) + üb. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.³

55. *Tetrabenzylacetoin* $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{CHCHOHCOCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

4,6 g Na-Pulver, 250 ccm Ä + allm. 26,8 g Dibenzyllessigester 3 T stehen. A: 83%.⁴

56. *Thymolbenzein*

50 g Thymol, 85 g SnCl_4 , 33,5 g Benzotrichlorid, rühren 15 Stn. 60—65° Vak. A: 57,5.⁵

57. *o-Kresolbenzein*

2,1 Mol o-Kresol SnCl_4 , + in mehreren Stunden Benzotrichlorid bei 80°. ⁶

58. *1.1-Diphenyl-3-p-oxypheylcyclobutanon-3*.

Methylether: 4,2 g Diphenylketen, 3 g p-Methoxystyrol Rohr 24 Stn. 60°. A: 84%.⁷

59. γ -Oxy- α . β . γ . γ -tetraphenyl- α -benzoyl- α -propylen $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5): \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$.

5 g Mg, 35 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, Ä + allm. 15 g α . α' -Dibenzoylstilben. Gleich zerlegen. A: 85%.⁸

¹ LANG: Monatsh. Chem. **26**, 202 (1905).

² SACHS, ÖHOLM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 960 (1914).

³ GUYOT, CATEL: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 554 (1906).

⁴ SCHEIBLER, EMDEN: Liebigs Ann. **434**, 277 (1923).

⁵ ORNDORFF, LACEY: Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 820 (1927).

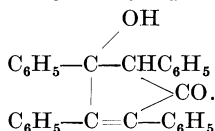
⁶ ORNDORFF, McNULTY: Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 992 (1927).

⁷ STAUDINGER, SUTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 1100 (1920).

⁸ HAHN, MURRAY: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 1491 (1914).

60. α -Oxy- γ -oxo- α . α . ϵ . ϵ -tetraphenyl- β -benzhydrilpentan $(C_6H_5)_2CHCH \cdot [C(C_6H_5)_2OH]COCH_2CH(C_6H_5)_2$.
Zimtsäuremethylester, Ä auf C_6H_5MgBr , Ä 4 Stn. kochen.¹

60a. 2.3.4.5-Tetraphenyl-3-oxy-4.5-cyclopentenon



2 g Benzil, 2 g Dibenzylketon, 40 ccm A + 0,25 ccm alk. KOH (1:4) stehen.
A: 3,2 g.²

VIII. Oxydiketoverbindungen.

Filicinsäure, Methylaether: 2.6-dioxy-4-methoxy-3-methylbenzoesaures Na, Na-Methylat, CH_3J (1).

Methylfilicinsäure, Methylaether: analog (1).

Tetramethylphloroglucin, Methylaether: Phloroglucin, 2.6-Dioxy-4-methoxy-1-methylbenzol oder 2.4-Dioxy-6-methoxy-1.3-dimethylbenzol, alk. Na-Methylat, CH_3J (2).

Pentamethylphloroglucin, Methylaether: analog (2).

Tetraethylphloroglucin, Aethylaether: analog (2).

Pentaaethylphloroglucin, Aethylaether: analog (2).

IX. Dioxyaldehyde.

Reaktion von REIMER, TIEMANN.

Auch hier wird die Ausbeute durch Zusatz von *Alkohol* erhöht.³

2.3-Dioxybenzaldehyd, 3-Methylaether: Guajacol, $CHCl_3$, NaOH (3).

2.4-Dioxybenzaldehyd: Resorcin, $CHCl_3$, NaOH (4).

2.5-Dioxybenzaldehyd: Hydrochinon, $CHCl_3$, NaOH (5).

3.4-Dioxybenzaldehyd: Brenzcatechin, $CHCl_3$, NaOH. *Vanillin* analog (6).

4.5-Dioxy-*o*-toluylaldehyd, 5-Methylaether: 3-Oxy-4-methoxy-1-methylbenzol, $CHCl_3$, NaOH (12).

Orcylaldehyd: Orcin, $CHCl_3$, KOH (13).

5.6-Dioxy-*m*-toluylaldehyd, 5-Methylaether: Kreosol, $CHCl_3$, NaOH (16).

Blausäuremethode von GATTERMANN.

Am besten meist mittels $Zn(CN)_2$. 20 g Phenol, 150—200 ccm Ä, 1,5 Mol. $Zn(CN)_2$ rühren, 2 Stn. HCl einleiten, mit Wasser aufkochen, 10—15 Stn. stehen.^{4, 5} Als Verdünnungsmittel kann *Kieselgur* dienen.⁶

2.4-Dioxybenzaldehyd: Resorcin, HCN, HCl, $AlCl_3$ oder mit $Zn(CN)_2$ (4);
Dimethylaether: Resorcindimethylaether, HCN, HCl mit $AlCl_3$ oder $ZnCl_2$ (4);
Vanillin: Guajacol, HCN, HCl, $ZnCl_2$ (4).

¹ KOHLER, HERITAGE: Amer. chem. Journ. **34**, 579 (1905).

² DILTHEY, QUINT: Journ. prakt. Chem. (2), **128**, 144 (1930).

³ SEN, RAY: Journ. Indian chem. Soc. **9**, 173 (1932).

⁴ ADAMS, LEVINE: Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 2376 (1923). Die Aether lassen sich auf diese Art nicht darstellen.

⁵ Manchmal muß noch $AlCl_3$ zugesetzt werden. ADAMS, MONTGOMERY: Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 1519 (1924). 30 g Phenol (oder *Phenolaether*), 3 Vol. Benzol, 2 Mol $Zn(CN)_2$ bei 0° rühren, 1 St. HCl einleiten + allm. 1,5 Mol $AlCl_3$, langsam HCl einleiten, 4 Stn. 40—50°. ADAMS, MONTGOMERY: Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 1519 (1924).

⁶ D. R. P. 189037 (1907).

4.5-Dioxy-o-toluyaldehyd, Dimethylaether: 3.4-Dimethoxy-1-methylbenzol, HCN, HCl, AlCl₃ (12).

Orcylaldehyd: Orcin, Zn(CN)₂, HCl oder HCN, HCl (13).

Kresorcylaldehyd: Kresorcin, HCN, HCl, AlCl₃ (15).

4.6-Dioxy-2.5-dimethylbenzaldehyd, 4-Methylaether: 2.6-Dioxy-1.4-dimethylbenzolmonomethylaether, HCN, HCl, AlCl₃ (25).

Modifikationen der Blausäuremethode.

Aus mehrwertigen Phenolen, *Knallquecksilber* und Salzsäure entstehen die Oxime von Phenolaldehyden. Man spaltet mit verdünnter Salzsäure:



2.4-Dioxybenzaldehyd: Resorcin, Knallquecksilber, HCl (4).

Orcylaldehyd: Orcin, Knallquecksilber, HCl (13).

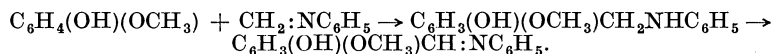
Mit *Formanilid* und POCl₃ bilden sich Phenylimine von Phenolaldehyden:



Man verseift mit Lauge.

2.4-Dioxybenzaldehyd: Resorcin, Formanilid, POCl₃ (4).¹

Aus Phenolaethern und Anhydroformaldehydanilin erhält man Oxybenzyl-aniline, die mit Nitrobenzol und KOH zu Oxybenzalanilinen dehydriert und weiter zu Oxyaldehyden aufgespalten werden:²



Aus mehrwertigen Phenolen, *Bromcyan* und ZnCl₂, HCl³ werden Phenolaldehydchlorimine erhalten, die kochendes Wasser zerlegt.

2.4-Dioxybenzaldehyd: Resorcin, ZnCl₂, Bromcyan, HCl (4).

Mit *Formalin* und ar. Nitroverbindungen:

2.4-Dioxybenzaldehyd: Resorcin, Formalin, HCl, nitrobenzolsulfosaures Na, Fe (4).

2.5-Dioxybenzaldehyd: Hydrochinon, Formalin, ar. Hydroxylaminsulfosäure (5).

3.4-Dioxybenzaldehyd: Brenzcatechin, Formalin, HCl, nitrobenzolsulfosaures Na, Fe; *Vanillin:* Guajacol, Formalin, Nitrobenzolsulfosäure, verd. H₂SO₄, Fe (6).

Orcylaldehyd: Orcin, Formalin, ar. Hydroxylaminsulfosäure (13).

Weitere Synthesen.

4.5-Dioxy-m-toluyaldehyd, 3-Chlor-5-methylaether: Vanillin, Chlormethylalkohol, mit HCl oder POCl₃ (14).

3.4-Dioxyzimtaldehyd, Dimethylaether: Veratrumaldehyd, Acetaldehyd, KOH (29).

¹ Auch aus 5 g Resorcin, 9 g Diphenylformamidin, 6 Stn. 100°. A: 50%. SHOE-SMITH, HALDANE: Journ. chem. Soc. London **123**, 2705 (1923).

² D. R. P. 563 128 (1932).

³ KARRER: Helv. chim. Acta **2**, 92 (1919). — JOHNSON, LANE: Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 353 (1921).

Oxyaldehydalkohole.

5-Oxymethylsalicylaldehyd: Salicylaldehyd, Formalin, HCl (17).

5-Oxymethyl-2-oxy-3-methylbenzaldehyd: 2-Oxy-3-methylbenzaldehyd, Formalin, HCl (26).

2-β-Dioxy-α,α-dimethylhydrozimtaldehyd: Isobutyraldehyd, Salicylaldehyd, K₂CO₃ oder Eg-HCl (30).

3-β-Dioxy-α,α-dimethylhydrozimtaldehyd, *3-Aethylaether*: Isobutyraldehyd, m-Aethoxybenzaldehyd, K₂CO₃ (31).

X. Dioxyketone.

FRIESSche Verschiebung.

Nach den S. 965 gegebenen Erläuterungen erfolgt die Umlagerung der Phenol-ester dimolekular, indem der Säurerest eines Estermoleküls in ein zweites Phenolmolekül als Ketogruppe eintritt. Da bei der Umlagerung der Diester mit einem Mol AlCl₃ nur Monoketon entsteht und der zweite Acetylrest nutzlos abgespalten wird, kann durch Hinzufügen eines Moleküls freien Phenols als Akzeptor die Ausbeute wesentlich, oft auf 100% gesteigert werden.¹

Chinacetophenon: Hydrochinonacetat, AlCl₃ (8).

3,4-Dioxyacetophenon: Brenzcatechindiäacetat, Nitrobenzol, AlCl₃. *ω-Chlorderivat*: Brenzcatechinmonochloracetat, POCl₃² (10).

3,4-Dioxybutyrophenon: Brenzcatechindibutyrat, Brenzcatechin, Nitrobenzol, AlCl₃ (28).

4-Aethyl-6-acetyl-1,3-dioxybenzol: Aethylresorcindiäacetat, Aethylresorcin, Nitrobenzol, AlCl₃ (10 c).

Analog die *Homologen* und *4-Aethyl-6-benzoyl-1,3-dioxybenzol* (10 c).

4-Propyl-6-acetyl-1,3-dioxybenzol: Propylresorcindiäacetat, Propylresorcin, Nitrobenzol, AlCl₃ (10 b).

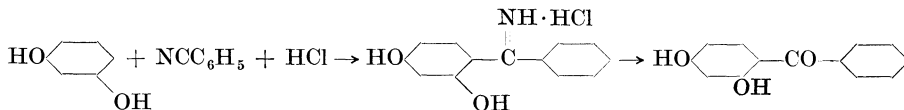
Analog die *Homologen* und *4-Propyl-6-benzoyl-1,3-dioxybenzol* (10 b).

Paeonol, *Isopaeonol*: Acetylmonomethylresorcin, Nitrobenzol, AlCl₃ (7).

Acetovernon: Acetylmonomethylresorcin, Nitrobenzol, AlCl₃ (22).

Verfahren von HOESCH, HOUBEN.

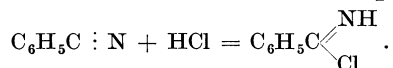
Dieses Verfahren kann als eine Übertragung der GATTERMANNschen Blausäuremethode auf die Ketonreihe angesehen werden: an Stelle von Blausäure werden Nitrile verwendet, die mit mehrwertigen Phenolen, namentlich solchen mit m-ständigen Hydroxylen und mit HCl Ketimide liefern. Durch Kochen mit Wasser werden die Oxyketone in Freiheit gesetzt:



¹ BUCHWALD: Diss. Kiel (1928). — DELIGIANNIS: Diss. Kiel (1928). — ROSENMUND, LOHFERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 2603 (1928). — ROSENMUND, BUCHWALD, DELIGIANNIS: Arch. Pharmaz. **271**, 342 (1933).

² OTT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1071 (1926).

Nitril und HCl treten zunächst zum Imidechlorid der betreffenden Säure zusammen, das sich mit dem Phenol unter Salzsäureabspaltung kondensiert:¹



Resacetophenon: Resorcin, Acetonitril, ZnCl_2 , HCl (7).

Isoracetophenon: Orcin, Acetonitril, ZnCl_2 , HCl (22).

Aspidinol: Methylphloroglucin- β -monomethyläther, Butyronitril, ZnCl_2 , HCl (22 a).

Kondensation von Phenolen mit Fettsäuren² und Chlorzink, SnCl_4 , AlCl_3 oder POCl_3 .

Resacetophenon: Resorcin, Essigsäure, ZnCl_2 (7).

Chinacetophenon: Hydrochinon, Essigsäure, ZnCl_2 (8).

3.4-Dioxyacetophenon, *3-Methyläther*: Guajacol, Acetanhydrid, ZnCl_2 oder AlCl_3 (10).

4-Propionylresorcin: Resorcin, Propionsäure, ZnCl_2 (19).

2-Propionylhydrochinon: Hydrochinon, Propionsäure, ZnCl_2 (20).

Orcacetophenon: Orcin, Essigsäure, POCl_3 (24).

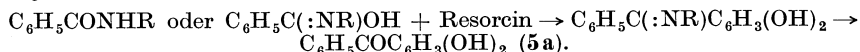
Butyrylresorcin: Buttersäure, Resorcin, ZnCl_2 (27).

3.4-Dioxybutyrophenon, α -*Bromderivat*: Brenzcatechin, α -Brombuttersäure, ZnCl_2 oder POCl_3 (28).

4-Myristylbrenzcatechin: Brenzcatechin, Myristinsäure, SnCl_4 (33).

Tetradecyl(3.4-dioxyphenyl)keton: Brenzcatechin, Pentadecylsäure, SnCl_4 (34).

2.4-Dioxybenzophenon: Benzanilid oder Benzamid, Resorcin mit ZnCl_2 und POCl_3 .³ Mit KOH kochen.



Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

Resacetophenon: Resorcin, Acetylchlorid, ZnCl_2 (7).

Chinacetophenon, *Dimethyläther*: Hydrochinondimethyläther, Acetylchlorid, AlCl_3 (8).

3.4-Dioxyacetophenon, *Dimethyläther*: Veratrol, Acetylchlorid, AlCl_3 ; ω -*Chlorderivat*: Veratrol, Chloracetylchlorid, AlCl_3 (10).

p-Oxyphenacylalkohol, *Phenyläther*: Anisol, Phenoxyacetylchlorid, AlCl_3 (11).

4-Propionylbrenzcatechin, *Dimethyläther*: Veratrol, Propionylchlorid, AlCl_3 (21).

4.5-Dioxy-2-methylacetophenon, *Dimethyläther*: 3.4-Dimethoxytoluol, Acetylchlorid, AlCl_3 (23).

Myristylhydrochinon, *Dimethyläther*: Hydrochinondimethyläther, Myristinsäurechlorid, AlCl_3 (32).

4-Myristylbrenzcatechin, *Dimethyläther*: Veratrol, Myristinsäurechlorid, AlCl_3 (33).

4-Palmitylbrenzcatechin: analog (33).

4-Palmitylresorcin: analog (33).

2-Palmitylhydrochinon, *Dimethyläther*: analog (33).

¹ Als Kondensationsmittel wird meist ZnCl_2 in Aether verwendet. Besser ist aber die Verwendung von AlCl_3 in Chlorbenzol.

p-Phenoxy- ω -trichloracetophenon: 20 g AlCl_3 , 10 ccm Chlorbenzol, 8,5 g Diphenyläther, 10 ccm Trichloracetonitril mit HCl sättigen, 2 T stehen. Mit Wasser aufkochen. A: 70%. HOUBEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 2645 (1931).

² Oder *Säureanhydrid*. FINGER, SCHOTT: Journ. prakt. Chem. (2), 115, 284 (1927).

³ Mit ZnCl_2 oder POCl_3 allein keine Reaktion.

Methode von GRIGNARD.

o-4-Dioxyacetophenon, *Dimethylaether*: AnisylMgBr, Ä, Methoxyacetonitril (9).
 2.6-Dioxyacetophenon, *Dimethylaether*: 2.6-Dimethoxybenzonitril, CH₃MgJ, Ä (10 a).

Durch Sonnenlicht.

Chinacetophenon: Benzochinon, Acetaldehyd, Sonnenlicht (8).

Durch Destillation von Salzen.

3.4-Dioxyacetophenon, 3-Methylaether: vanillinsaures, essigsaures Ca dest. (10).

XI. Ungesättigte Dioxyaldehyde.

CLAISEN'sche Umlagerung.

5-Allylprotocatechualdehyd, 5-Methylaether: 3-Methoxy-4-allyloxybenzaldehyd 210° (40).

5.6-Dioxy-3-allylbenzaldehyd, 5-Methylaether: 3-Methoxy-2-allyloxybenzaldehyd 210° (41).

Weitere Synthesen.

3.4-Dioxyzimtaldehyd, *Dimethylaether*: Veratrumaldehyd, Acetaldehyd, KOH (29).

2.3-Dioxyzimtaldehyd, *Dimethylaether*: o-Veratrumaldehyd, Acetaldehyd, KOH (29).

XII. Ungesättigte Dioxyketone.

4-Oxyphenyl-β-oxyvinylketon, 4-Methylaether: p-Acetylanisol, Ameisensäureester, Na (38 a).

3.4-Dioxybenzalacetone: Protocatechualdehyd, Aceton, Na₂CO₃ (38).

Aethyl(3.4-dioxystyryl)keton, 3-Methylaether: Vanillin, Methylaethylketon, NaOH (44).

Undecyl(3.4-dioxystyryl)keton, *Dimethylaether*: Veratrumaldehyd, Methylundecylketon NaOH (47).

Dodecyl(3.4-dioxystyryl)keton: analog (47).

3.4-Dioxystyrylacetylketon, 3-Methylaether: Vanillin, Methylbutylketon, KOH (46 a).¹

Dioxyhydrindone.

5.6-Dioxyhydrindon-1, *Dimethylaether*: 3.4-Dimethoxyhydrozimtsäurechlorid, AlCl₃ (36).

4.5-Dioxyhydrindon-1, *Dimethylaether*: 2.3-Dimethoxyhydrozimtsäurechlorid, AlCl₃, oder 2.3-Dimethoxyhydrozimtsäure, P₂O₅ (37).

XIII. Oxydialdehyde.

2-Oxyisophthaldialdehyd: Salicylaldehyd, CHCl₃, NaOH (35).

4-Oxyisophthaldialdehyd: analog (35).

Thymoldialdehyd: analog (46).

XIV. Dioxynaphthaldehyde.

1.8-Dioxy-2-naphthaldehyd: 1.8-Dioxynaphthalin, HCN, ZnCl₂, HCl (49).

3.4-Dioxy-1-naphthaldehyd: 3.4-Dioxynaphthalin, HCN, HCl, ZnCl₂ (50).

2.6-Dioxy-1-naphthaldehyd: 2.6-Dioxynaphthalin, HCN, HCl, ZnCl₂ (51).

¹ Analog *Homologe*.

- 2.7-Dioxy-1-naphthaldehyd: 2.7-Dioxynaphthalin, HCN, HCl, ZnCl₂ (52).
 4.8-Dioxy-1-naphthaldehyd: 1.5-Dioxynaphthalin, HCN, HCl, ZnCl₂ (53).
 2.4-Dioxy-1-naphthaldehyd: 2.4-Dioxynaphthalin, HCN, HCl, ZnCl₂ (54).
 1.4-Dioxy-2-naphthaldehyd: analog (54).
 2.3-Dioxy-1-naphthaldehyd: analog (54).
 4.7-Dioxy-1-naphthaldehyd: analog (54).

XV. Dioxynaphthylketone.

Methyl(1.8-dioxynaphthyl-2-)keton: 1.8-Dioxynaphthalin, Essigsäure, Acetanhydrid (Acetylchlorid), ZnCl₂. Oder mit 1.1.1-Trichloräthan. 1.8-Diacetoxynaphthalin, ZnCl₂ (55).

XVI. Oxydiketone.

Salicylacetone, 2-Methyläther: 2-Methoxybenzoesäuremethylester, Aceton, Na.

Aethyläther: 2-Aethoxyacetophenon, Essigester, Na-Aethylat (39).

3-Oxybenzoylacetone, *Methyläther*: analog (39).

4-Oxybenzoylacetone, *Methyläther*: analog (39).

2-Oxy-*ω*-propionylacetophenon: 2-Aethoxyacetophenon, Propionsäureester, Na (45).

4.6-Diaceto-*m*-kresol: Acetylacetone, CHCl₃, Na-Aethylat. Aethoxymethylenacetone, K-Acetylacetone (42).

2.4-Diacetyl-1-phenol: 2- oder 4-Acetophenol, FRIESSche Verschiebung.¹

2.6-Diacetyl-*p*-kresol: Methyl-*p*-tolyläther, Acetylchlorid, AlCl₃. *p*-Kresol, Acetylchlorid, AlCl₃ (43).

CLAISEN-Kondensation.

2-Acetylacetophenol: 2-Acetophenol, Essigester, Na² (43 a).

2-Methyl-6-acetylacetophenol: 2-Methyl-6-acetophenol, Essigester, Na³ (43 b).

Ungesättigte Oxydiketone.

ms-Salicylalacetylacetone: Salicylaldehyd, Acetylacetone, Piperidin (48).

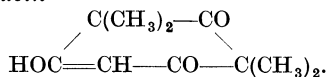
Beschreibung der Synthesen.

1. *Filicinsäure* (CH₃)₂C₆H₃(:O)₂OH.

Methyläther: 2.6-Dioxy-4-methoxy-3-methylbenzoesäure, alk. Na-Methylat, CH₃J kochen.⁴

Analog *Methylfilicinsäuremethylether*.⁴

2. *Tetramethylphloroglucin*



Methyläther: Phloroglucin,⁵ 2.6-Dioxy-4-methoxy-1-methylbenzol⁶ oder 2.4-Dioxy-6-methoxy-1.3-dimethylbenzol⁶ + alk. Na-Methylat, CH₃J kochen. Analog

¹ Die 2-Verbindung wird bei wesentlich niedrigerer Temperatur umgelagert als die 4-Verbindung. WITTIG, SCHULZE: Journ. prakt. Chem. (2), **130**, 81 (1931).

² Analog 2-Acetylaceto-5-methylphenol. A: 60%. 2-Acetylaceto-3.5-dimethylphenol. A: 80%. 2-Acetylaceto-1-naphthol. A: 90%. 2-Acetylaceto-2-naphthol.

³ Analog 4-Methyl-6-octylacetophenol. A: 95%.

⁴ HERZIG, WENZEL: Monatsh. Chem. **23**, 114 (1902); **24**, 110 (1903).

⁵ MARGULIES: Monatsh. Chem. **9**, 1046 (1888). — SPITZER: Monatsh. Chem. **11**, 105 (1890).

⁶ REISCH: Monatsh. Chem. **20**, 498 (1899).

Pentamethylphloroglucinmethylaether,¹ *Tetraethylphloroglucinaethylaether*,² *Pentaethylphloroglucinaethylaether*.²

3. *2.3-Dioxybenzaldehyd* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO}$.

3-Methylaether: 5 g Guajacol, 40 g CHCl_3 , 600 ccm H_2O , 36 g NaOH 6 Stn. kochen. A: gering.³

4. *2.4-Dioxybenzaldehyd* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO}$.

1. 10 g Resorcin, 5 g HCN, 30 g $\ddot{\text{A}}$ mit HCl sättigen, AlCl_3 , mehrere Stunden stehen + 40 g Wasser kochen. A: fast quant.⁴ Mit $\text{Zn}(\text{CN})_2$ A: 95%.⁵ Mit übersch. HCN in $\ddot{\text{A}}$, Bzl, Tetrachloraethan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ oder $\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ bei gew. Temp. A: quant.⁶

2. 22 g Resorcin, 24,2 g Formanilid, 65 ccm $\ddot{\text{A}}$ + 10,5 g POCl_3 15 Min. Wb., 12 Stn. stehen + 45 g NaOH, 400 ccm Wasser kochen. A: 43%.⁷

3. 5 g Resorcin, 80 g NaOH, 550 ccm Wasser + allm. 80 g CHCl_3 62°, dann kochen.⁸

4. 21 g Aetherfeuchtes Knallquecksilber, 10 g Resorcin, 80 ccm $\ddot{\text{A}}$ E.K. mit HCl sättigen, 12 Stn. stehen. A: 6,2 g Oxim.⁹

5. Nitrobenzolsulfosaures Na, Resorcin, Wasser + HCl-halt. Formalin, Eisenspäne 24 Stn. stehen. Mit sehr verd. NaOH kochen.¹⁰

6. 10 g Resorcin, 150 ccm $\ddot{\text{A}}$, 3 g ZnCl_2 , 5 g Bromcyan. Mehrere Stunden HCl einl., 12 Stn. stehen. 20 Min. mit Wasser kochen. A: sehr gut.^{7, 11}

Dimethylaether: 1. 20 g Resorcindimethylaether, 20 g HCN, 30 g Bzl E.K. + 30 g AlCl_3 . Bei 0°, später 4 Stn. 40—45° HCl einl. A: fast quant.¹²

2. 60 g Resorcindimethylaether, 350 ccm $\ddot{\text{A}}$, 40 g ZnCl_2 , 85 ccm HCN. 3 Stn. HCl einl. Mit 1500 ccm Wasser aufkochen. A: fast quant.¹³

5. *2.5-Dioxybenzaldehyd* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO}$.

1. 10 g Hydrochinon, 100 g CHCl_3 , 550 ccm 18proz. KOH 8 Stn. Wb. schütteln.¹⁴

2. Hydrochinon, Formalin, ar. Hydroxylaminsulfosäure.¹⁵

6. *3.4-Dioxybenzaldehyd (Protocatechualdehyd)*.

1. 10 g Brenzcatechin, 100 g CHCl_3 , 600 g 16proz. NaOH 6 Stn. kochen.¹⁶

2. 11 g Brenzcatechin, 30 g nitrobenzolsulfosaures Na, 600 g Wasser 0° + 75 g konz. HCl, 8 g 38proz. Formalin, 25 g Eisenspäne 1 T stehen.¹⁵

3-Methylaether (Vanillin): 1. Alk. KOH(NaOH) auf 10 T. heiße alk. Lösung von Guajacol, CHCl_3 .¹⁷

2. Guajacol, HCN, Bzl, ZnCl_2 , Kieselgur; HCl einl. A: 70%.¹⁸

3. Guajacol, Formalin, Eisenspäne in Nitrobenzolsulfosäure, verd. H_2SO_4 .¹⁵

¹ Siehe Note 5 auf S. 1005.

² HERZIG, ZEISEL: Monatsh. Chem. **9**, 221, 882 (1888).

³ TIEMANN, KOPPE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 2021 (1881).

⁴ GATTERMANN, KÖBNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 278 (1899).

⁵ ADAMS, LEVINE: Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 2376 (1923).

⁶ HINKEL, AYLING, BEYNON: Journ. chem. Soc. London **1936**, 184.

⁷ JOHNSON, LANE: Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 353 (1921).

⁸ TIEMANN, LEWY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 2211 (1877).

⁹ SCHOLL, BERTSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 1443 (1901).

¹⁰ D. R. P. 105798 (1898). ¹¹ KARRER: Helv. chim. Acta **2**, 92 (1919).

¹² GATTERMANN: Liebigs Ann. **357**, 369 (1907).

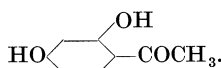
¹³ LIEBERMANN, LINDENBAUM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 1612 (1908).

¹⁴ NEUBAUER, FLATOW: Ztschr. physiol. Chem. **52**, 380 (1907).

¹⁵ D. R. P. 105798 (1898).

¹⁶ TIEMANN, KOPPE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 2015 (1881).

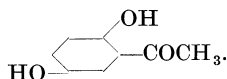
¹⁷ D. R. P. 80195 (1895). ¹⁸ D. R. P. 189037 (1907).

7. *Resacetophenon*

1. 10 g Resorcin, 15 g Eg, 15 g $ZnCl_2$ 1 St. 150° . A: 65%.^{1, 2} Mit Acetylchlorid, $ZnCl_2$. A: 58%.³

2. 5 g Resorcin, 3 g Acetonitril, 2 g $ZnCl_2$, 25 ccm Ä. 1 St. HCl einl. Mehrere Stunden stehen. A: 70%.⁴

1-Methylaether (Paeonol) und *3-Methylaether (Isopaeonol)*: 20 g Acetylmonomethylresorcin, 100 g Nitrobenzol, 12 g $AlCl_3$ (in $1/2$ St.), 24 Stn. stehen. Paeonol A: 2,5 g. Isopaeonol A: 2,2 g.⁵

8. *Chinacetophenon*

1. 10 g Hydrochinon, 15 g Eg, 15 g $ZnCl_2$ $140-145^\circ$.⁶

2. 5 g Benzochinon, 30 ccm Acetaldehyd 3 Mon. Sonnenlicht. A: leidlich gut.⁷

3. 5 g Hydrochinonacetat, 10 g $AlCl_3$ $1\frac{1}{2}$ Stn. 135° , 20 Min. 160° . A: 3 g.⁸

Dimethylaether: 50 g Hydrochinondimethylaether, 40 g Acetylchlorid, 100 g CS_2 , 40 g $AlCl_3$ 2 Stn. stehen. A: 46%.⁹

9. *ω -4-Dioxyacetophenon.*

Dimethylaether: AnisylMgBr, Ä + 20 g Methoxyacetonitril 12 Stn. stehen. A: 15 g.¹⁰

10. *3.4-Dioxyacetophenon.*

5 g Brenzcatechindiacetat, 20 g Nitrobenzol, 7 g $AlCl_3$ 2 Stn. 75° . A: 80%.¹¹

3-Methylaether, Apocynin: 1. Vanillinsäures, essigsäures Ca dest. A: gering.¹²

2. 60 g Guajacol, 120 g Eg, 20 g $ZnCl_2$, 20 g $AlCl_3$ 2 Stn. $140-150^\circ$. A: gering.¹²

3. 100 g Guajacol, 88 g Acetanhydrid, 120 g $ZnCl_2$ 3 Min. kochen, dest. A: 36 g.¹³

Dimethylaether: 500 g Veratrol, 340 g Acetylchlorid, 1250 ccm CS_2 0° + in 1 St. 500 g $AlCl_3$. Kurz 50° . A: über 500 g.¹⁴

ω -Chlorderivat: 1. Veratrol, Chloracetylchlorid, Nitrobenzol, $AlCl_3$ 40° 8 Stn. A: 82%.¹⁵

2. Brenzcatechinmonochloracetat + 10% $POCl_3$, 1 Vol. Bzl 2 T Wb. A: 90%.¹⁶

10 a. *2.6-Dioxyacetophenon.*

Dimethylaether: 36 g CH_3J , 7 g Mg, 200 ccm Ä + in 8 Min. 12,4 g 2.6-Dimethoxybenzonnitril, 150 ccm Toluol $1/4$ St. Wb. Abdest. bis reines Toluol übergeht, + 100 ccm Toluol 3 Stn. kochen. A: 10,3 g.¹⁷

¹ NENCKI, SIEBER: Journ. prakt. Chem. (2), **23**, 150 (1881).

² Siehe Note 7 auf S. 1006. ³ EIJKMAN: Chem. Weekbl. **1**, 453 (1904).

⁴ HOESCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 1125 (1915).

⁵ MAUTHNER: Journ. prakt. Chem. (2), **136**, 205 (1933).

⁶ NENCKI, SCHMID: Journ. prakt. Chem. (2), **23**, 546 (1881).

⁷ KLINGER, KOLVENBACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 1214 (1898).

⁸ WITTIG: Liebigs Ann. **446**, 182 (1926).

⁹ KAUFFMANN, BEISSWENGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 791 (1905).

¹⁰ PRATT, ROBINSON: Journ. chem. Soc. London **123**, 750 (1923).

¹¹ ROSENMUND, LOHFERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 2603 (1928).

¹² FINNEMORE: Journ. chem. Soc. London **93**, 1518 (1908).

¹³ FINGER, SCHOTT: Journ. prakt. Chem. (2), **115**, 284 (1927).

¹⁴ MANNICH: Arch. Pharmaz. **248**, 137 (1910). — KUNODA, MATSUKUMA: Scient.

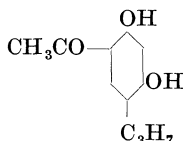
Papers Inst. physical chem. Res. **18**, 51, 61 (1932).

¹⁵ STEPHEN, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London **105**, 1049 (1914).

¹⁶ OTT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1071 (1926).

¹⁷ MAUTHNER: Journ. prakt. Chem. (2), **139**, 291 (1934).

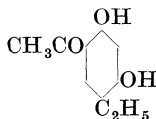
10b. 4-Propyl-6-acetyl-1.3-dioxybenzol



13 g Propylresorcindiäacetat, 8 g Propylresorcin, 14 g AlCl_3 , 65 ccm Nitrobenzol 4 Stn. 50° . A: quant.¹

4-Propyl-6-propionyl-1.3-dioxybenzol, 4-Propyl-6-butryl-1.3-dioxybenzol, 4-Propyl-6-valeryl-1.3-dioxybenzol, 4-Propyl-6-caproyl-1.3-dioxybenzol, 4-Propyl-6-benzoyl-1.3-dioxybenzol analog.

10c. 4-Aethyl-6-acetyl-1.3-dioxybenzol



10 g Aethylresorcindiäacetat, 7 g Aethylresorcin, 100 ccm Nitrobenzol $0^\circ + 7,5$ g AlCl_3 24 Stn. stehen, 3—4 Stn. $50-60^\circ$. A: fast quant.¹

4-Aethyl-6-propionyl-1.3-dioxybenzol, 4-Aethyl-6-butryl-1.3-dioxybenzol, 4-Aethyl-6-valeryl-1.3-dioxybenzol, 4-Aethyl-6-caproyl-1.3-dioxybenzol, 4-Aethyl-6-benzoyl-1.3-dioxybenzol analog.

11. *p*-Oxyphenacylalkohol $\text{HO}C_6H_4\text{COCH}_2\text{OH}$.

Phenyläther: Anisol, Phenoxyacetylchlorid, AlCl_3 .²

12. 4.5-Dioxy-*o*-toluylaldehyd $(\text{HO})_2C_6H_2(\text{CH}_3)\text{CHO}$.

5-Methyläther: 3-Oxy-4-methoxy-1-methylbenzol, CHCl_3 , NaOH, Wasser, Wb.³
Dimethyläther: 15 g 3.4-Dimethoxy-1-methylbenzol, 20 g Bzl, 17 g HCN, 25 g AlCl_3 0° . HCl unter Hg-Druck einl., zuletzt 1 St. 30° . A: fast quant.⁴

13. Orcylaldehyd $(\text{HO})_2C_6H_2(\text{CH}_3)\text{CHO}$.

1. 20 g Orcin, 200 ccm Ä, $1\frac{1}{2}$ Mol $\text{Zn}(\text{CN})_2$ rühren, 2 Stn. HCl einl., mit Wasser aufkochen, 15 Stn. stehen. A: 85%.⁵ Oder 12 g Orcin, HCN, Ä, HCl einl. Kochen mit Wasser. A: 13,5 g.⁴
2. 5 g Orcin, 50 g KOH, 250 g Wasser Wb. + 24 g CHCl_3 .⁶
3. 10 g Orcin, 20 g aetherfeuchtes Knallquecksilber, 90 ccm Ä. HCl einl. Spalten mit verd. HCl. A: 7,7 g Oxim.⁷
4. Orcin, Formalin, ar. Hydroxylaminsulfosäure.⁸

14. 4.5-Dioxy-*m*-toluylaldehyd $(\text{HO})_2C_6H_2(\text{CH}_3)\text{CHO}$.

3-Chlor-5-methyläther: Vanillin, Chlormethylalkohol + konz. HCl oder POCl_3 .⁹

15. Kresorcylaldehyd $(\text{HO})_2C_6H_2(\text{CH}_3)\text{CHO}$.

7 g Kresorcin, 60 g Bzl, 10 ccm HCN, 15 g AlCl_3 . 3 Stn. HCl einl. Zers. mit verd. HCl. A: 90%.⁴

¹ ROSENMOND, BUCHWALD, DELIGIANNIS: Arch. Pharmaz. **271**, 342 (1933).

² STOERMER, ATENSTÄDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 3565 (1902).

³ D. R. P. 91 170 (1896).

⁴ GATTERMANN: Liebigs Ann. **357**, 340, 370 (1907).

⁵ ADAMS, LEVINE: Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 2376 (1923).

⁶ TIEMANN, HELCKINBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 1000 (1879).

⁷ SCHOLL, BERTSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 1444 (1901).

⁸ D. R. P. 105798 (1898).

⁹ D. R. P. 114194 (1900), 120374 (1901).

16. *5,6-Dioxy-m-toluyaldehyd* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{CHO}$.

5-Methylaether: 10 g Kreosol, 100 g CHCl_3 , 600 g 16proz. NaOH 6 Stn. kochen.¹

17. *5-Oxymethylsalicylaldehyd* $\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCHO}$.

10 g Salicylaldehyd, 15 g 40proz. Formalin, 50 g konz. HCl 10 Min. kochen, schütteln. A: 25%.²

18. *Dimethylresorcyaldehyd*.

30 g Dimethylresorcin, 3 Vol. Bzl, 2 Mol $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 0° rühren, 1 St. HCl einl. + allm. $1\frac{1}{2}$ Mol AlCl_3 , 4 Stn. langsam HCl einl. 40—45°. A: 80%.³

19. *4-Propionylresorcin* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$.

25 g Propionsäure, 10 g Resorcin, 25 g ZnCl_2 kochen. A: 86%.⁴

20. *2-Propionylhydrochinon* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$.

10 g Propionsäure, 10 g Hydrochinon, 20 g ZnCl_2 kurz 190°. ⁵

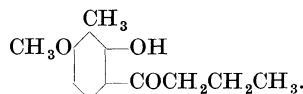
21. *4-Propionylbrenzcatechin* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$.

Dimethylaether: 35 g Veratrol, Propionylchlorid, CS_2 (Petrolaether), AlCl_3 . A: 15 g.⁶

22. *Isoorcacetophenon* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$.

6 g Orcin, 3 g Acetonitril, 30 ccm Ä, 2 g ZnCl_2 , 2 Stn. HCl einl. Mit Wasser kochen. A: 5 g.⁷

1-Methylaether: Acetovernon, 6 g Acetylmonomethylorcin, 30 g Nitrobenzol 0° + 4 g AlCl_3 . A: 3,1 g.⁸

22 a. *Aspidinol*

1,5 g Methylphloroglucin- β -monomethylaether, 10 ccm Ä, 0,8 g Butyronitril, 0,5 g ZnCl_2 . Mehrere Stunden HCl einl.⁹

23. *4,5-Dioxy-2-methylacetophenon* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$.

Dimethylaether: 50 g 3,4-Dimethoxytoluol, 30 g Acetylchlorid, 200 ccm CS_2 , 100 g AlCl_3 24 Stn. 20°, 2 Stn. Wb.¹⁰

24. *Orcacetophenon* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$.

9 g Orcin, 13,5 g Eg 100—110° + allm. 18 g POCl_3 . Noch $\frac{1}{4}$ St. 110°. ¹¹

25. *4,6-Dioxy-2,5-dimethylbenzaldehyd* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$.

4-Methylaether (Rhizoninaldehyd): 2 g 2,6-Dioxy-1,4-dimethylbenzolmonomethylaether, 10 ccm Bzl, 5 ccm HCN, 4 g AlCl_3 0°. $\frac{1}{4}$ St. HCl einl., mit Wasser kochen. $1\frac{1}{4}$ Stn. stehen. A: 1,5 g.¹²

¹ TIEMANN, KOMPPA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 2027 (1881).

² STOERMER, BEHN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2456 (1901).

³ ADAMS, MONTGOMERY: Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 1519 (1924).

⁴ JOHNSON, LANE: Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 354 (1921).

⁵ GOLDZWEIG, KAISER: Journ. prakt. Chem. (2), **43**, 93 (1891).

⁶ JOHNSON, HODGE: Journ. Amer. chem. Soc. **35**, 1022 (1913).

⁷ HOESCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 1127 (1915).

⁸ MAUTHNER: Journ. prakt. Chem. (2), **136**, 205 (1933).

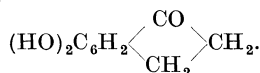
⁹ KARRER, WIDMER: Helv. chim. Acta **3**, 394 (1920).

¹⁰ HARDING, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London **97**, 1127 (1910).

¹¹ RASINSKI: Journ. prakt. Chem. (2), **26**, 59 (1882).

¹² SONN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 2591 (1916).

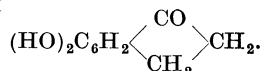
26. *2-Oxy-3-methyl-5-oxymethylbenzaldehyd* $\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{OHCHO}$.
5 g 2-Oxy-3-methylbenzaldehyd, 6 g 40proz. Formalin, 25 g konz. HCl 10 Min. kochen. Mehrere Stunden stehen.¹
27. *Butyrylresorcin*.
30 g Buttersäure, 12 g Resorcin, 30 g ZnCl_2 kochen. A: 76%.²
28. *3.4-Dioxybutyrophenon* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
2 g Brenzcatechindibutytrat, Nitrobenzol, 4 g AlCl_3 , 0,9 g Brenzcatechin 2 Stn. 80°. A: 70%.³
 α -Bromderivat: α -Brombuttersäure, Brenzcatechin, POCl_3 , ZnCl_2 .⁴
29. *3.4-Dioxyzimtaldehyd*.
Dimethylaether: 48 g Veratrumaldehyd, 400 ccm 50proz. Methanol, 2 ccm 5proz. KOH 68—70° + in 5 Stn. 205 ccm 7proz. Acetaldehyd, 200 Tr. 5proz. KOH. A: 15 g.⁵ Analog *2.3-Dioxyzimtaldehyd*, *Dimethylaether*.⁵
30. *2- β -Dioxy- α - α -dimethylhydrozimaldehyd* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CHOHC}(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$.
Isobutyraldehyd, Salicylaldehyd in Wasser + mäßig konz. K_2CO_3 oder in 2 T. Eg, $\frac{1}{20}$ Vol. konz. HCl mehrere Tage stehen.⁶
31. *3- β -Dioxy- α - α -dimethylhydrozimaldehyd* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CHOHC}(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$.
3-Aethylaether: m-Aethoxybenzaldehyd, Isobutyraldehyd, konz. K_2CO_3 .⁷
32. *Myristylhydrochinon* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}[\text{CH}_2]_{12}\text{CH}_3$.
Dimethylaether: 15 g Hydrochinondimethylaether, 26 g Myristinsäurechlorid, Petrolaether, 16 g AlCl_3 . A: 37 g.⁸
33. *4-Myristylbrenzcatechin* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}[\text{CH}_2]_{12}\text{CH}_3$.
Brenzcatechin, Myristinsäure, SnCl_4 , Wb.⁹
Dimethylaether: 27 g Myristinsäurechlorid, 25 ccm Petrolaether, 15 g Veratrol, 15 g AlCl_3 — 5° + 50 ccm Petrolaether 22 Stn. 30—40°. A: 32 g.⁸ Analog *4-Palmitylbrenzcatechin*,⁸ *4-Palmitylresorcin*,¹⁰ *2-Palmitylhydrochinondimethylaether* (A: 78%).¹¹
34. *Tetradecyl(3.4-dioxyphenyl)keton* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}[\text{CH}_2]_{13}\text{CH}_3$.
8 g Brenzcatechin, 8 g Pentadecylsäure, 20 g SnCl_4 2 Stn. Wb. A: 4,6 g.⁹
35. *2-Oxyisophthaldialdehyd* $\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{CHO})_2$.
25 g Salicylaldehyd, CHCl_3 , 4 Mol NaOH, 150 g Wasser 12 Stn. Wb.¹²
Analog *4-Oxyisophthaldialdehyd*.¹²
36. *5.6-Dioxyhydrindon-1*



- ¹ STOERMER, BEHN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2458 (1901).
² JOHNSON, LANE: Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 354 (1921).
³ ROSENMUND, LOHFERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 2603 (1928).
⁴ DZIERZGOWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26 R**, 589 (1893).
⁵ FEUERSTEIN: Journ. prakt. Chem. (2), **143**, 174 (1935).
⁶ HERZOG, KRUK: Monatsh. Chem. **21**, 1095 (1899).
⁷ HILDESHEIMER: Monatsh. Chem. **22**, 499 (1900).
⁸ JOHNSON, KOHMANN: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 1264 (1914).
⁹ MAJIMA, NAKAMURA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 1594 (1915).
¹⁰ KRAFFT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 2270 (1888).
¹¹ KAUFFMANN, GROMBACH: Liebigs Ann. **344**, 67 (1905).
¹² VOSWINCKEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**, 2022 (1882).

Dimethylaether: 3.4-Dimethoxyhydrozimtsäurechlorid, Petrolaether (60—70°), AlCl_3 .¹

37. 4.5-Dioxyhydrindon-1



Dimethylaether: 30 g 2.3-Dimethoxyhydrozimtsäure, 250 ccm Bzl, 100 g P_2O_5 1½ Stn. Wb.² oder 10 g 2.3-Dimethoxyhydrozimtsäure, Bzl, 10 g PCl_5 0° + AlCl_3 . A: 13 g.³

38. 3.4-Dioxybenzalacetone $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CHCOCH}_3$.

Protocatechualdehyd, Aceton, wäss. Na_2CO_3 stehen.⁴

38 a. 4-Oxyphenyl- β -oxyvinylketon $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COCH}:\text{CHOH}$.

4-Methylaether: 1,6 g Na-Staub, 50 ccm Ä, 3,2 g A 0° + 10 g p-Acetylanisol, 7,4 g Ameisensäureester 12 Stn. 0°. A: 95%.⁵

39. Salicylacetone $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{COCH}_3$.

2-Methylaether: 325 g 2-Methoxybenzoesäuremethylester, 370 ccm Ä, 81 g Aceton + allm. 31 g Na 0°, dann 20°, zuletzt Wb. A: 108,5 g.⁶

2-Aethylaether: 2-Aethoxyacetophenon, Essigester, Na-Aethylat. A: 30%.⁷

Analog 3-Oxybenzoylacetone-3-methylaether,⁷ 4-Oxybenzoylacetone-4-methylaether.⁷

40. 5-Allylprotocatechualdehyd $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2\text{CHO}$.

5-Methylaether: 3-Methoxy-4-allyloxybenzaldehyd 3 Stn. 210°. ⁸

41. 5.6-Dioxy-3-allylbenzaldehyd $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2\text{CHO}$.

5-Methylaether: 160 g 3-Methoxy-2-allyloxybenzaldehyd 3 Stn. 210°. A: 45 g.⁸

42. 4.6-Diaceto-m-kresol $\text{HOC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{COCH}_3)_2$.

1. 5 g Acetylacetone, 2,3 g Na, 25 ccm A + gr. Üb. CHCl_3 Rohr 6 Stn. 130°. ⁹

2. 15,6 g Aethoxymethylenacetylacetone, 50 ccm A + 13,8 g K-Acetylacetone 8 Stn. kochen.¹⁰

43. 2.6-Diacetyl-p-kresol $\text{HOC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{COCH}_3)_2$.

1. Methyl-p-tolylaether, 3 Mol Acetylchlorid, CS_2 , AlCl_3 .¹¹

2. 12 g p-Kresol, 12 g Acetylchlorid, 50 ccm Nitrobenzol, 20 g AlCl_3 12 Stn. stehen. 6 Stn. Wb. A: 20%.¹²

43 a. 2-Acetylacetophenol.

10 g 2-Acetophenol, 30 ccm Essigester, 4 g Na 4 Stn. kochen. A: 65%.¹³

43 b. 2-Methyl-6-acetylacetophenol.

20 g 2-Methyl-6-acetophenol, 50 g Essigester, 8 g Na 4 Stn. kochen, 1 T stehen. A: 90%.¹⁴

¹ PERKIN, ROBINSON: Journ. chem. Soc. London **91**, 1080 (1907).

² PERKIN, ROBINSON: Journ. chem. Soc. London **105**, 2388 (1914).

³ RUHEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 280 (1920).

⁴ PEARSON: Pharmac. Journ. (4), **49**, 78 (1919).

⁵ PRATT, ROBINSON, WILLIAMS: Journ. chem. Soc. London **125**, 202 (1924).

⁶ SACHS, HEROLD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 2718 (1907).

⁷ D. R. P. 79173 (1894). ⁸ CLAISEN, EISLER: Liebigs Ann. **401**, 112 (1913).

⁹ KÖTZ, ZÖRNIG: Journ. prakt. Chem. (2), **74**, 439 (1906).

¹⁰ CLAISEN: Liebigs Ann. **297**, 72 (1897).

¹¹ AUWERS: Liebigs Ann. **364**, 167 (1909).

¹² ROSENMUND, SCHULZ: Arch. Pharmaz. **265**, 309 (1927).

¹³ WITTIG: Liebigs Ann. **446**, 169 (1926).

¹⁴ WITTIG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 21 (1925).

44. *Aethyl(3.4-dioxystryl)keton* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CHCOCH}_2\text{CH}_3$.
3-Methylaether: Vanillin, 5 Mol Methylaethylketon, 3,5 Mol konz. NaOH.¹
45. *2-Oxy- ω -propionylacetophenon* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$.
2-Aethoxyacetophenon, Propionsäureester, Na.²
46. *Thymoldialdehyd* $\text{HOC}_6\text{H}(\text{CH}_3)[\text{CH}(\text{CH}_3)_2](\text{CHO})_2$.
50 g Thymol, 130 g CHCl_3 , 160 g NaOH, 3 l Wasser mehrere Stunden kochen.³
- 46 a. *3.4-Dioxystrylbutylketon*.
3-Methylaether: 15,2 g Vanillin, 10 g Methylbutylketon + 30 g 50proz. KOH, 150 g A 6 Stn. kochen.⁴
47. *Undecyl(3.4-dioxystryl)keton* $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{10}\text{COCH}:\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.
Dimethylaether: 2 g Veratrumaldehyd, 2 g Methylundecylketon, A + wenig 10proz. NaOH.⁵
Analog *Dodecyl(3.4-dioxystryl)keton*.⁵
48. *ms. Salicylalacetylacetone* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{C}(\text{COCH}_3)_2$.
12 g Salicylaldehyd, 10 g Acetylacetone, 30 Tr. Piperidin E.K. 6 Stn. stehen.⁶
49. *1.8-Dioxy-2-naphthaldehyd* $(\text{HO})_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{CHO}$.
5 g 1.8-Dioxynaphthalin, 50 ccm Ä, 6 g ZnCl_2 , 12 ccm HCN 0°. HCl einl., 2 T stehen. A: 20%.^{7, 8}
50. *3.4-Dioxy-1-naphthaldehyd* $(\text{HO})_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{CHO}$.
10 g 3.4-Dioxynaphthalin, 50 ccm Ä, 10 g ZnCl_2 , 8 ccm HCN 0°. Rasch HCl einl. 3 Stn. 20°. A: 21%.⁸
51. *2.6-Dioxy-1-naphthaldehyd* $(\text{HO})_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{CHO}$.
5 g 2.6-Dioxynaphthalin, 45 ccm Ä, 5 g ZnCl_2 , 10 ccm HCN. 2 Stn. HCl einl.⁹
52. *2.7-Dioxy-1-naphthaldehyd* $(\text{HO})_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{CHO}$.
5 g 2.7-Dioxynaphthalin, 40 ccm Ä, 6 g ZnCl_2 , 8 ccm HCN 0°. 1 St. HCl einl. A: fast quant.^{8, 9}
53. *4.8-Dioxy-1-naphthaldehyd* $(\text{HO})_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{CHO}$.
5 g 1.5-Dioxynaphthalin, 40 ccm Ä, 5 g ZnCl_2 , 10 ccm HCN. HCl einl. 1/4 St. 20°, 1/2 St. 0°. 2 Stn. stehen 20—25°. ⁹
54. *2.4-Dioxy-1-naphthaldehyd* $(\text{HO})_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{CHO}$.
10 g 2.4-Dioxynaphthalin, 50 ccm Ä, 10 g ZnCl_2 , 8 ccm HCN 0°. Rasch HCl einl. 3 Stn. 20° rühren. A: 42%.⁸
Analog *1.4-Dioxy-2-naphthaldehyd*. A: 13%.⁸ *2.3-Dioxy-1-naphthaldehyd*. A: 62%.⁸ *4.7-Dioxy-1-naphthaldehyd*. A: 64%.⁸

¹ PEARSON: Pharmac. Journ. (4), 49, 78 (1919).² PISTERMANN, TAMBOR: Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 1242 (1912).³ KOBEK: Ber. Dtsch. chem. Ges. 16, 2104 (1883).⁴ NOMURA, TSURUMI: Science Reports Tôhoku Imp. Univ. 16, 563, 565 (1927).⁵ MAJIMA, NAKAMURA: Ber. Dtsch. chem. Ges. 48, 1601 (1915).⁶ KNOEVENAGEL, ARNOT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 4499 (1904).⁷ HELLER, KRETZSCHMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 1105 (1921).⁸ MORGAN, VINING: Journ. chem. Soc. London 119, 178 (1921).⁹ GATTERMANN: Liebigs Ann. 357, 341 (1907).

55. *Methyl(1.8-dioxynaphthyl-2)keton* $(\text{HO})_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{COCH}_3$.

1. 1.8-Dioxynaphthalin + Eg, Acetanhydrid (Acetylchlorid), ZnCl_2 oder + verd. A, 1.1.1-Trichloräthan Rohr 140—150°. ¹
2. 1.8-Diacetoxynaphthalin, Nitrobenzol, ZnCl_2 140—150°. ²

XVII. Verbindungen mit zwei Benzolringen.

Dioxyketone.

Reaktion von FRIEDEL, CRAFTS.

4-Benzoresorcin: Resorcindibenzoat, Benzoylchlorid, ZnCl_2 . Dicarbomethoxy- β -resorcylsäurechlorid, Benzol, AlCl_3 (1).

2-Benzohydrochinon, Dimethyläther: Hydrochinondimethyläther, Benzoylchlorid, AlCl_3 (2).

4-Benzoylbrenzcatechin: Brenzcatechindibenzoat, Benzoylchlorid, ZnCl_2 (4).

5-Benzoylresorcin: Dicarbomethoxy- α -resorcylsäurechlorid, Benzol, AlCl_3 (5).

4.4'-Dioxybenzophenon, Dimethyläther: Anisol, Anissäurechlorid oder COCl_2 , AlCl_3 (6).

2.4-Dioxydesoxybenzoin: Phenylacetylchlorid, Resorcin, AlCl_3 (7).

3.4-Dioxydesoxybenzoin: Phenylacetylchlorid, Brenzcatechin, AlCl_3 (8).

2.5-Dioxydesoxybenzoin: Phenylacetylchlorid, Hydrochinon, AlCl_3 (10).

6.4'-Dioxy-3-methylbenzophenon: Dimethyläther, Anissäurechlorid, Methyl-p-tolyäther, AlCl_3 (12).

2.4-Diacetonaphthol-1: α -Naphtholäther, Acetylchlorid, AlCl_3 (11).

Methode von HÖSCH, HOUBEN.^{3,4}

4-Benzoresorcin: Resorcin, Benzonitril, ZnCl_2 , HCl (1).

2.4-Dioxydesoxybenzoin: Resorcin, Phenylacetoneitril, ZnCl_2 , HCl (7).

Benzoylorcin: Orcin, Benzonitril, ZnCl_2 , HCl (9).

FRIESSche Verschiebung.

4.4'-Dioxybenzophenon: anissaures Phenol, AlCl_3 140° (6).

Aus Phenol, Säure⁵ und ZnCl_2 oder SnCl_4 .

4-Benzoresorcin: Resorcin, Benzoesäure, ZnCl_2 (1).

4-Salicylphenol: Salicylsäure, Phenol, SnCl_4 (3).

4-Benzoylbrenzcatechin: Benzoesäureanhydrid, Brenzcatechin, ZnCl_2 (4).

2.4-Dioxydesoxybenzoin: Phenyllessigsäure, Resorcin, ZnCl_2 (7).

3.4-Dioxydesoxybenzoin: Phenyllessigsäure, Brenzcatechin, ZnCl_2 (8).

2.5-Dioxydesoxybenzoin: Phenyllessigsäure, Hydrochinon, ZnCl_2 (10).

2.4-Dioxy- β -phenylpropiophenon: Hydrozimtsäure, Resorcin, ZnCl_2 (13).

Weitere Synthesen.

4-Benzoresorcin: Resorcin, Benzotrichlorid (1).

4.4'-Dioxybenzophenon: Salol, SnCl_4 (6).

¹ D. R. P. 126 199 (1901), 129 036 (1902).

² D. R. P. 129 035 (1902).

³ Über sterische Behinderung der Reaktion (o-Cyanbenzonitril) YAMASHITA: Science Reports Tôhoku Imp. Univ. (1), **22**, 167 (1933).

⁴ WITTIG: Hab. Marburg (1926). — Liebigs Ann. **446**, 155 (1926).

⁵ Oder Säureanhydrid. ROSHDESTWENSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1075 (1914). Die Kondensation von Guajacol, Acetanhydrid und ZnCl_2 gelingt gut (daneben etwas o- und m-Acetovanillon), mit AlCl_3 dagegen sehr schlecht. REICHSTEIN: Helv. chim. Acta **10**, 394 (1927).

2.3-Dioxyanthron, 3-Methylaether: 4'-Oxy-3'-methoxyditan-2-carbonsäure, H_2SO_4 (25).

2.5-Dioxy-6-methylanthon, Dimethylaether: 2.4'-Dimethoxy-3-methylditan-6-carbonsäure, H_2SO_4 (27 a).

XVIII. Ungesättigte Verbindungen.

Dioxychalkone.

Aus Oxyacetophenonen mit Oxyaldehyden oder aus Acetophenonen und Dioxyaldehyden.

Aus *Oxyacetophenonen mit Oxyaldehyden oder aus Acetophenonen und Dioxyaldehyden*:

3.4-Dioxychalkon, 3-Nitroderivat: 3-Nitroacetophenon, Protocatechualdehyd, HCl (15).

2.2'-Dioxychalkon, 2-Methylaether: 2-Oxyacetophenon, 2-Methoxybenzaldehyd, NaOH (16).

2.4'-Dioxychalkon, 4'-Methylaether: Salicylaldehyd, 4-Methoxyacetophenon, NaOH (17).

3.2'-Dioxychalkon, 3-Methylaether: 3-Methoxybenzaldehyd, 2-Oxyacetophenon, NaOH (18).

4.2'-Dioxychalkon, 4-Methylaether: 2-Oxyacetophenon, Anisaldehyd, NaOH (18 a).

2.4'-Dioxychalkon, 4'-Aethylaether: 2-Oxy-4-aethoxybenzophenon, Benzaldehyd, NaOH. *4-Nitrodimethylaether*: 2.4-Dimethoxyacetophenon, p-Nitrobenzaldehyd, NaOH (19).

4.4'-Dioxychalkon, Dimethylaether: p-Acetylanisol, Anisaldehyd, Na-Aethylat (20).

3.4'-Dioxychalkon, Dimethylaether: 3.4-Dimethoxyacetophenon, Benzaldehyd, NaOH (21).

2.5'-Dioxychalkon, Diaethylaether: 2.5-Diaethoxyacetophenon, Benzaldehyd, NaOH (22).

4.2'-Dioxy-5'-methylchalkon, 4-Methylaether: o-Aceto-p-kresol, Anisaldehyd, NaOH (32).

2.4'-Dioxy-4-isopropylchalkon, 4'-Methylaether: Cuminol, Paeonol, NaOH (33).

2.4-Dioxyphenylstyrylketon: Resacetophon, Benzaldehyd, KOH (26).

2-Oxy-5-methylstyryl-4-oxyphenylketon, 4-Methylaether: 2-Oxy-5-methylbenzaldehyd, Methoxyacetophenon (24 a).

Nach FRIEDEL, CRAFTS.

2.4'-Dioxychalkon: Resorcin, Zimtsäurechlorid, $AlCl_3$ (17).

2.5-Dioxychalkon, Dimethylaether: Hydrochinondimethylaether, Zimtsäurechlorid, $AlCl_3$ (23).

2.6-Dioxychalkon, Diaethylaether: Resorcindiaethylaether, Zimtsäurechlorid, $AlCl_3$ (24).

XIX. Oxyanthrachinone.

Aus Oxybenzoylbenzoesäuren durch Ringschluß.¹

Man kann auch die Bildung der Oxybenzoylbenzoesäure und des Oxyanthrachinons in einem Gange durchführen.

¹ Siehe auch S. 1030.

Aus Monocarbonsäuren.

Die Methode hat keine praktische Bedeutung.

1-Oxyanthrachinon: m-Oxybenzoesäure, Benzoesäure, H_2SO_4 (28).

2-Oxyanthrachinon: ebenso (29).

Aus Phthalsäureanhydrid und Phenolen.

Die Kondensation kann manchmal durch bloßes Erhitzen der Komponenten erzielt werden.¹ Im allgemeinen muß man sich aber eines Kondensationsmittels bedienen. Die früher ausschließlich verwendete Schwefelsäure führt im wesentlichen zur Bildung von Phthaleinen, so daß die Ausbeuten an Oxyanthrachinonen nur wenige Prozente betragen.² Durch Erhitzen auf höhere Temperatur mit Schwefelsäure können allerdings die Phthaleine unter Abspaltung eines Moleküls Phenol in Oxyanthrachinone verwandelt werden, doch wird dadurch das Verfahren kompliziert und die Ausbeuten sind nur ausnahmsweise gut.

Dagegen werden oft sehr gute Resultate erzielt, wenn man Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel verwendet und mit großem Überschuß an Phthalsäureanhydrid arbeitet, das als Lösungsmittel dient.^{3, 4}

4-Nitrophthalsäureanhydrid läßt sich nicht mit Phenol kondensieren.⁵

Sehr wertvoll ist auch hier die Anwendung der $AlCl_3$ - $NaCl$ -Schmelze.⁶

Am sichersten geht man indes, wenn man die *Synthese mit der fertigen Oxybenzoylbenzoesäure* vornimmt. Als Kondensationsmittel dient meist konzentrierte Schwefelsäure oder Monohydrat. Wenn man Sulfurierung fürchtet, verwendet man Oleum, das die Reaktionstemperatur wesentlich herabsetzt. Alkylierte Phenole können dabei verseift werden. Will man dies vermeiden, dann kondensiert man mit P_2O_5 .⁷ Ein Gemisch von P_2O_5 und H_2SO_4 dagegen⁸ dürfte sich in seiner Wirkung nicht von Oleum unterscheiden, es sei denn, daß es ähnlich günstige Eigenschaften aufweist wie Borsäure; worüber aber nichts bekannt ist.⁹

Zusatz von *Borsäure* ist oftmals, auch bei der Anwendung gewöhnlicher, konzentrierter Schwefelsäure, von Vorteil.⁹

Auch durch Erhitzen des Ketonsäurechlorids für sich kann Ringschluß erzielt werden.¹⁰

1-Oxyanthrachinon: m-Oxybenzoesäure, Benzoesäure, H_2SO_4 . 2-(3-Oxybenzoyl)benzoesäure, H_2SO_4 . 4-Chlorderivat: 4-Chlorphenol, Phthalsäureanhydrid, $AlCl_3$ (28).

¹ BAEYER, DREWSON: Liebigs Ann. **212**, 345 (1882). 4-Methyl-1-oxyanthrachinon beim 2tägigen Erhitzen von Phthalsäureanhydrid auf 160—200°. 4-Chlor-1-oxyanthrachinon beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit p-Chlorphenol. D. R. P. 282493 (1915).

² BAEYER, CARO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**, 972 (1874); **8**, 152 (1875). — BIRNKAFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 2068 (1887). ³ D. R. P. 298345 (1916).

⁴ Ohne Lösungsmittel erhält man auch hier meist nur Phthaleine. Sehr gute Ausbeuten an Oxybenzoylbenzoesäuren erhält man dagegen meist, wenn man in Tetrachloräthan-Lösung arbeitet. ULLMANN, SCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 2098 (1919). — ULLMANN, CONZETTI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 830 (1920). — D. R. P. 292066 (1914).

⁵ MITTER, DUTT: Journ. Indian chem. Soc. **13**, 228 (1936).

⁶ WALDMANN, MATHIOWETZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1720 (1931).

⁷ BEHR, VAN DORP: Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**, 578 (1874). D. R. P. 194328 (1906). — BENTLEY, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London **93**, 435 (1908).

⁸ ELBS: Journ. prakt. Chem. (2), **41**, 222 (1890).

⁹ BARNETT: Anthracene and Anthraquinone, S. 132. London. 1921.

¹⁰ DECKER, FELSER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 3001 (1908). — D. R. P. 292066 (1914).

2-Oxyanthrachinon: m-Oxybenzoesäure, Benzoesäure, H_2SO_4 . *3'-Oxybenzoylbenzoesäure*, H_2SO_4 . *3-Chlorderivat*: 4'-Chlor-3'-aminobenzoylbenzoesäure diaz., mit H_2SO_4 . *1.3-Dibromderivat*: Tetrabromphenolphthalein, H_2SO_4 (2).

2-Oxy-1-methylanthrachinon: 4'-Methoxy-3'-methylbenzoylbenzoesäure, H_2SO_4 (36).

4-Oxy-1-methylanthrachinon: p-Kresolphthaleinanhidrid, H_2SO_4 . 6'-Oxy-3'-methylbenzoylbenzoesäure, Oleum, Borsäure. *Tetrachlorderivat*: Tetrachlor-6'-oxy-3'-methylbenzoylbenzoesäurechlorid 200° (37).

3-Oxy-2-methylanthrachinon: o-Kresolphthalein, Phthalsäureanhidrid, H_2SO_4 (38).

4-Oxy-2-methylanthrachinon: 2'-Oxy-4'-methylbenzoylbenzoesäure, Oleum, Borsäure. *1-Chlorderivat*: 5'-Chlor-2'-oxy-4'-methylbenzoylbenzoesäure, Monohydrat (39).

4-Oxy-1.3-dimethylanthrachinon: 2'-Oxy-3'.5'-dimethylbenzoylbenzoesäure, H_2SO_4 oder Oleum (41).

9-Oxynaphthacenchinon: Phthalsäure, α -Naphthol, Borsäure, H_2SO_4 . Phthalsäureanhidrid, α -Naphthol, $AlCl_3$. 2-(1-Oxynaphthoyl-2-)benzoesäure, Borsäure H_2SO_4 (51).

9-Oxy-2.3.6.7-Dibenzanthrachinon: 2.3-Naphthalindicarbonsäureanhidrid, α -Naphthol, $AlCl_3$, $NaCl$ (50).

Diensynthese.

1-Oxy-10-chlor-4.9-anthrachinon: Maleinsäureanhidrid, $AlCl_3$ - $NaCl$ (28).

Analog *1-Oxy-2-methyl-* und *1-Oxy-3-methyl-10-chlor-4.9-Anthrachinon* mit Citraconsäureanhidrid.¹

Methode von MARSCHALK.²

Zur Einführung von Seitenketten in den Anthrachinonkern.

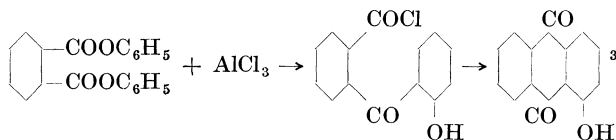
Die Leukoverbindungen der Oxyanthrachinone reagieren in wäss.-alk. Lösung bei Gegenwart von $Na_2S_2O_4$ leicht mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden $R \cdot CHO$, wobei eine Gruppe RCH_2 in o- zum Hydroxyl tritt. Bei den Polyoxyanthrachinon hängt die Zahl der eintretenden Seitenketten von der Stellung der OH-Gruppen und von der Natur des Aldehyds ab. Ähnlich reagieren Aldehydsäuren. Aminoanthrachinone reagieren analog mit CH_2O und CH_2O -Disulfid unter Bildung von o-Methylderivaten. Die Kondensationen werden unter Stickstoff ausgeführt. Dann wird mit Luft oxydiert.

1-Oxy-2-methylanthrachinon: aus der $Na_2S_2O_4$ -Küpe des 1-Oxyanthrachinons mit Formalin 45—50°, bei 95° Rückoxydieren.

2-Oxy-1-methylanthrachinon: analog aus der Küpe des 2-Oxyanthrachinons.

FRIESSche Verschiebung.

1-Oxyanthrachinon aus Diphenylphthalat mit $AlCl_3$:



¹ WALDMANN, POPPE: Liebigs Ann. 527, 190 (1937).

² MARSCHALK, KOENIG, OUROUSSOFF: Bull. Soc. chim. France (5), 3, 1545 (1936).

³ KNAPP: Monatsh. Chem. 58, 182 (1931).

XX. Weitere Verbindungen.

5-Oxy-1.3-dioxo-2-phenylhydrinden, 5-Aethylaether: 5(6)-Aethoxy-3-benzal-phthalid, Na-Aethylat (30).

2-(4-Oxyphenyl-)-1-acetylingen-1-on-3, Methylaether: α -Oxy- β -phenyl- α -(4-methoxyphenyl)propionsäure, Acetanhydrid, H_2SO_4 (44).

2-Oxy-2-indonylhydrindon-1: Hydrindon, Brom, NaOH (48).

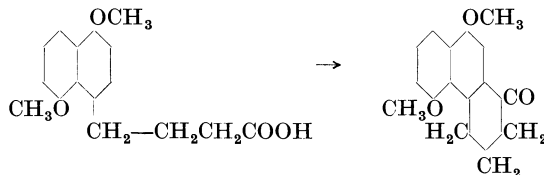
Dioxystilbenaceton, Dimethylaether: Anisaldehyd, Aceton, $ZnCl_2$ (43).

6.7-Dioxy-2-phenyltetralon-1, Dimethylaether: γ -Veratroyl- α -phenylbuttersäure, 80proz. H_2SO_4 aufkochen.¹

1.8-Dioxy-2-benzoylnaphthalin: 1.8-Dioxy-naphthalin, Benzoesäure (Anhydrid, Chlorid), $ZnCl_2$. 1.8-Dioxy-naphthalindibenzoat, $ZnCl_2$ (45).

1.8-Phthalyl-naphthol-2: Phthalsäureanhydrid, β -Naphthol, $AlCl_3$ oder mit Borsäure, H_2SO_4 (52).

1-Keto-5.9-dioxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren, Dimethylaether: 15 g P_2O_5 i. d. sied. Lösung von 3 g γ -(4.8-Dimethoxy-1-naphthyl)buttersäure, Bzl. 3 Stn. kochen.²



1-Oxyphenanthrenchinon: o-Methoxybenzil mit $AlCl_3$ verbacken (47).

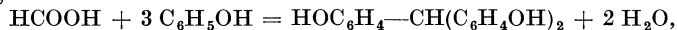
XXI. Verbindungen mit drei Benzolringen.

Aurine.

Die Verbindungen dieser Gruppe werden entweder so erhalten, daß man drei Phenolmoleküle mit einer das Methankohlenstoff liefernden Substanz zusammenschweißt, oder so, daß eines der Phenolmoleküle bereits den Methylrest liefert, oder endlich durch Verwendung von Dioxydiphenylmethanderivaten.

Nur das Aurin selbst ist in reiner Form dargestellt worden; die Homologen sind meist Gemische von Isomeren.

Aurin: Nach dem REIMER, TIEMANNSchen Verfahren aus Phenol, $CHCl_3$, NaOH. Ähnlich aus Phenol mit CCl_4 , Chlorpikrin oder Ameisensäure mit $AlCl_3$ oder $ZnCl_2$.³ Auf der gleichen Reaktionsfolge, wie die Kondensation mit Ameisensäure, beruht die Synthese mittels der leicht unter der Einwirkung von H_2SO_4 zerfallenden Oxalsäure.⁴ Phenol und Ameisensäure vereinigen sich zunächst zu *Leukaurin*,



das durch den Luftsauerstoff in Aurin übergeht.

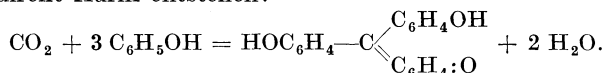
¹ ROBINSON, YOUNG: Journ. chem. Soc. London 1935, 1414.

² HILL, SHORT, STROMBERG: Journ. chem. Soc. London 1937, 937.

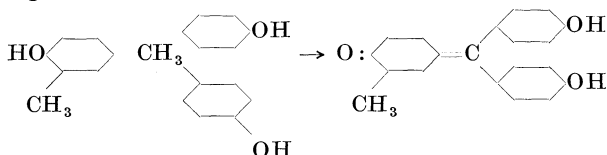
³ Oder mit $SnCl_4$ oder $FeCl_3$.

⁴ E. und O. FISCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 11, 1431 (1878). — DALE, SCHORLEMMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 11, 1556 (1878). — ZULKOWSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. 11, 1431 (1878). — Monatsh. Chem. 16, 360 (1895). — SMITH, STAUB: Ber. Dtsch. chem. Ges. 17, 1740 (1884). — NENCKI, SCHMID: Journ. prakt. Chem. (2), 23, 549 (1881). — NENCKI: Journ. prakt. Chem. (2), 25, 275, 277 (1882). — CARO: Ber. Dtsch. chem. Ges. 26, 255 (1893).

Man kann aber auch annehmen, daß bei der Oxalsäurereaktion nicht die Ameisensäure, sondern das gleichzeitig entstehende CO_2 wirksam ist. In diesem Falle müßte direkt Aurin entstehen:



Die zweite Reaktionsfolge benutzt Phenol, p-Kresol und ein Oxydationsmittel, Lauge und $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oder Arsensäure.¹ Analog können Homologe, wie die *Rosolsäure*, gewonnen werden.¹



Aurin entsteht endlich aus 4,4'-Dioxyditan, Phenol und H_2SO_4 oder aus 4,4'-Dioxybenzophenonchlorid mit Phenol und H_2SO_4 (49).

Über *Kresolaurin* und *Orcinaurin* siehe NENCKI: Journ. prakt. Chem. (2), 25, 273 (1882). — Ber. Dtsch. chem. Ges. 15 R, 1578 (1882).

Weitere Verbindungen.

1-Phenyl-2,3-dibenzoylcyclopropanol-2, 2-Acetylderivat: β,δ -Dibrom- α,ε -dioxo- $\alpha,\gamma,\varepsilon$ -triphenylpentan, *K*-Acetat, CaCO_3 (53).

2,3-Diphenyl-1-(4-oxyphenyl)cyclohexen-3-ol-2-on-5, Methylaether: Benzoin, Anisalaceton oder Anisaldehyd, Aceton, Na-Aethylat (54).

1-Phenyl-5-styryl-2-benzoylcyclohexanol-5-on-3: Dibenzalaceton, Benzoylacetone, Piperidin (55).

4,4'-Dioxy- α -benzoyltritan: Chlorbenzil, Phenol, ZnCl_2 (56).

9-Oxy-10-oxo-9-(10-oxo-9,10-dihydrophenanthryl-9-)dihydrophenanthren: Phenanthron, Luft oder Phenanthren, Phenanthrenchinon (57).

Beschreibung der Synthesen.

1. *4-Benzoresorcin* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

1. Resorcindibenzoat, 2 Mol Benzoylchlorid + wiederholt etwas ZnCl_2 100 bis 120° .²

2. 10 g Resorcin, 15 g Benzoesäure, 15 g ZnCl_2 10 Min. 150° .³

3. Benzotrichlorid, Resorcin in A oder Wasser kochen.⁴

4. 5 g Resorcin, 5 g Benzonitril, 30 ccm Ä, 2 g ZnCl_2 . 3 Stn. HCl einl. 12 Stn. stehen. Mit Wasser kochen. A: 40%.⁵

5. 3,6 g Dicarboxymethoxy- β -resorcylsäurechlorid, 36 g Bzl, 3,5 g AlCl_3 $65-70^\circ$, 1 St. 80° . A: 70%.⁶

2. *2-Benzohydrochinon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

Dimethylaether: 50 g Hydrochinondimethylaether, 50 g Benzoylchlorid, 50 g CS_2 + allm. 50 g AlCl_3 . 2 T stehen. A: 82%.⁷

¹ SIENE KARRER: Organische Chemie, 3. Aufl., 602 (1933).

² DOEBNER: Liebigs Ann. 210, 256 (1881).

³ BAEYER: Liebigs Ann. 372, 86 (1910).

⁴ PFEIFFER: Liebigs Ann. 398, 165 (1913).

⁵ HOESCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 48, 1130 (1915).

⁶ E. FISCHER: Liebigs Ann. 371, 318 (1909).

⁷ KAUFFMANN, GROMBERG: Liebigs Ann. 344, 46 (1905).

3. *4-Salicylphenol* $\text{HO}C_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

50 g Salicylsäure, 50 g Phenol, 40 g SnCl_4 14 Stn. 115—120°, mehrere Stunden 125°.¹

4. *4-Benzoylbrenzcatechin* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

1. 32 g Brenzcatechindibenzoat, 28 g Benzoylchlorid + mehrmals etwas ZnCl_2 120°. Vers. m. alk. KOH.²

2. Benzoessäureanhydrid, Brenzcatechin, ZnCl_2 180°.³

5. *5-Benzoylresorcin* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

10 g Dicarbomethoxy- α -resorcylsäurechlorid, 50 ccm Bzl, 10 g AlCl_3 1 St. 70 bis 75°, $\frac{3}{4}$ Stn. 80°. A: 37%.⁴

5a. *2,4-Dioxybenzophenon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

1. 10 g Benzanilid, 6 g Resorcin, 10,5 g ZnCl_2 , 20 ccm POCl_3 1 St. 130—140°. Mit NaOH kochen. A: 30%.

2. 10 g Benzamid, 9 g Resorcin, 11,2 g ZnCl_2 , 20 ccm POCl_3 in 1 St. auf 140°. Mit 2 n-NaOH kochen. A: 35%.⁵

6. *4,4'-Dioxybenzophenon* $\text{HO}C_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

1. Salol, SnCl_4 .⁶

2. 5 g Anissaures Phenol, 6 g AlCl_3 140°. A: über 4 g.⁷

Dimethylaether: 1. Anisol, Phosgen in CCl_4 , AlCl_3 .⁸

2. Anisol, Anissäurechlorid, CS_2 , AlCl_3 .⁹

7. *2,4-Dioxydesoxybenzoin* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

1. 20 g Phenylelessigsäure, 16 g Resorcin + 30 g ZnCl_2 in 1 St. auf 150°, $\frac{1}{4}$ St. 140°. A: 10%.¹⁰

2. 20 g Phenylacetylchlorid, 15 g Resorcin, 75 g Nitrobenzol, 20 g AlCl_3 70—80°, + 20 g AlCl_3 $\frac{1}{4}$ St. Wb. A: 80%.¹⁰

3. 10 g Resorcin, 10 g Phenylacetonitril, 4 g ZnCl_2 , 60 ccm Ä 0°, 2 Stn. HCl einl. 12 Stn. stehen.¹¹

8. *3,4-Dioxydesoxybenzoin* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

20 g Phenylelessigsäure, 16 g Brenzcatechin, 30 g ZnCl_2 140—150°. Oder Phenylacetylchlorid, Brenzcatechin, Nitrobenzol, AlCl_3 .¹⁰

9. *Benzoylorcin* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$.

Orcin, Benzonitril, Ä, ZnCl_2 , HCl einl. Mit Wasser kochen.¹²

10. *2,5-Dioxydesoxybenzoin* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

16 g Hydrochinon, 20 g Phenylelessigsäure zusammenschmelzen, + 30 g ZnCl_2 150°.¹¹ Oder Phenylacetylchlorid, Hydrochinon, Nitrobenzol, AlCl_3 .¹⁰

¹ BAEYER: Liebigs Ann. **354**, 177 (1907).

² Siehe Note 2 auf S 1018.

³ ROSHDSTWENSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1075 (1914).

⁴ E. FISCHER, FISCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1147 (1913).

⁵ SHAH, MEHTA: Journ. Indian chem. Soc. **13**, 368 (1936).

⁶ STAEDEL: Liebigs Ann. **283**, 179 (1894).

⁷ ROSENKUND, SCHNURR: Liebigs Ann. **460**, 89 (1928).

⁸ AUWERS: Liebigs Ann. **356**, 127 (1907).

⁹ SCHNACKENBERG, SCHOLL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 654 (1903).

¹⁰ FINZI: Monatsh. Chem. **26**, 1123 (1905).

¹¹ CHAPMAN, STEPHEN: Journ. chem. Soc. London **123**, 406 (1923).

¹² Siehe Note 5 auf S. 1018.

11. *2,4-Diacetonaphthol-1* $\text{HOC}_{10}\text{H}_5(\text{COCH}_3)_2$.
 α -Naphtholaethylaether, Acetylchlorid, CS_2 + üb. AlCl_3 .¹
12. *6,4'-Dioxy-3-methylbenzophenon* $\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{COC}_6\text{H}_4\text{OH}$.
Dimethylaether: 8 g Anissäurechlorid, 6 g Methyl-p-tolylaether, 30 g CS_2 , 8 g AlCl_3 mehrere Stunden Wb.²
13. *2,4-Dioxy- β -phenylpropiophenon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.
 30 g Hydrozimsäure, 20 g Resorcin, 30 g ZnCl_2 20 Min. 140—150°. A: 20 g.³
14. *Isolapachol*
- $$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CO}-\text{C}-\text{CH}:\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \text{CO}-\text{COH} \end{array}$$
- 10 g 2-Oxynaphthochinon-1,4, 175 ccm warme verd. Essigsäure, 35 ccm Isovaleraldehyd, 50 ccm HCl (1:2), 20 Min. Wb. A: 9 g.⁴
15. *3,4-Dioxychalkon* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CHCOC}_6\text{H}_5$.
3-Nitroderivat: Protocatechualdehyd, 3-Nitroacetophenon, A mit HCl sätt., sofort aufarbeiten.⁵
16. *2,2'-Dioxychalkon* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHCOC}_6\text{H}_4\text{OH}$.
2-Methylaether: 2,4 g 2-Oxyacetophenon, 2,7 g 2-Methoxybenzaldehyd, wenig A, + 5 g 50proz. NaOH $\frac{1}{2}$ St. 50°. ⁶
17. *2,4'-Dioxychalkon* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHCOC}_6\text{H}_4\text{OH}$.
 2 g Resorcin, 2,6 g Zimtsäurechlorid, 5 g AlCl_3 , 40 ccm Nitrobenzol 12 Stn. stehen.⁷
4'-Methylaether: 7,5 g Salicylaldehyd, 6 g 4-Methoxyacetophenon, A + 24 g 50proz. NaOH 24 Stn. 25°. ⁸
18. *3,2'-Dioxychalkon* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHCOC}_6\text{H}_4\text{OH}$.
3-Methylaether: 3-Methoxybenzaldehyd, 2-Oxyacetophenon, A, konz. NaOH .⁹
- 18 a. *4,2'-Dioxychalkon* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHCOC}_6\text{H}_4\text{OH}$.
4-Methylaether: 5 g 2-Oxyacetophenon, 5 g Anisaldehyd, 50 g A + 10 g 50proz. NaOH 25°. ¹⁰
19. *2',4'-Dioxychalkon* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCOC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.
4'-Aethylaether: 10 g 2-Oxy-4-aethoxybenzophenon, 5,9 g Benzaldehyd, 100 ccm warm. A + 20 g 50proz. NaOH 25°. ¹¹
4-Nitrodimethylaether: 2,4-Dimethoxyacetophenon, p-Nitrobenzaldehyd, A, konz. NaOH stehen. A: gut. ¹²

¹ WITT, BRAUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 3229 (1914).

² AUWERS, RIETZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3517 (1907).

³ BARGELLINI, MARANTONIS: Gazz. chim. Ital. **38** II, 516 (1908).

⁴ HOOKER: Journ. chem. Soc. London **69**, 1362 (1896).

⁵ RUPE, WASSERSUG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 3530 (1901).

⁶ TAMBOR, GUBLER: Helv. chim. Acta. **2**, 107 (1919).

⁷ SHINODA, SATO: Journ. pharmac. Soc. Japan **48**, 109 (1928).

⁸ ZWAYER, KOSTANECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 1337 (1908).

⁹ GUTHZEIT, KOSTANECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 933 (1905).

¹⁰ HERSTEIN, KOSTANECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 318 (1899).

¹¹ EMILEWICZ, KOSTANECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 698 (1898).

¹² KAUFFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 800 (1921).

20. 4,4'-Dioxychalkon $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHCOC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

Dimethylaether: 50 g p-Acetylanisol, 44 g Anisaldehyd, 100 ccm A + 30 ccm 5proz. Na-Aethylat 10 Min. kochen. A: 75 g.¹

21. 3',4'-Dioxychalkon $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCOC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

Dimethylaether: Benzaldehyd, 3,4-Dimethoxyacetophenon, NaOH.²

22. 2',5'-Dioxychalkon $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCOC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

Diaethylaether: 2,5-Diaethoxyacetophenon, Benzaldehyd, A, 50proz. NaOH.³

23. 2,5-Dioxychalkon $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CHCOC}_6\text{H}_5$.

Dimethylaether: 13,8 g Hydrochinondimethylaether, 16,6 g Zimtsäurechlorid, 90 g CS_2 + allm. 13,4 g AlCl_3 0° schütteln, 3 Stn. 50°. A: 75%.⁴

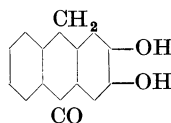
24. 2,6-Dioxychalkon $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CHCOC}_6\text{H}_5$.

Diaethylaether: 2,5 g Resorcindiaethylaether, 2,5 g Zimtsäurechlorid, 2,1 g AlCl_3 , 20 ccm CS_2 E.K. schütteln. A: 60%.⁵

24 a. 2-Oxy-5-methylatyril-4-oxyphenylketon $\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{CH}:\text{CHCOC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

5-Methylaether: 8 g KOH, konz. Lösung, 5 g 2-Oxy-5-methylbenzaldehyd, 8 g Methoxyacetophenon 10 ccm A, 15 ccm A rühren, 21 Stn. stehen. A: 65%.⁶

25. 2,3-Dioxyanthron



3-Methylaether: 2,6 g 3'-Methoxy-4'-oxyditan-2-carbonsäure, 15 ccm H_2SO_4 kurz stehen. A: 77%.⁷

26. 2,4-Dioxyphenylstyrylketon

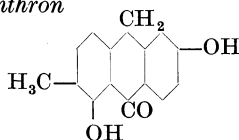


20 g Resacetophenon, 13,3 g Benzaldehyd, 120 ccm Methanol + 40 g KOH, 400 ccm Wasser 3 $\frac{1}{2}$ Stn. 65°. ⁸

27. Methyl-p-oxydibenzoylmethan.

Methylaether: 10 g p-Methoxydibenzoyl-K, 50 ccm Aceton kochen, + 5 g CH_3J , 10 ccm Aceton Wb. A: 7 g.⁹

27 a. 2,5-Dioxy-6-methylanthron



Dimethylaether: 2,4'-Dimethoxyditan-6-carbonsäure, H_2SO_4 10 Min. stehen.¹⁰

¹ STRAUS: Liebigs Ann. **374**, 139 (1910).

² KAUFFMANN, KIESER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 3797 (1913).

³ KOSTANECKI, LÉVY, TAMBOR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 329 (1900).

⁴ SIMONIS, DANISCHEWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2915 (1926).

⁵ SIMONIS, LEAR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2911 (1926).

⁶ ROBINSON, LUNT, ROBERTS, WILLIAMS: Journ. chem. Soc. London **125**, 208 (1924).

⁷ BISTRZYCKI, ZEN-RUFFINEU: Helv. chim. Acta **3**, 381 (1920).

⁸ ELLISON: Journ. chem. Soc. London **1927**, 1722.

⁹ FORKEL: Diss. Leipzig (1925). — WEYGAND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 688 (1928).

¹⁰ BHATTACHARYA, SIMONSEN: Journ. Indian Inst. Science **10** A, 6 (1927).

28. 1-Oxyanthrachinon $C_6H_4(CO)_2C_6H_3OH$.

1. 60 g m-Oxybenzoesäure, 120 g Benzoesäure + 1200 g H_2SO_4 , 120 g Wasser 10 Stn. 180—200°.¹

2. 2-(3-Oxybenzoyl)benzoesäure, H_2SO_4 100°. A: fast quant.²

4-Chlorderivat: 4 g 4-Chlorphenol, 7 g Phthalsäureanhydrid, 20 g $AlCl_3$ 2 $\frac{1}{2}$ Stn. 140—145°. A: sehr gut.³

10-Chlorderivat: 5 g Maleinsäureanhydrid, 7 g 1.4-Chlornaphthol in 60 g $AlCl_3$, 12 g NaCl bei 180°. 30 Min. 210—215°, 15 Min. 220° rühren.⁴

29. 2-Oxyanthrachinon $C_6H_4(CO)_2C_6H_3OH$.

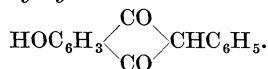
1. 60 g m-Oxybenzoesäure, 120 g Benzoesäure + 1200 g H_2SO_4 , 120 g Wasser 10 Stn. 180—200°.⁵

2. 3'-Oxybenzoylbenzoesäure, H_2SO_4 100°. A: fast quant.²

3-Chlorderivat: 4'-Chlor-3'-aminobenzoylbenzoesäure in Eg- H_2SO_4 diaz. + H_2SO_4 200°. A: fast quant.⁶

1.3-Dibromderivat: 10 g Tetrabromphenolphthalein, 200 g H_2SO_4 8 Stn. 145 bis 150°. A: 70%.⁷

30. 5-Oxy-1.3-dioxo-2-phenylhydrinden



5-Aethylaether: 5(6)-Aethoxy-3-benzalpthalid, alk. Na-Aethylat. A: über 30%.⁸

32. 4.2'-Dioxy-5'-methylchalkon.

4-Methylaether: 5 g o-Aceto-p-kresol, 4,5 g Anisaldehyd, 50 g A + 10 g 50proz. NaOH 2 Stn. 50°. A: 70%.⁹

33. 2'.4'-Dioxy-4-isopropylchalkon $(CH_3)_2CHC_6H_4CH:CHCOC_6H_3(OH)_2$.

4'-Methylaether: Cuminol, Paeonol, alk. NaOH.¹⁰

36. 2-Oxy-1-methylanthrachinon $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)OH$.

4'-Methoxy-3'-methylbenzoylbenzoesäure, H_2SO_4 155°. ¹¹

37. 4-Oxy-1-methylanthrachinon $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)OH$.

1. p-Kresolphthaleinanhydrid, viel H_2SO_4 2 T 160—200°. A: gering.¹²

2. 5 g 6'-Oxy-3'-methylbenzoylbenzoesäure, 40 ccm H_2SO_4 (+ Borsäure, Oleum) $\frac{1}{2}$ St. Wb. A: 64,4%.^{11, 13, 14}

5.6.7.8-Tetrachlorderivat: 3.4.5.6-Tetrachlor-6'-oxy-3'-methylbenzoylbenzoesäure-chlorid langsam 200°. ¹⁵

38. 3-Oxy-2-methylanthrachinon $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)OH$.

20 g o-Kresolphthalein, 30 g Phthalsäureanhydrid, 1 kg H_2SO_4 2 T 160°. A: nicht gut.¹⁶

¹ LIEBERMANN, KOSTANECKI: Liebigs Ann. **240**, 262 (1887).

² D. R. P. 148 110 (1904). ³ D. R. P. 282 493 (1913).

⁴ WALDMANN, POPPE: Liebigs Ann. **527**, 190 (1937).

⁵ LIEBERMANN, KOSTANECKI: Liebigs Ann. **240**, 262 (1887).

⁶ D. R. P. 148 110 (1904). ⁷ BAEYER: Liebigs Ann. **202**, 136 (1880).

⁸ ONNERTZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 3738 (1901).

⁹ AUWERS, ANSCHÜTZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 1533 (1921).

¹⁰ KOSTANECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3671 (1907).

¹¹ BENTLEY, GARDNER, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London **91**, 1631 (1907).

¹² BAEYER, DREWSSEN: Liebigs Ann. **212**, 346 (1882).

¹³ ULLMANN, SCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 2103 (1919).

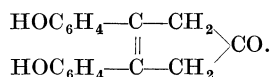
¹⁴ D. R. P. 292 066 (1914).

¹⁵ DECKER, FELSNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 3001 (1908).

¹⁶ BAEYER, FRAUDE: Liebigs Ann. **202**, 165 (1880).

39. 4-Oxy-2-methylanthrachinon $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)OH$.2'-Oxy-4'-methylbenzoylbenzoesäure, H_2SO_4 , Borsäure, Oleum.¹1-Chlorderivat: 10 g 5'-Chlor-2'-oxy-4'-methylbenzoylbenzoesäure, 60 ccm Monohydrat $2\frac{1}{2}$ Stn. Wb. A: 81%.²40. 4'-Oxy-4-formylchalkon $HOC_6H_4COCH:CHC_6H_4CHO$.4'-Methylaether: 1 g Terephthalaldehyd, 1 g p-Methoxyacetophenon, 13 g 96proz. A, 20 ccm Wasser + 2 g 10proz. KOH 15 Min. schütteln. A: gut.³41. 4-Oxy-1.3-dimethylantrachinon $C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)_2OH$.2'-Oxy-3'.5'-dimethylbenzoylbenzoesäure, H_2SO_4 erhitzen. Oder + Oleum stehen.¹42. Disalicylalacetone $HOC_6H_4CH:CHCOCH:CHC_6H_4OH$.Etwas über 2 Mol Salicylaldehyd, Aceton, 8 Vol. A + 4 Mol alk. KOH E.K. 12 Stn. stehen. A: sehr gut.⁴

43. Dioxystilbenacetone

Dimethylaether: 5 g Anisaldehyd, 1 g Aceton, 1 g $ZnCl_2$ 3 Stn. 140° .⁵

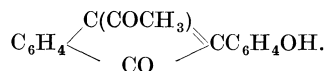
43a. 3.4-Dioxyzimtaldehyd.

Dimethylaether: 48 g Veratrumaldehyd, 400 ccm 50proz. CH_3OH , 2 ccm 5proz. KOH $68-70^\circ$ + in 5 Stn. 205 ccm 7,5proz. Acetaldehydlösung, 200 Tr. 5proz. KOH. A: 15 g.⁶

43b. 2.3-Dioxyzimtaldehyd.

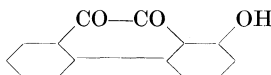
Dimethylaether: 48 g o-Veratrumaldehyd, 350 ccm 60proz. CH_3OH $70-74^\circ$ + in 6 Stn. 215 ccm 7,5proz. Acetaldehyd, 110 Tr. 5proz. KOH. A: 18 g.⁶

44. 2-(4-Oxyphenyl)-1-acetyllinden-1-on-3

Methylaether: α -Oxy- β -phenyl- α -(4-methoxyphenyl)propionsäure, Acetanhydrid, etwas H_2SO_4 .⁷45. 1.8-Dioxy-2-benzoylnaphthalin $C_6H_5COC_{10}H_5(OH)_2$.

- 1.8-Dioxy-naphthalin, Benzoesäure (Anhydrid, Chlorid), $ZnCl_2$.⁸
- 1.8-Dioxy-naphthalindibenzoat, Nitrobenzol, $ZnCl_2$ $140-150^\circ$.⁹

47. 1-Oxyphenanthrenchinon

o-Methoxybenzil mit $AlCl_3$ verbacken.¹⁰¹ Siehe Note 11 auf S. 1022.² Siehe Note 13 auf S. 1022.³ LENDENFELD: Monatsh. Chem. **27**, 978 (1906).⁴ Siehe Note 15 auf S. 1022.⁵ LIPPMANN, FRITSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 1629 (1905).⁶ FEUERSTEIN: Journ. prakt. Chem. (2), **143**, 174 (1935).⁷ JÖRLANDER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 414 (1917).⁸ D. R. P. 126199 (1900).⁹ D. R. P. 129035 (1900).¹⁰ BRASS, WILLIG, HANSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2613 (1930).

48. 2-Oxy-2-indonylhydrindon-1

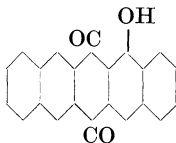


Hydrindon + groß. Üb. Brom in NaOH mehrere Stunden Wb. rühren.¹

49. 4'.4''-Dioxyfuchson, Aurin O:C₆H₄:C(C₆H₄OH)₂.

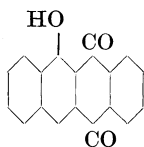
- 1 kg Phenol, 600 g H₂SO₄ mehrere Stunden Wb. + 200 g entw. Oxalsäure 120—125° + in 5—6 T 2mal 200 g Oxalsäure. A: 47%.²
- Phenol, CHCl₃, starke Lauge kochen.³
- 14 g Phenol, 8 g CCl₄, 10 g AlCl₃ (oder 30 g ZnCl₂) 4 Stn. 150—160° im Rühr-autoklaven. A: 95,8%. Oder 20—30 g SnCl₄ oder FeCl₃.⁴
- 3 Mol Phenol, Chlorpikrin, AlCl₃ 2 T Wb. A: gut.⁵
- 30 g Phenol, 10 g Ameisensäure, 40 g ZnCl₂ 3 Stn. 120°.²
- 188 g Phenol, 108 g p-Kresol, 400 g 32proz. NaOH + 300 g Na₂Cr₂O₇, 250 g 32proz. NaOH mehrere Stunden Rohr 180°.⁶
- 4.4'-Dioxydiphenylmethan, Phenol, H₂SO₄ 0° + NaNO₂.⁷
- 4.4'-Dioxybenzophenon, PCl₃; + Phenol, etwas H₂SO₄ kurz 140°.⁸

50. 9-Oxy-2.3.6.7-dibenzanthrachinon



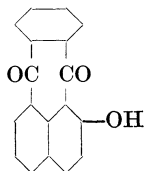
6,6 g 2.3-Naphthoesäureanhydrid, 5 g α-Naphthol, 30 g AlCl₃, 6 g NaCl 190°, 1 St. 200—210°.⁹

51. 9-Oxynaphthacenchinon



- 50 g Phthalsäure, 44 g α-Naphthol, 50 g Borsäure, 500 ccm 97proz. H₂SO₄ 1 St. 160—165°. A: 30%.^{10, 11}
- 2-(1-Oxynaphthoyl-2-)benzoesäure, H₂SO₄, Borsäure 170°.¹¹
- 50 g Phthalsäureanhydrid, 10 g α-Naphthol, 20 g AlCl₃ 190°. A: vorzüglich.¹²

52. 1.8-Phthalyl-naphthol-2



¹ REVIS, KIPPING: Journ. chem. Soc. London **71**, 247 (1897).

² ZULKOWSKI: Monatsh. Chem. **16**, 360 (1895).

³ REIMER, TIEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**, 826, 1268 (1876).

⁴ D. R. P. 68976 (1892).

⁵ ELBS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**, 1275 (1883).

⁶ RUDOLPH: Ztschr. angew. Chem. **19**, 384 (1906).

⁷ CARO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 948 (1892).

⁸ CARO, GRAEBE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 1350 (1888).

⁹ WALDMANN, MATHIOWETZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1720 (1931).

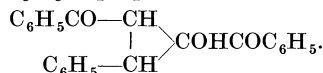
¹⁰ DEICHLER, WEIZMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 549 (1903).

¹¹ D. R. P. 134985 (1902).

¹² D. R. P. 298345 (1917).

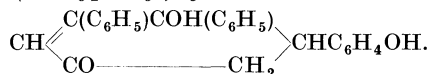
1. 5 g Phthalsäureanhydrid, 1 g β -Naphthol, 2 g AlCl_3 190°.¹
 20. 20 g β -Naphthol, 20 g Phthalsäureanhydrid, 100 ccm H_2SO_4 , 20 g Borsäure
 6 Stn. 160—165°. A: gering.²

53. 1-Phenyl-2.3-dibenzoylcyclopropanol-2



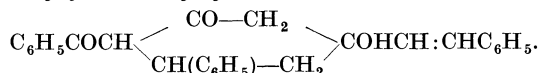
2-Acetylderivat: 10 g β . δ -Dibrom- α . ϵ -dioxo- α . γ . ϵ -triphenylpentan kochen 4 Stn.
 + 10 g K-Acetat, 5 g CaCO_3 , 200 ccm A.³

54. 2.3-Diphenyl-1-(4-oxyphenyl)cyclohexen-3-ol-2-on-5



Methylaether: 6 g Benzoin, 5 g Anisalaceton oder 39 g Anisaldehyd, 1,7 g Aceton,
 100 ccm A + 0,5 g Na, 30 ccm A 2 T stehen.⁴

55. 1-Phenyl-5-styryl-2-benzoylcyclohexanol-5-on-3

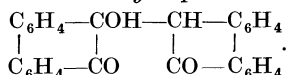


2,5 g Dibenzalaceton, 2 g Benzoylaceton, 15 ccm A, 5 Tr. Piperidin 2 Stn. Wb.⁵

56. 4.4'-Dioxy- α -benzoyltritan $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_5$.

27 g Chlorbenzil, 2 Mol Phenol zusammenschmelzen, + 5 g ZnCl_2 Wb. bis Ende
 der HCl-Entw.⁶

57. 9-Oxy-10-oxo-9-(10-oxo-9.10-dihydrophenanthryl-9-)dihydrophenanthren



1. Phenanthron schmelzen oder in Bzl + Luft ox.⁷
2. Phenanthren, Phenanthrenchinon, Bzl.⁷

XXII. Verbindungen mit vier Benzolringen.

1.2.5-Triphenyl-3-(oxyphenyl)-1.5-dioxopentan, Methylaether: Anisalaceto-
 phenon, Desoxybenzoin, Na-Methylat (66 a).

1.1-Di(p-oxyphenyl)1.2-diphenylaethanon, Dimethylaether: Dimethoxybenzo-
 pinakon mit H_2SO_4 oder Acetylchlorid (66 b).

XXIII. Verbindungen mit vier Sauerstoffatomen.

Trioxyaldehyde.

Methode von REIMER, TIEMANN.

Gallusaldehyd: Dimethylaether, Pyrogallol-1.3-dimethylaether, CHCl_3 , NaOH (4).

Pyrogallolaldehyd: Trimethylaether, Pyrogalloltrimethylaether, CHCl_3 , NaOH (2).

¹ Siehe Note 12 auf S. 1024.

² JUNGHOLT: Diss. Erlangen (1929). — RIECHE, FRÜHWALD: Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1605 (1931). ³ KOHLER, JONES: Journ. Amer. chem. Soc. 41, 126 (1919).

⁴ GARNER: Amer. chem. Journ. 31, 147 (1904).

⁵ BORSCHKE: Liebigs Ann. 375, 170 (1910).

⁶ KEMPINSKI: Bull. Soc. chim. France (3), 7, 609 (1892).

⁷ JAPP, FINDLAY: Journ. chem. Soc. London 71, 1116 (1897).

Blausäuremethode von GATTERMANN.

Pyrogallolaldehyd: Pyrogallol, HCN, HCl mit $ZnCl_2$ oder $AlCl_3$ oder mit $Zn(CN)_2$, HCl; *2-Methyläther*: Pyrogallol-1-methyläther, $Zn(CN)_2$, HCl (2).

Oxyhydrochinonaldehyd: Oxyhydrochinon, HCN, HCl, $ZnCl_2$; *5-Methyläther*: Analog (3).

Phloroglucinaldehyd: Phloroglucin, HCN, HCl; *6-Dimethyläther*: Phloroglucinmonomethyläther, HCN, HCl (5).

2.4.6-Trioxym-toluyaldehyd: 2-Methylphloroglucin, HCN, HCl (11).

2.4.6-Trioxymesitylenaldehyd: 2.4-Dimethylphloroglucin, HCN, HCl (15).

Varianten der GATTERMANNschen Reaktion.

Pyrogallolaldehyd: Pyrogallol, Knallquecksilber, HCl. Pyrogallol, Formanilid, $POCl_3$ (2).

Phloroglucinaldehyd: Phloroglucin, Knallquecksilber, HCl. Phloroglucin, BrCN, HCl, $ZnCl_2$ (5).

Dioxydialdehyde.

Methode von REIMER, TIEMANN.

Resorcindialdehyd: Resorcin, $CHCl_3$, NaOH (21).¹

α -Orcindialdehyd: Orcin, $CHCl_3$, KOH (22).

β -Orcindialdehyd: ebenso (22).

4.4'-Dioxydiphenyldialdehyd-2.2', *Dimethyläther*: 6-Jodmethoxybenzaldehyd, Anilin, Anil, Cu (44).

6.6'-Dioxydiphenyldialdehyd, *Dimethyläther*: 2.2'-Dimethoxydiphenyl, HCN, HCl (43).

Trioxyketone.

FRIESSche Verschiebung.

Gallacetophenon, *3.4-Dimethyläther*: 3-Acetyl-1.2-dimethylpyrogallol, $AlCl_3$ (6).

5-Acetyloxyhydrochinon: Oxyhydrochinontriacetat, $ZnCl_2$ oder mit $AlCl_3$ (8).

Reaktion von FRIEDEL, CRAFTS.

Gallacetophenon: Pyrogallol, Acetylchlorid, $AlCl_3$; *3.4-Dimethyläther*: Pyrogalloltrimethyläther, Acetylchlorid, $AlCl_3$ (6).²

2-Acetylphloroglucin: Phloroglucin, Acetylchlorid, $AlCl_3$; *Trimethyläther*: Phloroglucintrimethyläther, Acetylchlorid, $FeCl_3$ ³ (7).

2.4.5-Trioxypropiophenon, *Trimethyläther*: 1.2.4-Trimethoxybenzol, Propionylchlorid, $AlCl_3$ (14).

5-Acetyloxyhydrochinon: Oxyhydrochinon, Acetonitril, $ZnCl_2$ (8).

Methode von HOESCH, HOUBEN.

2-Acetylphloroglucin: Phloroglucin, Acetonitril, $ZnCl_2$; *Trimethyläther*: Phloroglucintrimethyläther; Acetonitril, $ZnCl_2$, HCl (7).

Fisetol, *ω -Methyläther*: Resorcin, Methoxyacetonitril, HCl; *ω -Äthyläther*: Resorcin, Äthoxyacetonitril, $ZnCl_2$; *2.4-Dimethyläther*: Resorcindimethyläther, Hydroxyacetonitril, HCl (10).

2.4.6-Trioxybutyrophenon: Phloroglucin, Buttersäurenitril, $ZnCl_2$, HCl (16).

2.4.6-Trioxyisobutyrophenon: Phloroglucin, Isobuttersäurenitril, $ZnCl_2$ (18).

2.4.6-Trioxy-3-methylbutyrophenon: Methylphloroglucin, Butyronitril, $ZnCl_2$, HCl (20).

¹ Bessere Darstellung, A: auch so gering. Man kocht mit 20proz. NaOH, $CHCl_3$ 26 Stn. BAKER, KIRBY, MONTGOMERY: Journ. chem. Soc. London 1932, 2876.

² Eine Methoxygruppe wird durch $AlCl_3$ selbst bei -10° verseift.

³ Mit $AlCl_3$ gelangt die Synthese nicht.

Aus Phenolen und Säuren¹ mit ZnCl_2 , SnCl_4 oder H_2SO_4 .

Gallacetophenon: Pyrogallol, Essigsäure, ZnCl_2 . Oder mit Eg, Acetanhydrid, ZnCl_2 (6).

4-Propionylpyrogallol: Pyrogallol, Propionsäure mit H_2SO_4 , ZnCl_2 oder SnCl_4 (13).

4-Butyrylpyrogallol: analog (13).

Aus Phenolen und Säurechloriden.

Gallacetophenon: Pyrogallol, Acetylchlorid (6).

4-Propionylpyrogallol: Pyrogallol, Propionsäurechlorid mit H_2SO_4 , ZnCl_2 oder SnCl_4 (13).

4-Butyrylpyrogallol: analog (13).

4.5.6-Trioxy-3-aethylacetophenon: 4-Aethylpyrogallol, Acetylchlorid (19).

Mit Diazomethan.

5-Acetylpyrogallol, *Trimethylaether*: 3.4.5-Trimethoxybenzaldehyd, Diazomethan (9).

Nach GRIGNARD.

5-Acetylpyrogallol: 3.4.5-Trimethoxybenzonnitril, CH_3MgJ , Ä (9).

Aus Aldehyden und Ketonen mit Lauge.

2.4.5-Trioxybenzalaceton, *Trimethylaether*: Asarylchlorid, Aceton, NaOH (23).

2.4.6-Trioxybenzalaceton, *Trimethylaether*: analog (23).

Dioxydiketone.

1.4-Dimethylcyclohexandiol-1.4-dion: Diacetyl, KOH (1).

Dioxyphloron: Propionsäureester, Oxalsäureester, Na (12).

3.6-Dioxy-2.5-diaethylbenzochinon: Oxalsäuremethylester, Buttersäuremethylester, Na (17).

2.4-Dioxybenzoylaceton, *Dimethylaether*: Resacetophenondimethylaether, Essigester, Na (24).

2.6-Resodiacetophenon: Resorcin, Acetylchlorid, FeCl_3 oder mit Acetanhydrid, ZnCl_2 . Resorcindiaethylaether, Acetylchlorid, AlCl_3 . Resacetophenon, Essigsäure, ZnCl_2 , POCl_3 . Oder Resorcindiacetat, ZnCl_2 (25).

4.6-Diacetoresorcin: Resorcindiacetat, AlCl_3 (107).

4.6-Dipropionylresorcin: Resorcindipropionat, ZnCl_2 (106).

ms-(3.4-Dioxybenzal)acetylaceton, *3-Methylaether*: Vanillin, Acetylaceton, Diäthylamin (27).

Naphthazarin: Hydrochinon, Maleinsäureanhydrid, AlCl_3 , NaCl oder mit Bernsteinsäureanhydrid, Borsäure, AlCl_3 (41 a).

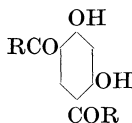
FRIESSche Verschiebung.

Bei mehrfach hydroxylierten Phenolen gelingt die Einführung mehrerer Acylgruppen relativ leicht, beim Phenol dagegen verhindert der Eintritt der Propionylgruppe in o- oder p-Stellung weitere Reaktion, die aber nach Reduktion der Propionylgruppe ausführbar ist.²

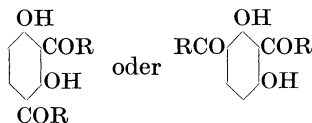
¹ Oder Säureanhydrid. D. R. P. 42149 (1889), 50451 (1889). — Org.-Synth. 14, 40 (1934).

² FARINHOLT, HARDEN, TWISS: Journ. Amer. chem. Soc. 55, 3384 (1933).

Für die Darstellung¹ von Resorcinketonen des Typus I



arbeitet man am besten mit 2,1 Mol AlCl_3 in Nitrobenzol. Für Derivate der Form II



wird folgendermaßen vorgegangen. Resorcindiester wird mit etwas über 2 Mol AlCl_3 ohne Nitrobenzol² im Laufe einer halben Stunde von 70 auf 130° erhitzt und 3—4 Stn. bei 130° gehalten. Überschreitet man diese Temperatur, so entstehen neben Zersetzungsprodukten Resorcindiketone vom Typus I.

4-Aethyl-2.6-diacetyl-1.3-dioxybenzol: Aethylresorcindiacetat, Nitrobenzol, AlCl_3 (25 a).

4-Aethyl-2.6-dipropionyl-1.3-dioxybenzol: analog (25 a).

4-Propyl-2.6-diacetyl-1.3-dioxybenzol: analog (25 b).

2.4-Diaceto-1.3-dioxybenzol: Resorcindiacetat, AlCl_3 130—135° (25 c).

2.4-Dipropio-1.3-dioxybenzol: analog (25 c).

2.4-Dibutyro-1.3-dioxybenzol: analog (25 c).

2.4-Divalero-1.3-dioxybenzol: analog (25 c).

Dioxyketoaldehyde.

5.6-Dioxy-2-oxymethylenhydrindon-1, Dimethylaether: Dimethoxyhydrindon, Ameisensäureester, NaNH_2 (26).

XXIV. Verbindungen mit zwei Benzolringen.

Trioxyketone.

Reaktion von HOESCH, HOUBEN.

2-Benzoylphloroglucin: Phloroglucin, Benzonitril, ZnCl_2 , HCl (30).

2.4.6-Trioxydesoxybenzoin: Phloroglucin, Phenylacetonitril, ZnCl_2 , HCl (36).

Aus Phenolen mit Benzotrichlorid.

2.3.4-Trioxybenzophenon: Pyrogallol, Alkohol, Benzotrichlorid (28).

Reaktion von FRIEDEL, CRAFTS.

Es empfiehlt sich meist, die freien Hydroxylgruppen (durch Alkylierung oder *Carbomethoxylierung*) zu schützen.³ Man verseift in letzterem Falle mit Acetonlauge in der Kälte im Wasserstoffstrom.

2.3.4-Trioxybenzophenon: 2.3.4-Tris-(carbomethoxy)benzoylchlorid, Benzol, AlCl_3 (28).

2.4.5-Trioxybenzophenon, Trimethylaether: Oxyhydrochinontrimethylaether, Benzoylchlorid, AlCl_3 (29).

¹ ROSENMUND, BUCHWALD, DELIGIANNIS: Arch. Pharmaz. 271, 343 (1933).

² Siehe auch BALTZLY, BASS: Journ. Amer. chem. Soc. 56, 2007 (1934).

³ E. FISCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 1018 (1909). — E. FISCHER, RAPAPORT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 2393 (1913).

- 2-Benzoylphloroglucin*: Phloroglucin, Benzoylchlorid, AlCl_3 (30).
2.4.4'-Trioxybenzophenon, Trimethylaether: 2.4-Dimethoxybenzoylchlorid, Anisol, AlCl_3 (31).
5-Benzoylpyrogallol: Tricarbomethoxygalloylchlorid, Benzol, AlCl_3 (32).
3.5.4'-Trioxybenzophenon, Trimethylaether: 3.5-Dimethoxybenzoylchlorid, Anisol, AlCl_3 (33).
3.4.4'-Trioxybenzophenon, Trimethylaether: Veratrol mit Anisoylchlorid oder 4-Methoxyphenylacetylchlorid, AlCl_3 (34).
2.4.5-Trioxydesoxybenzoin, Trimethylaether: Oxyhydrochinontrimethylaether, Phenylacetylchlorid, AlCl_3 (37).
4.3'.4'-Trioxydesoxybenzoin: Dimethoxyphenylacetylchlorid, Anisol, AlCl_3 (38).

Aus Phenol, Säure und ZnCl_2 , SnCl_4 oder H_2SO_4 .

- 2.3.4-Trioxybenzophenon*: Pyrogallol, Benzoesäure, ZnCl_2 (28).
2.4.4'-Trioxybenzophenon: Resorcin, p-Oxybenzoesäure, ZnCl_2 (31).
2.3.4-Trioxydesoxybenzoin: Pyrogallol, Phenylessigsäure mit ZnCl_2 , SnCl_4 oder H_2SO_4 (35).
2.3.4-Trioxy- β -phenylpropioiphenon: Pyrogallol, β -Phenylpropionsäure, ZnCl_2 (40).
(2.4-Dioxyphenyl)(3-oxynaphthyl-2-)keton: 3-Oxynaphthalincarbonsäure-2, Resorcin, ZnCl_2 (83).

Benzoinreaktion.

- 4.4'-Dioxybenzoin, Dimethylaether, (Anisoin)*: Anisaldehyd, KCN. *Diaethylaether*: analog (39).

Weitere Verbindungen.

- Desoxyflavopurpurin, Trimethylaether*: 4'.5.6-Trimethoxyditancarbonsäure-2, H_2SO_4 (45).
(3.4-Dioxystyryl)(1-oxynaphthol-2-)keton, 3-Methylaether: 2-Acetonaphthol-1, Vanillin, NaOH (86).
1.2.6-Trioxy-7-methylanthon-10, Trimethylaether: 3'-Methyl-4'.5.6-trimethoxyditancarbonsäure-2, H_2SO_4 (41).¹

Trioxychalkone.

Aus Aldehyden und Ketonen mit Lauge.

- 3.4.2'-Trioxychalkon, 3.4-Dimethylaether*: Veratrumaldehyd, 2-Oxyacetophenon, NaOH (46).
2.2'.4'-Trioxychalkon: Salicylaldehyd, 2.4-Dioxyacetophenon, KOH (47).
2.2'.5'-Trioxychalkon, 2'.5'-Dimethylaether: 2.5-Dimethoxyacetophenon, Salicylaldehyd, NaOH (48).
2.3'.4'-Trioxychalkon, 3'.4-Dimethylaether: Salicylaldehyd, Acetoveratron, NaOH (49).
2.3.4'-Trioxychalkon, 2.3-Dimethylaether: o-Vanillin, p-Acetylanisol, NaOH (50).
3.2'.4'-Trioxychalkon: 3-Oxybenzaldehyd, 2.4-Dioxyacetophenon, KOH (51).
4.2'.4'-Trioxychalkon: 3-Oxybenzaldehyd, 2.4-Dioxyacetophenon, KOH (52).
4.2'.5'-Trioxychalkon, 4-Methyl-2'.5'-diaethylaether: Anisaldehyd, Chinacetophenondiaethylaether, NaOH (53).
4.3'.4'-Trioxychalkon, Trimethylaether: 4-Methoxybenzaldehyd, 3.4-Dimethoxyacetophenon, Lauge (54).

¹ Analog *1.2.6.7-Tetramethoxyanthron-10*. A: fast quant.

2'.3'.4'-*Trioxychalkon*: analog (55).

3'.4'-*Dimethylaether*: Benzaldehyd, Gallacetophenon, NaOH (55).

2'.4'.6'-*Trioxychalkon*, 4.6'-*Dimethylaether*: Benzaldehyd, Phloracetophenon-2.4-dimethylaether, NaOH (57).

3'.4'.5'-*Trioxychalkon*, *Trimethylaether*: 3.4.5-Trimethoxyacetophenon, Benzaldehyd, KOH (58).

Nach FRIEDEL, CRAFTS.

2'.4'.5'-*Trioxychalkon*: Oxyhydrochinon, Cinnamoylchlorid, AlCl₃ (56).

Dioxydiketone.

4.4'-*Dioxybenzil*, *Dimethylaether*: *Anisil*, Anisol, Oxalylchlorid, AlCl₃. Anisäureamid, Na-Amalgam. Anisaldehyd, akt. Magnesium. *Diaethylaether*: Phenetol, Dicyan, HCl, AlCl₃ (42).

Aus Estern und Acetophenonen mit Natrium (Natriumamid).¹

2.4-*Dioxy-ω-benzoylacetophenon*, *Dimethylaether*: Dimethoxybenzoesäureester, Acetophenon, Na oder Dimethoxyacetophenon, Benzoesäureester, NaNH₂ (59).

2.5-*Dioxy-ω-benzoylacetophenon*, *Diaethylaether*: Chinacetophenondiaethylaether, Benzoesäureester, Na (60).

2.3'-*Dioxydibenzoylmethan*, 2-*Methyl-3'-aethylaether*: 2-Methoxybenzoesäureester, 3-Aethoxyacetophenon, Na (61).

2.4'-*Dioxydibenzoylmethan*: analog (61).

3.5-*Dioxy-ω-benzoylacetophenon*, *Dimethylaether*: 3.5-Dimethoxybenzoesäuremethylester, Acetophenon, Na (62).

2.4-*Dioxy-ω-phenacetylacetophenon*, *Diaethylaether*: Resacetophenondiaethylaether, Phenylessigester, Na (64).

4.6-*Dioxy-2-methyl-ω-benzoylacetophenon*, *Dimethylaether*: 4.6-Dimethoxy-2-methylacetophenon, Benzoesäuremethylester, Na (65).

2.6-*Dioxy-4-methyl-ω-benzoylacetophenon*: analog (65).

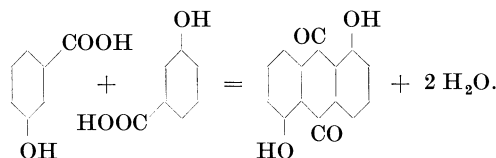
β.η-*Dioxo-δ.ε-bis-(4-oxyphenyl)octan*, *Dimethylaether*: Anisalaceton mit Na-Amalgam oder el. reduzieren (66).

Dioxydialdehyde.

*Hydrobenzoin*dialdehyd-2.2': Phthalaldehyd, Zn, Eg (63).

XXV. Dioxyanthrachinone.¹

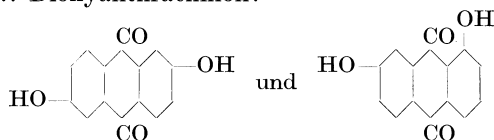
Durch Kondensation von zwei Molekülen einer in m-Stellung hydroxylierten Benzoesäure mittels Schwefelsäure.²



¹ Methode von CLAISEN: Liebigs Ann. **291**, 52 (1896).

² LIEBERMANN, CHOJNACKI: Liebigs Ann. **162**, 321 (1872). — BARTH, SENHOFER: Liebigs Ann. **164**, 109 (1872); **170**, 100 (1873). — ROSENSTIEHL: Bull. Soc. chim. France (2), **29**, 400 (1878). — BRUNNER: Monatsh. Chem. **2**, 465 (1881). — KOSTANECKI, NIEMENTOWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 255, 2138 (1885). — Liebigs Ann. **240**, 276 (1887). — CAHN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 755 (1886). — Liebigs Ann. **240**, 279 (1887). — OFFERMANN: Liebigs Ann. **280**, 1 (1894). — HOHENEMSER:

Bei dieser Reaktion können sich naturgemäß auch Isomere bilden, so entsteht bei der oben angeführten Umsetzung neben Anthrarufin- auch Anthraflavinsäure und 1.7-Dioxyanthrachinon:



Man kann auf diese Art auch zwei verschiedene Oxybenzoesäuren miteinander verketten¹ oder ein Mol der Oxysäure durch Benzoesäuren vertreten lassen.²

Xanthopurpurin: 3.5-Dioxybenzoesäure, Benzoesäure, H_2SO_4 (68).

Anthrarufin: m-Oxybenzoesäure, H_2SO_4 (70).

1.7-Dioxyanthrachinon: ebenso (71).

Anthraflavin: ebenso (71).

8-Methylpurpuroxanthin: 3.5-Dioxybenzoesäure, o-Toluylsäure, H_2SO_4 (75).

5-Methylpurpuroxanthin: analog (75).

2-Methylpurpuroxanthin: analog (75).

7-Methylpurpuroxanthin: analog (75).

4.8-Dimethylantraflavin: 5-Oxy-3-methylbenzoesäure, H_2SO_4 (79).

3.5-Dioxy-1.7-dimethylanthrachinon: ebenso (79).

Chrysophansäure: 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-oxybenzoesäure, Borsäure, Oleum (74a).

2.6-Dimethylanthraruflin: 3-Oxy-4-methylbenzoesäure, H_2SO_4 (80).

1.7-Dioxy-2.6-dimethylanthrachinon: analog (80).

3.7-Dimethylantraflavin: analog (80).

3.7-Dimethylanthraruflin: analog (80).

Aus Phthalsäureanhydrid und Dioxybenzolen.

Bei der Kondensation mittels Schwefelsäure oder $AlCl_3$ ³ ist in der Hauptsache die Bildung von Phthaleinen zu erwarten, so daß die Ausbeuten an Oxyanthrachinonen nur gering sein können. Man kann aber die Bildung der Phthaleine auf verschiedene Art verhindern. Zunächst durch Verschließen der Hydroxylgruppen mittels Alkylierung.⁴ Die Alkylgruppen werden allerdings während der Reaktion zum Teil abgespalten. Man kann auch (mit $AlCl_3$ als Kondensationsmittel) die freien Phenole benutzen, wenn man mit viel überschüssigem Phthalsäureanhydrid arbeitet.⁵ In vielen Fällen ist auch Lösen in Tetrachloraethan von Vorteil.

Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2306 (1902). — D. R. P. 75490 (1893). — PFEIFFER: Liebigs Ann. **398**, 191 (1913). — JOWETT, POTTER: Journ. chem. Soc. London **83**, 1333 (1903).

¹ NOAH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 751, 2337 (1886). — Liebigs Ann. **240**, 269 (1887).

² LIEBERMANN, KOSTANECKI, NOAH: Liebigs Ann. **240**, 266 (1887). — SCHUNCK, MARCHLEWSKI: Journ. chem. Soc. London **65**, 184 (1894); **69**, 69 (1896).

³ Die Ausbeuten werden manchmal um 5–10% gesteigert, wenn man reine Luft oder (evtl. ozonhaltigen) Sauerstoff einleitet. HANS MEYER. Beschleunigende Wirkung von Sauerstoff: WERTYPOROCH, FIALA: Liebigs Ann. **500**, 289 (1933).

⁴ NOURRISSON: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 2105 (1886). — LAGODZINSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 117 (1895). — Liebigs Ann. **342**, 90 (1905). — BISTRZYCKI, SCHEPPER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 2793 (1898). — BENTLEY, GARDNER, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London **91**, 1630 (1907); **93**, 435 (1908). — WALSCH, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London **97**, 687 (1910). — BRADBURG, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London **105**, 2748 (1914).

⁵ D. R. P. 298345 (1917).

Ersetzt man das AlCl_3 durch *Borsäure-Schwefelsäure*,¹ dann erzielt man dieselbe Wirkung wie durch Alkylierung. Aber auch so kann die Bildung von Phthaleinen nicht immer verhindert werden.

Bei der Kondensation von 4-Oxyphthalsäureanhydrid mit o-Kresol z. B. entsteht ausschließlich das Phthalein.²

Ausgezeichnete Erfolge erzielt man oft bei Anwendung der *Aluminiumchlorid-Kochsalzschmelze*.³ Das Reagens wird aus 1 T. NaCl und 5 T. AlCl_3 hergestellt. Es schmilzt bei zirka 120° . Man ist damit in der Lage, in homogenem Medium bei niedriger Temperatur (130 — 140°) zu arbeiten, kann aber auch ohne Schädigung der Substanzen wesentlich höher (180 — 220°) gehen.

Endlich sei erwähnt, daß auch kristallisierte *Oxalsäure* als Kondensationsmittel benutzt worden ist.⁴

AlCl_3 kann auf Bromphenole entbromend wirken.⁵

Alizarin: Brenzcatechin, Phthalsäureanhydrid, H_2SO_4 (67).

Chinizarin: p-Chlorphenol, Phthalsäureanhydrid, Borsäure,⁶ H_2SO_4 . Phthalsäureanhydrid, Hydrochinon, AlCl_3 - NaCl oder mit H_2SO_4 oder mit Oxalsäure. *5.8-Dichlorderivat*: 3.6-Dichlorphthalsäureanhydrid, AlCl_3 - NaCl . *6-Chlor(Brom)-derivat*: analog. *5.6-Dichlorderivat*: 3.4-Dichlorphthalsäureanhydrid, Hydrochinon, Borsäure, H_2SO_4 . *Tetrachlorderivat*: Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Hydrochinon, Borsäure, H_2SO_4 (69).

3(4)-Chinizarinsulfosäure: 3(4)-Sulfophthalsäureanhydrid, Hydrochinon, AlCl_3 - NaCl .⁷

Hystazarin: Brenzcatechin, Phthalsäureanhydrid mit AlCl_3 oder H_2SO_4 .

Aethylenaether: Phthalsäureanhydrid, Dihydrobenzdioxin, AlCl_3 - NaCl (72).

4-Methylalizarin, *Dimethylaether*: Phthalsäureanhydrid, Homobrenzcatechindimethylaether, AlCl_3 (74).

2-Methylchinizarin: Hydrotoluchinon, Phthalsäureanhydrid, H_2SO_4 (76).

6-Methylhystazarin: 4-Methylphthalsäureanhydrid, Brenzcatechin, H_2SO_4 (77).

Dioxymphtanthrachinon: Phthalsäureanhydrid, 2.7-Dioxymphtalin, AlCl_3 (87).

Durch Ringschluß aus Benzoylbenzoesäuren.

Wenn die Reaktion nicht allzu hohe Temperatur (unter 150°) erfordert, kann man mit konz. H_2SO_4 (6—10 T.) arbeiten. Bei höherer Temperatur tritt oftmals Sulfonierung ein, wodurch die Ausbeute verschlechtert oder der Ringschluß vereitelt wird. In solchen Fällen empfiehlt sich die Anwendung von 10—30proz. Oleum, das bei wesentlich niedrigerer Temperatur und rascher wasserentziehend wirkt. Aus alkylierten Oxybenzoylbenzoesäuren kann übrigens H_2SO_4 auch Methylgruppen abspalten.⁸ Man kann diese unerwünschte Neben-

¹ BENTLEY, GARDNER, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London 91, 1626 (1907). — WIDMER: Helv. chim. Acta 5, 6 (1922).

² BARNETT: Anthracene and Anthraquinone 140 (1921).

³ ZAHN, OCHWAT: Liebigs Ann. 462, 81 (1928). — WALDMANN, MATHIOWETZ: Journ. prakt. Chem. (2), 126, 251 (1930). — RAUDNITZ: Journ. prakt. Chem. (2), 123, 286 (1929). — Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 512 (1929). — SCHWENK, WALDMANN: Ztschr. angew. Chem. 45, 17 (1932).

⁴ NAKANISHI: Journ. pharmac. Soc. Japan 51, 10 (1931).

⁵ KOHN, JAWETZ: Monatsh. Chem. 44, 1923 (1913). — KOHN, WIESEN: Monatsh. Chem. 45, 257 (1924). — KOHN: Monatsh. Chem. 58, 108 (1931).

⁶ Auch ohne Borsäure: A. P. 1886237 (1933). Aus Phthalsäureanhydrid und diaz. p-Chloranilin: E. P. 373999 (1933).

⁷ SCHWENK, WALDMANN: Ztschr. angew. Chem. 45, 17 (1932).

⁸ GRESLY: Liebigs Ann. 234, 238 (1886). — ULLMANN: Liebigs Ann. 388, 217 (1912).

reaktion vermeiden, wenn man die Schwefelsäure durch P_2O_5 ersetzt.¹ Wenn der Ringschluß Schwierigkeiten bereitet, kann man sich auch oft so helfen, daß man die CO-Gruppe reduziert. Die Ditancarbonsäure kann durch H_2SO_4 , Oleum, $ZnCl_2$ oder $NaNH_2$ in Anthron übergeführt werden, das dann oxydiert wird.

Alizarin, 2-Methylaether: Oxymethoxybenzoylbenzoesäure, H_2SO_4 (67).

Xanthopurpurin, 2,4-Dichlorderivat: 2-(3,5-Dichlor-2,4-dioxybenzoyl)benzoesäure, Oleum, Borsäure (68).

Chinizarin, Dimethylaether: 2',5'-Dimethoxybenzoylbenzoesäure, H_2SO_4 (69).

Hystazarin: 3,4-Dioxybenzoylbenzoesäure, H_2SO_4 Wb. Analog *6-Chlorderivat, Dimethylaether*: 3',4'-Dimethoxybenzoylbenzoesäure, H_2SO_4 (72).

4-Methylalizarin, 2-Methylaether: Oxymethoxytoluylbenzoesäure, B_2O_3 , Oleum (74).

2-Methyl-1,6-dioxyanthrachinon, Dimethylaether: 2,4'-Dimethoxy-3-methylbenzoylbenzoesäure, P_2O_5 , H_2SO_4 (76 a).

Chrysophansäure: 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-oxybenzoesäure, Borsäure, Oleum (74 a).

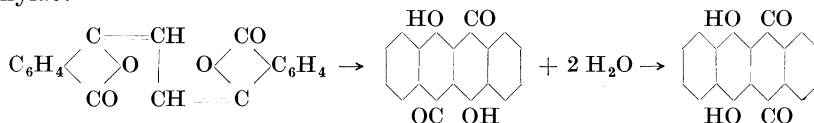
6,7-Dimethylalizarin: 3,4(5,6)-Dioxy-2-(3,4-dimethylbenzoyl)benzoesäure, H_2SO_4 , B_2O_3 (81).

5,9-Dioxynaphthacenchinon: 2-(1,5-Dioxynaphthoyl-2-)benzoesäure, Borsäure, Oleum (88).

1,5-Dioxy-3-methylanthrachinon: 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-6-oxybenzoesäure, H_2SO_4 (74 b).

Chryszazin: 3-Oxy-2-(2-oxybenzoyl)benzoesäure, B_2O_3 , Oleum (71 a).

Isaethindiphthalid: Phthalsäureanhydrid, Bernsteinsäure, Na-Acetat, Na-Methylat:



α,γ -Diketohydrinden, KOH, Kaliumpersulfat. Trisdiketohydrinden, NaOH. Oxy-bis-diketohydrinden, HJ (89).

Methode von MARSCHALK. (Siehe S. 1016.)

1,4-Dioxy-2,3-dimethylanthrachinon: Aus der Küpe des 1,4-Dioxyanthrachinons oder des 1,4-Dioxy-2-methylanthrachinons bei 90—95°, ox. mit Luft.

1,4-Dioxy-2-ethylanthrachinon: Chinizarinküpe, Acetaldehyd. Anfangs in schwach alkal. Lösung. Luftoxydation.

1,4-Dioxy-2-ethyl-3-methylanthrachinon: 1,4-Dioxy-2-ethylanthrachinonküpe, Formalin 95°. Luftoxydation.

1,4-Dioxy-2-butylanthrachinon: Leukochinizarin, Butyraldehyd 95°. Aufoxydieren.

1,4-Dioxy-2-benzylanthrachinon: analog mit Benzaldehyd.

Diensynthesen.

Chinizarin: 1,4-Dioxynaphthalin, Maleinsäureanhydrid, $AlCl_3$ -NaCl (69).

2-Methylchinizarin: 1,4-Dioxynaphthalin, Citraconsäureanhydrid, $AlCl_3$ -NaCl (76).

¹ BEHR, VAN DORP: Ber. Dtsch. chem. Ges. 7, 578 (1874). — D. R. P. 194 328 (1906). — BENTLEY, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London 93, 435 (1908).

Tetrahydrochinizarin: Tetrahydro-1.4-naphthohydrochinon, $AlCl_3$, $NaCl$ (69 a).
Isoaethindiphthalid, 1.4-Dichlorderivat: 3.6-Dichlor-2-(4-brom-1-oxynaphthoyl 2-)benzoesäure, B_2O_3 , Oleum (89).

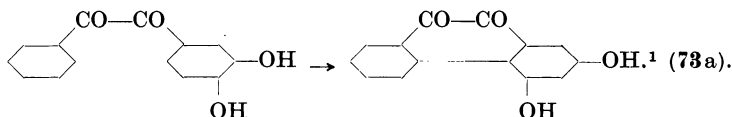
XXVI. Phenanthrenderivate.

2.3-Dioxyphenanthrenchinon, *Dimethylaether*: 3.4-Dimethoxybenzil, $AlCl_3$ verbacken (72 a).

2.7-Dioxyphenanthrenchinon, *Dimethylaether*: 4.4'-Dimethoxydiphenyldialdehyd, KCN (73).

Diäcetonphenanthrenchinon: Phenanthrenchinon, Aceton, KOH (82).

2.4-Dioxyphenanthrenchinon: 3.4-Dioxybenzil, $AlCl_3$ in Nitrobenzol:



XXVII. Weitere Verbindungen.

Bis-(4-oxycinnamoyl)methan, 4.4'-Dicarbomethoxyderivat: (4-Carbomethoxyoxy)cinnamoylacetone, Na, 4-Carbomethoxyzimtsäurechlorid, Anisol (84).

3.6-Dioxy-2.5-diphenylbenzochinon-1.4: Oxalester, Phenylessigester, Na (85).

Bis-(4-oxynaphthoyl-1), *Dimethylaether*: α -Naphtholmethylaether, Oxalylchlorid, $AlCl_3$ (93).

9.9'-Dioxy-9.9'-dihydrodianthron, *Dimethylaether*: Anthrahydrochinonmonomethylaether, Luft (94).

Anhydroacetondibenzil: Benzil, Aceton, KOH (95).

4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyldibenzil, *Dimethylaether*: o-Kresolmethylaether, Oxalylchlorid, $AlCl_3$ (103).

1.1'-Dioxydinaphthil, *Dimethylaether*: α -Naphtholmethylaether, Oxalylchlorid, $AlCl_3$ (104).

2.7-Dioxyacenaphthenchinon, *Dimethylaether*: 2.7-Dimethoxynaphthalin, Oxalsäurephenylimidchlorid, $AlCl_3$ (105).

Diaethyldioxychinon: Dibutyryl, Oxalester, Na-Aethylat. Buttersäureester, Oxalester, Na (108).

4.4'-Dioxy mesobenzdianthron: 4.4-Dioxydianthrachinonyl-1.1', Cu, H_2SO_4 . *Dimethylaether*: analog (96).

1.4-Dioxy-2.3-benzanthrachinon: 2.3-Naphthalindicarbonsäureanhydrid, Hydrochinon, $AlCl_3$ -NaCl. 1.4-Dioxynaphthalin, Phthalsäureanhydrid, $AlCl_3$ (97).

9.10-Dioxy-2.3.6.7-dibenzanthrachinon: 2.3-Naphthalindicarbonsäureanhydrid, 1.4-Dioxynaphthalin, $AlCl_3$ -NaCl (98).

ang. Naphthchinizarin: 1-Benzoyl-2-naphthoesäureanhydrid, Hydrochinon, $AlCl_3$ -NaCl (99).

5.8-Dioxy-1.2.6.7-dibenzanthrachinon: Naphthalindicarbonsäureanhydrid, Naphthohydrochinon, $AlCl_3$ -NaCl (100).

3.6'-Dioxydianthron: Oxyanthranol, Eg, $FeCl_3$ (96 a).

3.6'-Dioxyhelianthron: Dioxydianthron, NaOH, Ferrocyankalium (102).

4.4'-Dioxy mesonaphthobianthron, *Dimethylaether*: 4.4'-Dimethoxyhelianthron, Sonnenlicht (109).

¹ Es tritt also Wanderung einer Hydroxylgruppe ein: eine sehr merkwürdige Reaktion.

Diacetyldioxyindacen: Acetylaceton, Chinon, Pyridin (86 a).
1.2.5.6-Tetraphenylhexin-3-diol-2.5-dion-1.6: 2 Mol Benzil, AcetylendiMgBr, Ä¹ (90).

XXVIII. Oxyketondialdehyde.

Benzindialdehyd-4.4': Terephthaldialdehyd, KCN (78).

XXIX. Dioxydialdehyde.

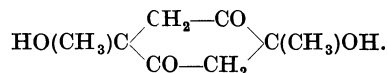
4.4'-Dioxydiphenyl-3.3'-dialdehyd: 4.4'-Dioxydiphenyl, CHCl₃, NaOH (101).

XXX. Oxytriketone.

1-(4-Oxybenzyl)anthrachinon: *Methylaether*, Anthrachinoncarbonsäurechlorid, Anisol, AlCl₃ (91).

Beschreibung der Synthesen.

1. *1.4-Dimethylcyclohexandiol-1.4-dion*



100 ccm Diacetyl, 400 ccm Wasser 0° + 350 ccm n-KOH in 1 St.²

2. *Pyrogallolaldehyd* (HO)₃C₆H₂CHO.

1. 10 g Pyrogallol, 19 g aetherfeuchtes Knallquecksilber, 90 ccm Ä E.K. Mit HCl sätt. A: 2,2 g Oxim.³

2. 38 g Pyrogallol, 36,3 g Formanilid, Ä + 15,3 g POCl₃ 12 Stn. stehen. A: 70%.⁴

3. 10 g Pyrogallol, 10 g HCN, 30 g Ä, 2 g ZnCl₂ mit HCl sätt. A: über 50%.^{5, 6}
 Oder mit Zn(CN)₂, HCl. A: 45%.

4. 15 g Pyrogallol, 15 g HCN, 80 g Bzl E.K. mit HCl sätt. + 40 g AlCl₃ 3 Stn. 40° HCl einl. A: gut.⁷

2-Methylaether: 2,7 g Pyrogallol-1-methylaether, 50 ccm Ä, 6 g Zn(CN)₂, 2 Stn. HCl einl.⁸

Trimethylaether: Pyrogalloltrimethylaether, CHCl₃, NaOH.⁹

3. *Oxyhydrochinonaldehyd* (HO)₃C₆H₂CHO.

5 g Oxyhydrochinon, 5 ccm HCN, 20 g Ä, 2 g ZnCl₂ mit HCl sätt.⁶

5-Methylaether: 10 g 2.4-Dioxyanisol, 10 g HCN, 5 g ZnCl₂, HCl einl. A: 10 g.¹⁰

4. *Gallusaldehyd* (HO)₃C₆H₂CHO.

3.5-Dimethylaether: Pyrogallol-1.3-Dimethylaether, CHCl₃, wäss. NaOH.¹¹

¹ Siehe hierzu DUPONT: Compt. rend. Acad. Sciences 149, 1381 (1910); 150, 1121 (1910). — STRAUS, KOLLEK, HAUPTMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1897 (1930).

² DIELS, BLANCHARD, v. D. HEYDEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 2359 (1914).

³ SCHOLL, BERTSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 1445 (1901).

⁴ DIMROTH, ZOEPFRITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 35, 996 (1902).

⁵ GATTERMANN: Liebigs Ann. 357, 344 (1907).

⁶ GATTERMANN, KÖBNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 32, 280 (1899).

⁷ GATTERMANN, BERCHELMANN, KÖBNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 31, 1768 (1898).

⁸ MAUTHNER: Journ. prakt. Chem. (2), 145, 313 (1936).

⁹ SHRINER, KLEIDERER: Journ. Amer. chem. Soc. 51, 1269 (1929).

¹⁰ KARRER: Helv. chim. Acta 2, 94 (1919).

¹¹ GRAEBE, MARTZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 1032 (1903).

5. *Phloroglucinaldehyd* $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CHO}$.

1. 2 g Phloroglucin, 2 g HCN, 15 g Ä ohne Kühlung mit HCl sätt., mit etwas verd. H_2SO_4 bis fast zum Sieden. A: 2 g.¹
 2. 10 g Phloroglucin, 19 g Knallquecksilber, 90 ccm Ä 0°, HCl einl. Mit Wasser hydrol. A: fast quant.²
 3. 10 g Phloroglucin, 5 g Bromcyan, 3 g ZnCl_2 , 150 ccm Ä. Mehrere Stunden HCl einl.³
- 6-*Methylaether*: 5 g Phloroglucinmonomethylaether, 5 g HCN, 60 g Ä. Ohne Kühlung mit HCl sätt. A: 90%.⁵

6. *Gallacetophenon* $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCH}_3$.

1. 1 g Pyrogallol, 1,5 g Eg, 1,5 g ZnCl_2 kurz 145—150°. 28 g ZnCl_2 , 40 g Eg 135—140° + 40 g Acetanhydrid + 50 g Pyrogallol 45 Min. 140—145°. A: 40%.⁷
 2. 10 g Pyrogallol, 6,23 g Acetylchlorid 4 Stn. Wb. A: 4,5 g.⁸
 3. 12 g Pyrogallol, 12 g Acetylchlorid, 50 ccm Nitrobenzol, 20 g AlCl_3 12 Stn. stehen, 6 Stn. Wb.⁹
- 3,4-*Dimethylaether*: 1. 20 g 3-Acetyl-1,2-dimethylpyrogallol, 100 g Nitrobenzol 0° + 12 g AlCl_3 in $\frac{1}{2}$ St. 24 Stn. stehen. A: 12,2 g.¹⁰
2. 30 g Pyrogalloltrimethylaether, CS_2 , 16 g Acetylchlorid E.K. + 20 g AlCl_3 24 Stn. stehen.¹¹

7. *2-Acetylphloroglucin* $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCH}_3$.

1. 20 g Phloroglucin, 13 g Acetonitril, 80 ccm Ä, 4 g ZnCl_2 E.K. 2 Stn. HCl einl. 24 Stn. 0°, 2 Stn. HCl einl., 3 T 0°, mit Wasser kochen. A: 87%.¹²
 2. 12 g Phloroglucin, 12 g Acetylchlorid, 50 ccm Nitrobenzol, 20 g AlCl_3 12 Stn. stehen, 6 Stn. Wb.^{9, 13}
- Trimethylaether*: 1. 8 g FeCl_3 allm. in 5 g Phloroglucintrimethylaether, 6 g Acetylchlorid, 25 g CS_2 . A: vorzüglich.¹⁴
2. 8,4 g Phloroglucintrimethylaether, 2,5 g Acetonitril, 7 g ZnCl_2 , 10 ccm Ä mit HCl sätt. 12 Stn. stehen + 10 ccm Ä 1 T stehen, kurz mit Wasser kochen.¹⁵

8. *5-Acetyloxyhydrochinon* $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCH}_3$.

1. 30 g Oxyhydrochinontriacetat, 45 g ZnCl_2 , 45 g Eg 20 Min. 140°¹⁶ oder mit Acetonitril.¹⁶
2. 20 g Triacetyloxyhydrochinon, 100 g Nitrobenzol 0° + in $\frac{1}{2}$ St. 12 g AlCl_3 . 24 Stn. 20° stehen. A: 5,7 g.¹⁷

¹ Siehe Note 6 auf S. 1035.² Siehe Note 3 auf S. 1035.³ Siehe Note 10 auf S. 1035.⁴ HEAD, ROBERTSON: Journ. chem. Soc. London 1931, 1294.⁵ HERZIG, WENZEL, KERÉNYI: Monatsh. Chem. 24, 862 (1903).⁶ NENCKI, SIEBER: Journ. prakt. Chem. (2), 23, 538 (1881). — CRABTREE, ROBINSON: Journ. chem. Soc. London 121, 1038 (1922).⁷ Org.-Synth. 14, 40 (1934).⁸ EINHORN, HOLLANDT: Liebig's Ann. 301, 107 (1898).⁹ ROSENMUND, SCHULZ: Arch. Pharmaz. 265, 309 (1927).¹⁰ MAUTHNER: Journ. prakt. Chem. (2), 136, 207 (1931).¹¹ PERKIN, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London 89, 1654 (1906).¹² ROBINSON, VENKATARAMAN: Journ. chem. Soc. London 1926, 2347. — Org.-Synth. 15, 70 (1935).¹³ Siehe Note 9 auf S. 1035.¹⁴ TUTIN, CATON: Journ. chem. Soc. London 97, 2064 (1910).¹⁵ HOUBEN, FISCHER: Journ. prakt. Chem. (2), 123, 97 (1929).¹⁶ BARGELLINI, AVRUTIN: Gazz. chim. Ital. 40 II, 349 (1910). — CHADKA, VENKATARAMAN: Journ. chem. Soc. London 1933, 1073.¹⁷ MAUTHNER: Journ. prakt. Chem. (2), 136, 294 (1933).

9. 5-Acetylpyrogallol $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCH}_3$.

Trimethylaether: 1. 8 g 3.4.5-Trimethoxybenzaldehyd, 100 ccm Ä, wenig Bzl, üb. Diazomethan, Ä 14 T stehen. A: 80%.¹

2. 20 g 3.4.5-Trimethoxybenzoesäurenitril, Bzl + 3 g Mg, 15 g CH_3J , Ä, Ä abdest. + Bzl, 18 Stn. Wb.²

10. Fisetol $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_2\text{OH}$.

ω-Methylaether: 6,5 g Resorcin, 50 ccm Ä, 5 g Methoxyacetonitril. 2 Stn. HCl einl. 5 T 0°, 1/2 St. mit Wasser 80°. A: 70%.³

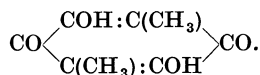
ω-Aethylaether: 8,5 g Aethoxyacetonitril, 13 g Resorcin, 30 ccm Ä, 10 g ZnCl_2 . HCl einl. Mit Wasser kochen. A: 19 g.⁴

2.4-Dimethylaether: Hydroxyacetonitril, Resorcindimethylaether, Ä. HCl einl. + Wasser 1/4 St. Wb. A: gering.³

11. 2.4.6-Trioxym-toluylaldehyd $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{CHO}$.

5 g 2-Methylphloroglucin, 5 g HCN, 50 g Ä. Mit HCl sätt. Mit verd. H_2SO_4 + SO_2 kochen.⁵

12. Dioxyphloron



Propionsäureester, Oxalsäureester, Ä, Na. A: gering.⁶

13. 4-Propionylpyrogallol $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$.

Pyrogallol, Propionsäure (Chlorid, Anhydrid) + H_2SO_4 (ZnCl_2 , SnCl_4).⁷ Analog 4-Butyrylpyrogallol.⁷

14. 2.4.5-Trioxypropiophenon $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$.

Trimethylaether: Propionylchlorid, 1.2.4-Trimethoxybenzol, CS_2 , AlCl_3 .⁸

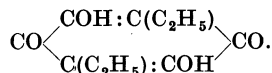
15. 2.4.6-Trioxymesitylenaldehyd $(\text{HO})_3\text{C}_6(\text{CH}_3)\text{CHO}$.

5 g 2.4-Dimethylphloroglucin, 5 g HCN, 60 g Ä ohne Kühlung mit HCl sätt. Kochen mit verd. H_2SO_4 . A: 80%.⁹

16. 2.4.6-Trioxybutyrophenon $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

10 g Phloroglucin, 8 g Buttersäurenitril, 150 ccm Ä, 4 g ZnCl_2 4 Stn. HCl einl., 12 Stn. stehen, wieder HCl einl.¹⁰

17. 3.6-Dioxy-2.5-diaethylbenzochinon-1.4



Oxalsäuremethylester, Buttersäuremethylester + 2 Atome Na, Toluol. A: mäßig.¹¹

¹ MAUTHNER: Journ. prakt. Chem. (2), 82, 276 (1910).

² HARDING: Journ. chem. Soc. London 105, 2796 (1914).

³ SLATER, STEPHEN: Journ. chem. Soc. London 117, 312 (1920).

⁴ SONN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 927 (1919).

⁵ Siehe Note 5 auf S. 1036.

⁶ FICHTER, WILLMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 2388 (1904).

⁷ D. R. P. 42149 (1889), 50451 (1889).

⁸ ADAMS, LEVINE: Journ. Amer. chem. Soc. 45, 2376 (1923).

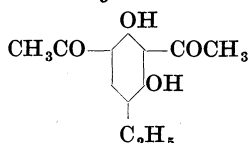
⁹ BARGELLINI, MARTEGIANI: Gazz. chim. Ital. 41 II, 445 (1911).

¹⁰ HERZIG, WENZEL, KERÉNYI: Monatsh. Chem. 24, 878 (1903).

¹¹ KARRER: Helv. chim. Acta 2, 473 (1919).

¹² FICHTER: Liebigs Ann. 361, 383 (1908).

18. *2.4.6-Trioxyisobutyrophenon* $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$.
10 g Phloroglucin, 8 g Isobuttersäurenitril, 2 g ZnCl_2 , 100 ccm Ä. Mit verd. HCl kochen.¹
19. *4.5.6-Trioxy-3-äthylacetophenon* $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COCH}_3$.
4-Äthylpyrogallol, Acetylchlorid. A: ausgezeichnet.²
20. *2.4.6-Trioxy-3-methylbutyrophenon* $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
10 g Methylphloroglucin, 10 g Butyronitril, 200 ccm Ä, 4 g ZnCl_2 . 10 Stn. HCl einl.³
21. *Resorcindialdehyd* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CHO})_2$.
5 g Resorcin, 550 ccm Wasser, 80 g NaOH + allm. 80 g CHCl_3 60°, 10 Min. kochen.⁴
22. *α -Orcindialdehyd* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)(\text{CHO})_2$.
5 g Orcin, 50 g KOH, 250 g Wasser, 24 g CHCl_3 kochen. Daneben *β -Orcindialdehyd*.⁵
23. *2.4.5-Trioxybenzalacetone* $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}:\text{CHCOCH}_3$.
Trimethyläther: 1 g Asarylaldehyd, 2 g Aceton, 50 g A + 1 g 10proz. NaOH 5 T stehen.⁶
Analog *2.4.6-Trioxybenzalacetone*. A: sehr gut.⁷
24. *2.4-Dioxybenzoylacetone* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$.
Dimethyläther: 100 g Resacetophenondimethyläther, 410 g Essigester, 450 ccm Ä + allm. 35 g Na. Kurz Wb. A: 68%.⁸
25. *Resodiacetophenon* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{COCH}_3)_2$.
1. 10 g Resorcin, 30 g Acetylchlorid, 15 g FeCl_3 $1/2$ St. kochen.⁹
2. Resorcindiaethyläther, Acetylchlorid, AlCl_3 .¹⁰
3. 10 g Resacetophenon, 20 g ZnCl_2 , 50 g Eg 140° + 10 g POCl_3 eintr. 5 Stn. 150°. ¹¹
4. Resorcindiacetat 120° + 20% ZnCl_2 bis Reaktionsbeginn erhitzen.¹⁰
5. Resorcin, Acetanhydrid, ZnCl_2 kochen.⁹
- 25 a. *4-Äthyl-2.6-diacetyl-1.3-dioxybenzol*



10 g Äthylresorcindiacetat, 25 g Nitrobenzol kühlen + allm., 2,1 Mol AlCl_3 , 3—4 Stn. 60—70°. A: 50%. Ohne Nitrobenzol 5 Stn. 110°. A: 50%.¹²
4-Äthyl-2.6-dipropionyl-1.3-dioxybenzol: analog.¹²

¹ KARRER, ROSENFELD: *Helv. chim. Acta* **4**, 711 (1921).

² CLEMMENSEN: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **47**, 58 (1914).

³ Siehe Note 10 auf S. 1037.

⁴ TIEMANN, LÉWY: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **10**, 2211 (1877).

⁵ TIEMANN, HELKENBERG: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **12**, 1003 (1879).

⁶ BECKSTROEHM: *Arch. Pharmaz.* **242**, 102 (1904).

⁷ HERZIG, WENZEL, GEHRINGER: *Monatsh. Chem.* **24**, 870 (1903).

⁸ SACHS, HEROLD: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **40**, 2725 (1907).

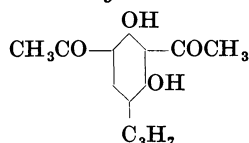
⁹ HELLER: *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **45**, 418 (1912).

¹⁰ ELJKMAN: *Chem. Weekbl.* **2**, 59 (1905).

¹¹ TORNEY, KIPPER: *Journ. Amer. chem. Soc.* **30**, 850 (1908).

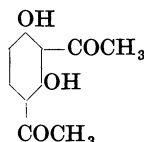
¹² ROSENMUND, BUCHWALD, DELIGIANNIS: *Arch. Pharmaz.* **271**, 343 (1933).

25b. 4-Propyl-2.6-diacetyl-1.3-dioxybenzol



10 g Propylresorcindiacetat, 25 ccm Nitrobenzol, 14 g AlCl_3 4 Stn. 60—70°. A: 40%.¹

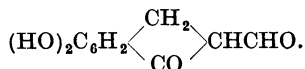
25c. 2.4-Diaceto-1.3-dioxybenzol



10 g Resorcindiacetat, 2,1 Mol AlCl_3 in $\frac{1}{2}$ St. von 70 auf 130—135°; 4 Stn. 130—135°. A: fast 9 g.¹

2.4-Dipropio-1.3-dioxybenzol, 2.4-Dibutyro-1.3-dioxybenzol, 2.4-Divalero-1.3-dioxybenzol: analog.¹

26. 5.6-Dioxy-2-oxymethylenhydrindon-1



Dimethylaether: 12 g Ameisensäureester auf 5 g Dimethoxyhydrindon-1 in 100 ccm Petrolaether (110°) + allm. 10 g NaNH_2 . $\frac{1}{2}$ St. Wb.²

27. *ms*-(3.4-Dioxybenzol)acetylaceton $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{C}(\text{COCH}_3)_2$.

3-Methylaether: 5 g Vanillin, 4 g Acetylaceton + 3 Tr. Diaethylamin $\frac{1}{2}$ St. 50—60°. A: 85%.³

28. 2.3.4-Trioxybenzophenon $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$.

1. 10 g 2.3.4-Tris-(carbomethoxy)benzoylchlorid, 40 ccm Bzl, 10 g AlCl_3 4 Stn. 40° schütteln + 70 ccm 2 n-NaOH, 30 ccm Aceton im H_2 -Strom 4 Stn. stehen. A: 55%.⁴

2. 50 g Pyrogallol 80° in 50 g Benzoesäure, 100 g ZnCl_2 3 Stn. 145° rühren.⁵
3. 20 g Pyrogallol, 40 g 90proz. A, 40 g Benzotrithlorid kochen + allm. Wasser oder Eg.⁶

29. 2.4.5-Trioxybenzophenon $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$.

Trimethylaether: Oxyhydrochinontrimethylaether, Benzoylchlorid, CS_2 , AlCl_3 .⁷

30. 2-Benzoylphloroglucin $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$.

1. 6 g Phloroglucin, 5 g Benzonitril, 2 g ZnCl_2 , 30 ccm Ä. 3 Stn. HCl einl. Mit verd. H_2SO_4 kochen. A: 65%.⁸
2. 12 g Phloroglucin, 12 g Benzoylchlorid, 50 ccm Nitrobenzol, 20 g AlCl_3 12 Stn. stehen, 6 Stn. Wb.⁹

¹ Siehe Note 12 auf S. 1038.

² ENGELS, PERKIN, ROBINSON: Journ. chem. Soc. London **93**, 1152 (1908).

³ KNOEVENAGEL, ALBERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 4480 (1904).

⁴ E. FISCHER, RAPAPORT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2393 (1913).

⁵ D. R. P. 50451 (1889).

⁶ D. R. P. 54661 (1890).

⁷ BARGELLINI, MARTEGANI: Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (5), **20 II**, 184 (1911).

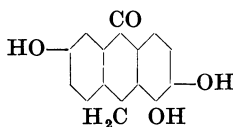
⁸ HOESCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 1131 (1915).

⁹ ROSENMUND, SCHULZ: Arch. Pharmaz. **265**, 309 (1927).

- 31. 2.4.4'-Trioxybenzophenon** $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.
 p-Oxybenzoesäure, Resorcin, ZnCl_2 kurz 160° .¹
Trimethylaether: 2.4-Dimethoxybenzoylchlorid, Anisol, AlCl_3 .²
- 32. 5-Benzoylpyrogallol** $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$.
 5 g Tricarbomethoxygalloylchlorid, 20 ccm Bzl, 5 g AlCl_3 1 St. $70-75^\circ$ schütteln,
 $\frac{1}{2}$ St. $175-180^\circ$. Vers. mit n-NaOH im H_2 -Strom. A: 65%.³
- 33. 3.5.4'-Trioxybenzophenon** $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.
Trimethylaether: 10 g 3.5-Dimethoxybenzoylchlorid, 5,4 g Anisol, 40 g CS_2 Wb.
 + 7 g AlCl_3 2 Stn. Wb. A: 7,4 g.⁴
- 34. 3.4.4'-Trioxybenzophenon** $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.
Trimethylaether: 1. Anisoylchlorid, Veratrol, AlCl_3 .⁵
 2. 10 g 4-Methoxyphenylacetylchlorid, 15 g Veratrol, 50 ccm CS_2 , 15 g AlCl_3 ,
 3 Stn. Wb.⁶
- 35. 2.3.4-Trioxydesoxybenzoin** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$.
 10 g Pyrogallol, 12 g Phenyllessigsäure, 10 g ZnCl_2 $\frac{1}{2}$ St. 150° . A: 10 g. Auch mit
 H_2SO_4 oder SnCl_4 .⁷
- 36. 2.4.6-Trioxydesoxybenzoin** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$.
 6,3 g Phloroglucin, 5,8 g Phenylacetonitril, 3 g ZnCl_2 , 50 ccm Ä. Mehrere Stunden
 HCl einl. 0° . 12 Stn. stehen.⁸
- 37. 2.4.5-Trioxydesoxybenzoin** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$.
Trimethylaether: Oxyhydrochinontrimethylaether, Phenylacetylchlorid, CS_2 ,
 AlCl_3 .⁹
- 38. 4.3'.4'-Trioxydesoxybenzoin** $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.
 10 g Dimethoxyphenylacetylchlorid, 20 g Anisol, 70 ccm CS_2 , 20 g AlCl_3 0° ,
 4 Stn. Wb. A: 11 g.⁶
- 39. 4.4'-Dioxybenzoin** $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CHOHCOC}_6\text{H}_4\text{OH}$.
Dimethylaether (Anisoin): 10 g Anisaldehyd, 3 g KCN, 8 g Wasser, 12 g A 2 Stn.
 kochen, + 2 g KCN 2 Stn. kochen. A: 60%.¹⁰
Diaethylaether: 20 g p-Aethoxybenzaldehyd, 24 g A, 16 g Wasser + 4 g KCN
 2 Stn. kochen, + 4 g KCN 2 Stn. kochen. A: 8%.¹¹
- 40. 2.3.4-Trioxy- β -phenylpropiophenon** $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$.
 3 g β -Phenylpropionsäure, 2,8 g Pyrogallol zusammenschmelzen. + 8 g ZnCl_2 ,
 $115-120^\circ$ 2 Stn. rühren. A: 60%.¹²

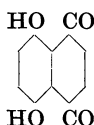
¹ KOMAROWSKI, KOSTANECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 1999 (1894).² TAMBOR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1889 (1910).³ E. FISCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 1018 (1909).⁴ MAUTHNER: Journ. prakt. Chem. (2), **87**, 406 (1913).⁵ KOSTANECKI, TAMBOR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 4026 (1906).⁶ CAIN, SIMONSEN, SMITH: Journ. chem. Soc. London **103**, 1037 (1913).⁷ NOELTING, KADIERA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2057 (1906).⁸ CHAPMAN, STEPHEN: Journ. chem. Soc. London **123**, 406 (1923).⁹ BARGELLINI, MARTEGIANI: Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (5), **20 II**, 189 (1911).¹⁰ BÖSLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 327 (1881).¹¹ WEISSBERGER: Liebigs Ann. **478**, 126 (1930).¹² DUTA, WATSON: Journ. chem. Soc. London **101**, 1241 (1912).

41. 1.2.6-Trioxo-7-methylanthron-10



Trimethylaether: 5 g 3'-Methyl-4'.5.6-trimethoxyditancarbonsäure-2, 50 ccm H_2SO_4 (1.84) 10 Stn. stehen. A: 80%.¹

41 a. Naphthazarin



- 100 g $AlCl_3$, 20 g NaCl 180° + 10 g Maleinsäureanhydrid, 11 g Hydrochinon $200-220^\circ$ rühren bis erstarrt. A: 4 g.²
- 20 g Hydrochinon, 50 g Bernsteinsäureanhydrid, 15 g krist. Borsäure, 500 g 96proz. H_2SO_4 6—8 Stn. 120° .³

42. 4.4'-Dioxybenzil $HOC_6H_4COCOC_6H_4OH$.

- Dimethylaether*, (Anisol): 1. 15 g Anisol, 6,3 g Oxalylchlorid, 50 ccm CS_2 0° + 15 g $AlCl_3$ 2 Stn. stehen, $\frac{1}{2}$ St. Wb. A: 80%.⁴
- 10 g Anissäureamid, 200 g Na-Am., $1\frac{1}{2}$ kg 30proz. A. A: 13%.⁵
 - 20 g Anisaldehyd, 20 g Toluol, 2,2 g Mg (+ J) 3 Stn. kochen. A: 7 g.⁶
- Dimethylaether*: 20 g Phenetol, 50 g CS_2 , 50 g $AlCl_3$ 0° + Dicyan, HCl 5 Stn. einl. 15 Stn. stehen, + 30 g $AlCl_3$, 4 Stn. Dicyan, HCl einl. 4 T stehen. A: 5%.⁷

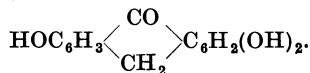
43. 6.6'-Dioxydiphenyldialdehyd-3.3' $HOC_6H_3(CHO)C_6H_3(CHO)OH$.

Dimethylaether: 3 g 2.2'-Dimethoxydiphenyl, 40 g Bzl, 10 ccm HCN 0° + 10 g $AlCl_3$. HCl einl. zuletzt bei 70° .⁸

44. 4.4'-Dioxydiphenyldialdehyd-2.2' $HOC_6H_3(CHO)C_6H_3(CHO)OH$.

Dimethylaether: 2,6 g 6-Jod-3-methoxybenzaldehyd, 0,93 g Anilin + 3 g Anil, Cu-Pulver H_2 -Strom $160-180^\circ$.⁹

45. Desoxyflavopurpurin



Trimethylaether: 1 g 4'.5.6-Trimethoxydiphenylmethancarbonsäure-2, H_2SO_4 . A: 0,7 g.¹⁰

46. 3.4.2'-Trioxychalkon $HOC_6H_4COCH:CHC_6H_3(OH)_2$.

3.4-Dimethylaether: Veratrumaldehyd, 2-Oxyacetophenon, A, NaOH.¹¹

¹ BISTRZYCKI, KRANER: Helv. chim. Acta **6**, 754 (1923).

² ZAHN, OCHWAT: Liebigs Ann. **462**, 81 (1928). ³ E. P. 315331 (1929).

⁴ STAUDINGER, SCHLENKER, GOLDSTEIN: Helv. chim. Acta **4**, 341 (1921).

⁵ HUTCHINSON: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 177 (1891).

⁶ SCHORIGIN, ISSAGULJANZ, GUSSEWA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1433 (1933).

⁷ VORLÄNDER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2464 (1911).

⁸ GATTERMANN: Liebigs Ann. **357**, 382 (1907).

⁹ MAYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 411 (1914).

¹⁰ BISTRZYCKI, YSSEL DE SCHEPPER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 2799 (1898).

¹¹ BERSTEIN, FRASCHINA, KOSTANECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2178 (1905).

47. *2.2'.4'-Trioxychalkon* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.
4 g Salicylaldehyd, 5 g 2.4-Dioxyacetophenon, A + 20 g 50proz. KOH 24 Stn. stehen.¹
48. *2.2'.5'-Trioxychalkon* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.
2'.5'-Dimethylaether: 2.5-Dimethoxyacetophenon, Salicylaldehyd + 6 T. konz. alk. NaOH 24 Stn. 30° stehen.²
49. *2.3'.4'-Trioxychalkon* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.
3'.4'-Dimethylaether: 20 g Salicylaldehyd, 26 g Acetoveratron, 50 ccm Methanol kochen + 100 ccm 20proz. NaOH 1 Woche stehen.³
50. *2.3.4'-Trioxychalkon*.
2.3-Dimethylaether: 2 g o-Vanillin, 2 g p-Acetylanisol, 12 ccm A + 2 g NaOH, 5 ccm Wasser 1½ Stn. Wb. A: 61%.⁴
51. *3.2'.4'-Trioxychalkon* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.
1 g 3-Oxybenzaldehyd, 1,2 g 2.4-Dioxyacetophenon warm + 8 g KOH, 20 g warm. Wasser kurz stehen.⁵
52. *4.2'.4'-Trioxychalkon* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.
1 g 2.4-Dioxyacetophenon, 0,8 g 4-Oxybenzaldehyd, A kochend + 15 g 50proz. heiÙe KOH. 15 Min. kochen.⁶
53. *4.2'.5'-Trioxychalkon* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.
4-Methyl-2'.5'-diaethylaether: 5 g Chinacetophenondiaethylaether, 40 g A, 3 g Anisaldehyd, 20 g 50proz. NaOH stehen.⁷
54. *4.3'.4'-Trioxychalkon* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.
Trimethylaether: 4-Methoxybenzaldehyd, 3.4-Dimethoxyacetophenon, Lauge.⁸
55. *2'.3'.4'-Trioxychalkon* $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCH}:\text{CHC}_6\text{H}_5$.
3'.4'-Dimethylaether: 2,7 g Benzaldehyd, 5 g Gallacetophenon-3.4-dimethylaether, 30 g A warm + 10 g heiÙ. 50proz. NaOH schütteln.⁶
4,2 g Gallacetophenon, 2,7 g Benzaldehyd, 4,5 ccm A, 9 g KOH, 10 ccm Wasser 3 Stn. 60°. A: 4 g.⁹
56. *2'.4'.5'-Trioxychalkon* $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCH}:\text{CHC}_6\text{H}_5$.
Oxyhydrochinon, Cinnamoylchlorid, CS₂, AlCl₃ i. d. K., dann 2 Stn. Wb.¹⁰
57. *2'.4'.6'-Trioxychalkon* $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCH}:\text{CHC}_6\text{H}_5$.
4.6'-Dimethylaether: Phloracetophenon-2.4-dimethylaether, 1,65 g Benzaldehyd, 30 g A warm + 6 g 50proz. NaOH 30° stehen.¹¹

¹ GÖSCHKE, TAMBOR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 188 (1912).

² TAMBOR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 3216 (1911).

³ HAMILTON, ROBINSON: Journ. chem. Soc. London **109**, 1037 (1916).

⁴ PFEIFFER: Journ. prakt. Chem. (2), **108**, 351 (1924).

⁵ TAMBOR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 1706 (1916).

⁶ WOKER, KOSTANECKI, TAMBOR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 4238 (1903).

⁷ KOSTANECKI, ODERFELD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1927 (1899).

⁸ KAUFFMANN, KIESER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 3798 (1913).

⁹ ELLISON: Journ. chem. Soc. London **1927**, 1722. Analog *2.3.4-Trioxyphenyl-2-(3)oxystyrylketon*.

¹⁰ BARGELLINI, FINKELSTEIN: Gazz. chim. Ital. **42 II**, 421 (1912).

¹¹ KOSTANECKI, TAMBOR, EMILEWICZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2261. 1899).

58. 3'.4'.5'-Trioxychalkon $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCH}:\text{CHC}_6\text{H}_5$.

Trimethylaether: 0,5 g 3.4.5-Trimethoxyacetophenon, 0,25 g Benzaldehyd, 10 ccm A, 2,5 ccm 45proz. KOH 12 Stn. stehen. A: 0,4 g.¹

59. 2.4-Dioxy- ω -benzoylacetophenon $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

Dimethylaether: 1. 21 g 2.4-Dimethoxybenzoesäureester, 12 g Acetophenon, $\ddot{\text{A}}$ + 2,5 g Na-Staub. Wasserkühlung 12 Stn. stehen.²

2. 55 g 2.4-Dimethoxyacetophenon, 90 g Benzoesäureester, 250 ccm $\ddot{\text{A}}$ + allm. 50 g NaNH_2 $\frac{1}{2}$ St. kochen.³

60. 2,5-Dioxy- ω -benzoylacetophenon $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

Diaethylaether: 7 g Benzoesäureester, 0,7 g Na, 5 g Chinacetophenondiaethylaether 12 Stn. stehen.⁴

61. 2.3'-Dioxydibenzoylmethan $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

2-Methyl-3'-aethylaether: 5 g 2-Methoxybenzoesäureester, 2 g 3-Aethoxyacetophenon, 0,3 g Na 115° bis Na gelöst.⁵ Analog 2.4'-Dioxydibenzoylmethan.⁶

62. 3.5-Dioxy- ω -benzoylacetophenon $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

Dimethylaether: 19,6 g 3.5-Dimethoxybenzoesäuremethylester, 12 g Acetophenon, 50 g $\ddot{\text{A}}$ + 2,5 g Na, 0° 2 Stn. schütteln, 24 Stn. 20°, kurz Wb. A: 75%.⁷

63. Hydrobenzoindialdehyd-2.2' $\text{OHCC}_6\text{H}_4\text{CHOHCHOHC}_6\text{H}_4\text{CHO}$.

5 g Phthalaldehyd, 12 g Zinkstaub, 10 ccm Eg, 60 ccm A schütteln, kühlen. A: 2 g.⁸

64. 2.4-Dioxy- ω -phenacetylacetophenon $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

Diaethylaether: 6 g Resacetophenondiaethylaether 30°, 1,4 g Na + 14,2 g Phenyl-essigester stehen.⁹

65. 4.6-Dioxy-2-methyl- ω -benzoylacetophenon $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})_2$.

Dimethylaether: 2 g 4.6-Dimethoxy-2-methylacetophenon, 4,8 g Benzoesäuremethylester, 0,5 g Na 1 St. 100°. ¹⁰

Analog 2.6-Dioxy-4-methyl- ω -benzoylacetophenon.¹¹

66. β . η -Dioxo- δ . ε -bis-(4-oxyphenyl)octan $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)\text{CH}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$.

Dimethylaether: 1. Anisalaceton, 2 $\frac{1}{2}$ proz. Na-Amalg., A, 50proz. Essigsäure kühlen.¹²

2. Anisalaceton, A, Essigester, wäss. K-Acetat el. red.¹³

66 a. 1.2.5-Triphenyl-3-(p-oxyphenyl)-1.5-dioxypentan.

Methylaether: Anisalacetophenon, Desoxybenzoin, CH_3OH + konz. Na-Methylat.¹⁴

¹ BOGERT, ISHAM: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 523 (1914).

² PERKIN, SCHIESS: Journ. chem. Soc. London **85**, 161 (1904).

³ ROBINSON, TURNER: Journ. chem. Soc. London **113**, 876 (1918).

⁴ CRIVELLI, KOSTANECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 2514 (1900).

⁵ KOSTANECKI, TAMBOR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 1692 (1901).

⁶ GROSSMANN, KOSTANECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 2516 (1900).

⁷ BÜLOW, RIESS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 3902 (1902).

⁸ THIELE, WEITZ: Liebigs Ann. **377**, 19 (1910).

⁹ HAUNACH, KOSTANECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 866 (1902).

¹⁰ TAMBOR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 795 (1908).

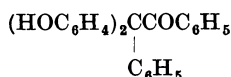
¹¹ LUDWINOWSKY, TAMBOR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 4040 (1906).

¹² HARRIES, GOLLNITZ: Liebigs Ann. **330**, 236 (1904).

¹³ LAW: Journ. chem. Soc. London **101**, 1031 (1912).

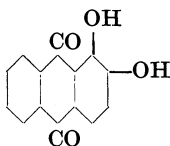
¹⁴ DILTHEY: Journ. prakt. Chem. (2), **141**, 331 (1934).

66b. 1.1-Di-(p-oxyphenyl)-1.2-diphenylaethanon



Dimethylaether: 5 g Dimethoxypinakon, 10 ccm 50proz. H_2SO_4 1 St. kochen. A: 4,5 g. Auch beim Kochen mit Acetylchlorid.¹

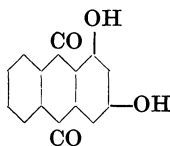
67. Alizarin



Brenzcatechin, Phthalsäureanhydrid, H_2SO_4 180—200°.²

2-Methylaether: Oxymethoxybenzoylbenzoesäure, H_2SO_4 100°.³

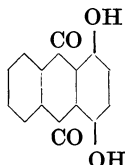
68. Xanthopurpurin



1 g 3.5-Dioxybenzoesäure, 5 g Benzoesäure, 25 g H_2SO_4 7 Stn. 105—110°. A: 7%.⁴

2.4-Dichlorderivat: 50 g 2-(3.5-Dichlor-2.4-dioxybenzoyl)benzoesäure, 20 g 25proz. Oleum, 10 g Borsäure 6 Stn. Wb. A: 40 g.⁵

69. Chinizarin



1. 115 g p-Chlorphenol, 300 g Phthalsäureanhydrid, 50 g Borsäure + in $\frac{1}{2}$ St. 2 kg 96proz. H_2SO_4 auf 200°, $3\frac{1}{2}$ Stn. 200°. A: 74%.⁶

2. 16 g 1.4-Dioxynaphthalin, 10 g Maleinsäureanhydrid, 150 g NaCl-AlCl_3 (1:5) 220°. A: 6 g.⁷

3. 7,5 g Phthalsäureanhydrid, 5,5 g Hydrochinon, 12,5 g NaCl , 62,5 g AlCl_3 200° rühren bis gleichmäßig rot.⁸ Oder mit H_2SO_4 130—140°.⁹ Oder 10 g Phthalsäureanhydrid, 5 g Hydrochinon, 20 g krist. Oxalsäure 2 Stn. 220°. A: 1 g.¹⁰

Dimethylaether: 2'.5'-Dimethoxybenzoylbenzoesäure H_2SO_4 , kurz 100°.¹¹

¹ TIFFENEAU, ORECHOW: Bull. Soc. chim. France (4), **37**, 434 (1925).

² LIEBERMANN, HOHENEMSER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 1779 (1902).

³ LAGODZINSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 1428 (1895).

⁴ LIEBERMANN, KOSTANECKI, NOAH: Liebigs Ann. **240**, 266 (1887).

⁵ METTLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 803 (1912).

⁶ REYNOLDS, BIGELOW: Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 422 (1926). — A. P. 1845632 (1937).

⁷ ZAHN, OCHWAT: Liebigs Ann. **462**, 81 (1928).

⁸ RAUDNITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 512 (1929).

⁹ GATTERMANN: Praxis, **12**. Aufl., 341 (1914).

¹⁰ NAKANISHI: Journ. pharmac. Soc. Japan **51**, 10 (1931).

¹¹ LEGODZINSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 117 (1895).

5.8-Dichlorderivat: 10,8 g 3.6-Dichlorphthalsäureanhydrid, 5,5 g Hydrochinon 200—220°, 60 g AlCl₃, 12 g NaCl 20 Min. rühren. A: 84%.¹

6.7-Dichlorderivat: 60 g AlCl₃, 12 g NaCl 200—220° + 10,8 g 4.5-Dichlorphthalsäureanhydrid, 5,5 g Hydrochinon. A: 80%.¹. Analog *6-Chlor(Brom)chinizarin*. A: 95%.¹

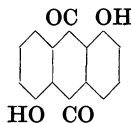
5.6-Dichlorderivat: 5 g 3.4-Dichlorphthalsäureanhydrid, 2,5 g Hydrochinon in 1/2 St. in 15 g Borsäure 190°, + 30 g 94proz. H₂SO₄ 25 Min. 150°, kurz 160—165°. A: 30%.²

Tetrachlorderivat: Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Hydrochinon, Borsäure, H₂SO₄. Oder in der AlCl₃-NaCl-Schmelze von 2.5-Dioxytetrachlorbenzoylbenzoesäure, 1 St. bei 210—215°.³

69 a. *Tetrahydrochinizarin*.

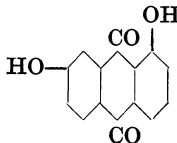
4,8 g Maleinsäureanhydrid, 8,2 g 5—8-Tetrahydro-1.4-naphthohydrochinon 180°, 62,5 g AlCl₃, 12,5 g NaCl rühren bis gleichmäßig rot.⁴

70. *Anthrarufin*

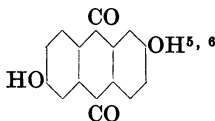


1 g m-Oxybenzoesäure, 5 g 90proz. H₂SO₄ 4 St. 210°.⁵

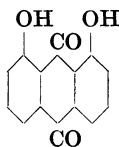
71. *1.7-Dioxyanthrachinon*



1 g m-Oxybenzoesäure, 5 g 90proz. H₂SO₄ 180—200°.^{5, 6} Daneben *Anthraflavin*



71a. *1.8-Dioxyanthrachinon (Chryszazin)*



3-Oxy-2-(2-oxybenzoyl)benzoesäure, B₂O₃, Oleum Wb.⁷

¹ WALDMANN, MATHIOWÉTZ: Journ. prakt. Chem. (2), **126**, 251 (1930).

² FREY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1359 (1912).

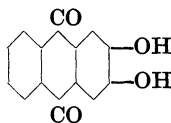
³ WALDMANN: Journ. prakt. Chem. (2), **147**, 331 (1937).

⁴ RAUDNITZ, REDLICH, FIEDLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1839 (1931).

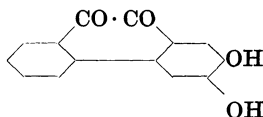
⁵ OFFERMANN: Liebigs Ann. **280**, 8 (1894).

⁶ PFEIFFER: Liebigs Ann. **398**, 191 (1913).

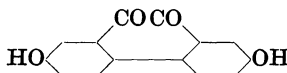
⁷ MITTER, DUTT: Journ. Indian chem. Soc. **13**, 228 (1936).

72. *Hystazarin*

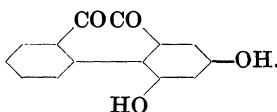
1. 30 g Brenzcatechin, 42 g Phthalsäureanhydrid, 300 g H_2SO_4 $\frac{1}{2}$ St. 180—200°. A: 6 g.¹
2. 7 g Phthalsäureanhydrid, 1 g Brenzcatechin 180° + 4 g AlCl_3 230° bis zähflüssig rühren.²
3. 3,4-Dioxybenzoylbenzoesäure, H_2SO_4 Wb. Analog *5-Chlorderivat*.³
Dimethylaether: 20 g 3',4'-Dimethoxybenzoylbenzoesäure, 100 ccm H_2SO_4 Wb. rühren, bis mit verd. NH_3 rosa. A: 19 g.⁴
Aethylenaether: 125 g AlCl_3 , 25 g NaCl 130—140° + allm. 13,6 g Dihydrobenzodioxin, 14,8 g Phthalsäureanhydrid, rühren.⁵

72 a. *2,3-Dioxyphenanthrenchinon*

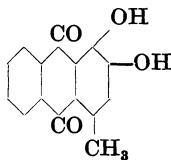
Dimethylaether: 3,4-Dimethoxybenzil mit AlCl_3 verbacken. A: gering.⁶

73. *2,7-Dioxyphenanthrenchinon*

Dimethylaether: 1,5 g 4,4'-Dimethoxydiphenyldialdehyd 2,2' + 0,5 g KCN, 1 ccm Wasser, 8 ccm A 1 St. kochen.⁷

73 a. *2,4-Dioxyphenanthrenchinon*

3,4-Dioxybenzil, Nitrobenzol, AlCl_3 .⁸

74. *4-Methylalizarin*

Dimethylaether: Phthalsäureanhydrid, Homobrenzcatechindimethylaether (zus. 10 g), Petrolaether, 10 g AlCl_3 10 Stn. Wb.⁹

¹ Siehe Note 2 auf S. 1044.

² D. R. P. 298345 (1917).

³ WALDMANN: D. R. P. 642719 (1937).

⁴ LAGODZINSKI: Liebigs Ann. **342**, 99 (1905).

⁵ RAUDNITZ: Journ. prakt. Chem. (2), **123**, 286 (1929).

⁶ BRASS, STROEBEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2617 (1930).

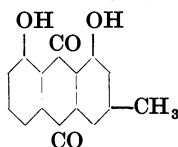
⁷ MAYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 411 (1914).

⁸ BRASS, LUTHER, SCHONER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2621 (1930).

⁹ PERKIN, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London **89**, 1660 (1906).

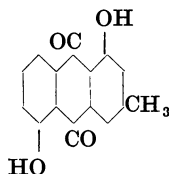
2-Methylaether: Oxymethoxytoluylbenzoesäure, B_2O_3 , 20proz. Oleum + etwas H_2SO_4 3 Stn. Wb.¹

74a. *Dioxy-3-methylantrachinon, Chrysophansäure*



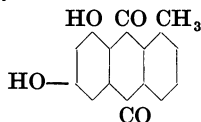
1 g 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-oxybenzoesäure, 1 g Borsäure, 2 g 20proz. Oleum 1 St. Wb.²

74b. *1.5-Dioxy-3-methylantrachinon*



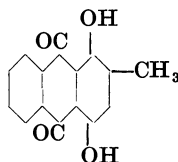
1 g 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-6-oxybenzoesäure, 5 g H_2SO_4 1 St. 160—170°.²

75. *8-Methylpurpuroxanthin*



4 g 3.5-Dioxybenzoesäure, 15 g o-Toluylsäure, 200 g H_2SO_4 15 Stn. 115°.³
Analog *5-Methylpurpuroxanthin*,³ *2-Methylpurpuroxanthin*,⁴ *7-Methylpurpuroxanthin*.³

76. *2-Methylchinizarin*



1. 31 g Hydrotoluchinon, 37 g Phthalsäureanhydrid, 300 g H_2SO_4 in 3 Stn. von 130—150°. A: 25%.⁵ Oder 25 g Phthalsäureanhydrid, 22,5 g Toluhydrochinon in die Schmelze von 250 g $AlCl_3$, 50 g NaCl einrühren, 1 St. 200—210°. A: 43,5 g.⁶
2. 3,5 g 1.2-Dioxynaphthalin, 2,4 g Citraconsäureanhydrid in 33 g $AlCl_3$, 6 g NaCl. 20 Min. 220°. A: 2,4 g.⁶

76a. *2-Methyl-1.6-Dioxyanthrachinon.*

Dimethylaether: 1 g 2.4'-Dimethoxy-3-methylbenzophenon-6-carbonsäure, 4 ccm H_2SO_4 , 0,5 g P_2O_5 1/2 St. 140—150°.⁷

¹ MITTER, BISWAS: Journ. Indian chem. Soc. 5, 769 (1928).

² EDER, WIDMER: Helv. chim. Acta 5, 10 (1922).

³ SCHUNCK, MARCHLEWSKI: Journ. chem. Soc. London 69, 69 (1896).

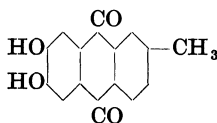
⁴ SCHUNCK, MARCHLEWSKI: Journ. chem. Soc. London 65, 184 (1894).

⁵ HÖVERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 1210 (1914).

⁶ WALDMANN, POPPE: Liebigs Ann. 527, 190 (1937).

⁷ SIMONSEN, RAN: Journ. chem. Soc. London 119, 1347 (1921).

77. 6-Methylhystazarin

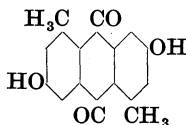


10 g 4-Methylphthalsäureanhydrid, 10 g Brenzcatechin, 100 g H_2SO_4 2 Stn. 165° , zuletzt 185° .¹

78. Benzoin dialdehyd-4.4' $\text{OHCC}_6\text{H}_4\text{CHOHCOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$.

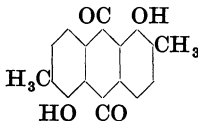
Kaltges. alk. Lösung von Terephthaldialdehyd + kaltges. Lösung von KCN kurz stehen.²

79. 4.8-Dimethylantracflavin



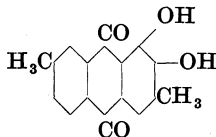
5-Oxy-3-methylbenzoesäure, H_2SO_4 .³
Daneben 3.5-Dioxy-1.7-dimethylanthrachinon.³

80. 2.6-Dimethylanthrarufin



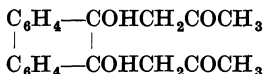
10 g 3-Oxy-4-methylbenzoesäure, 100 g H_2SO_4 $110-140^\circ$ 7—10 Stn. A: gering.⁴
Analog 1.7-Dioxy-2.6-dimethylanthrachinon,⁴ 3.7-Dimethylantracflavin,⁴ 3.7-Dimethylanthrarufin.³

81. 6.7-Dimethylalizarin



3.4-(oder 5.6-)Dioxy-2-(3.4-dimethylbenzoyl)benzoesäure, H_2SO_4 + etwas Borsäure kurz 130° .⁵

82. Diacetonphenanthrenchinon



50 g Phenanthrenchinon, 43 g Aceton, 2 ccm KOH (1,27) 12 Stn. stehen.⁶

83. (2.4-Dioxyphenyl)(3-oxynaphthyl-2)keton $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COC}_{10}\text{H}_6\text{OH}$.

3-Oxynaphthalincarbonsäure-2, Resorcin, üb. ZnCl_2 3 Stn. $130-140^\circ$.⁷

¹ NIEMENTOWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 1631 (1900).

² OPPENHEIMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 1814 (1886).

³ KOSTANECKI, NIEMENTOWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 2138 (1885).

⁴ JOWETT, POTTER: Journ. chem. Soc. London **83**, 1333 (1903).

⁵ BRADBURY, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London **105**, 2750 (1914).

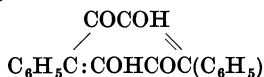
⁶ JAPP, MILLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 2826 (1884).

⁷ DUTA, WATSON: Journ. chem. Soc. London **101**, 1243 (1912).

84. *Bis-(4-oxycinnamoyl)methan* $(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHCO})_2\text{CH}_2$.

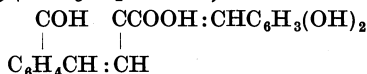
4,4'-Dicarbomethoxyderivat: (4-Carbomethoxy)cinnamoylacetone, + Na-Staub, (4-Carbomethoxy)zimtsäurechlorid, Anisol 24 St. stehen.¹

85. *3,6-Dioxy-2,5-diphenylbenzochinon-1,4*



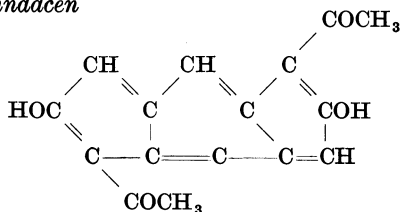
14 ccm Oxalester, 16 ccm Phenylessigester, 100 ccm Ä, 5 g Na, Wasserkühlung. Stehen bis Na gelöst.²

86. *(3,4-Dioxytyryl)(1-oxynaphthol-2-)keton*



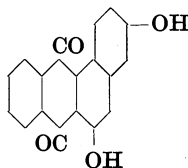
3-Methylaether: 2-Acetonaphthol-1, Vanillin, wäss. alk. NaOH.³

86 a. *Diacetyldioxyindacen*



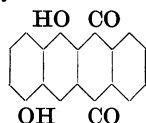
3,25 g Chinon, 6 g Acetylacetone, 12 ccm Pyridin 2 T stehen.⁴

87. *Dioxyanthrachinon*



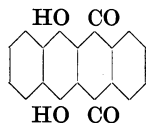
5 g Phthalsäureanhydrid, 1 g 2,7-Dioxy-naphthalin, 2 g AlCl₃ 190°.⁵

88. *5,9-Dioxy-naphthacenchinon*



2-(1,5-Dioxy-naphthoyl-2-)benzoesäure, 2 T. Borsäure in H₂SO₄ + Oleum bis Probe in Wasser + Alkohol blaue Lösung.⁶

89. *Isoaethindiphthalid*



¹ LAMPE, GODLEWSKA: Ber. Dtsch. chem. Ges. 51, 1358 (1918).

² FICHTER: Liebigs Ann. 361, 381 (1908).

³ MILOBEDZKA, KOSTANECKI, LAMPE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 2164 (1910).

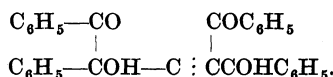
⁴ JONESCU: Bull. Soc. chim. France (4), 41, 1096 (1927).

⁵ D. R. P. 298345 (1917).

⁶ BENTLEY, FRIEDL, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London 91, 1593 (1907).

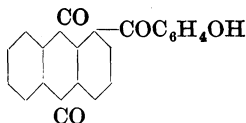
1. 3 g Phthalsäureanhydrid, 3 g Bernsteinsäure, 1 g Na-Acetat 1 St. 240—250°. A: gering.¹
 2. 5 g α,γ -Diketohydrinden, 40 ccm n-KOH + allm. 11,25 g 80proz. K-Persulfat + allm. 40 ccm n-KOH. 20 Min. Wb. A: 0,15 g.²
 3. Trisdiketohydrinden, 2 Mol n/10-NaOH (oder Na_2CO_3) kochen. A: 20%.³
 4. 5 g Oxy-bis-diketohydrinden, 50 ccm HJ (1,7) + 2,5 g rot. P 1 St. kochen. A: 0,7 g.⁴
 5. 75 g Aethindiphthalid, 250 ccm Methylalkohol 60° + 17 g Na, 300 ccm Methanol $\frac{1}{2}$ St. kochen. A: 22%.⁴
- 1,4-Dichlorderivat: 10 g 3,6-Dichlor-2-(4-brom-1-oxynaphthoyl-2-)benzoesäure, 10 g Borsäure, 100 g 20proz. Oleum 15 Min. 160°. ⁵

90. 1.2.5.6-Tetraphenylhexin-3-diol-2.5-dion-1.6



AcetylendiMgBr, Ä, Benzil, CHCl_3 0°. 24 Stn. 20°. ⁶

91. 1-(4-Oxybenzoyl)anthrachinon

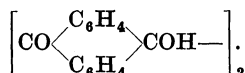


Methylaether: Anthrachinoncarbonsäure-1-chlorid, Anisol, AlCl_3 .⁷

93. Bis-(4-oxynaphthoyl-1) $\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{COCOC}_{10}\text{H}_6\text{OH}$.

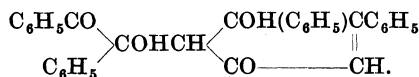
Dimethylaether: α -Naphtholmethylaether, Oxalylchlorid, Ligroin, AlCl_3 .⁸

94. 9,9'-Dioxy-9,9'-dihydrodianthron



Dimethylaether: Anthrahydrochinonmonomethylaether, A (oder Bzl), Luftox.⁹

95. Anhydroacetondibenzil



50 g Benzil, 20 g Aceton + Spur A, $\frac{1}{2}$ ccm KOH (1,27) schütteln, 24 Stn. stehen.¹⁰

¹ ROSER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 17, 2770 (1883).

² GABRIEL, LEUPOLD: Ber. Dtsch. chem. Ges. 31, 1285 (1898).

³ LIEBERMANN, LANDAU: Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 2151 (1901).

⁴ GABRIEL, LEUPOLD: Ber. Dtsch. chem. Ges. 31, 1161 (1898).

⁵ HARROP, NORRIS, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London 95, 283 (1909).

⁶ KLEINFELLER, ECKERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1599 (1929).

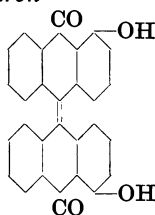
⁷ SCHAARSCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 48, 838 (1915).

⁸ GIUA: Gazz. chim. Ital. 47 I, 55 (1917).

⁹ K. H. MEYER: Liebigs Ann. 379, 69 (1911).

¹⁰ JAPP: Journ. chem. Soc. London 71, 297 (1897).

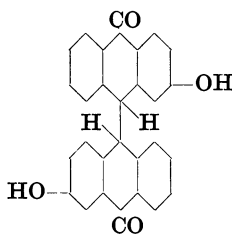
96. 4,4'-Dioxybenzodianthron



1 g 4,4-Dioxydianthrachinonyl-1.1', 0,6 g Cu-Pulver, 24 ccm H_2SO_4 , 20 Min. 55—60° turbinieren.¹

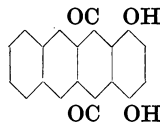
Dimethylaether: analog.²

96 a. 3,6'-Dioxydianthron



5 g 3-Oxyanthranol, 50 ccm Eg, 4,5 g Na-Acetat + 6,7 g FeCl_3 , 7 ccm Eg kochen. A: 96%³

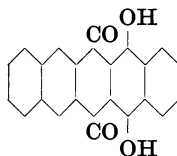
97. 1,4-Dioxy-2,3-benzanthrachinon



1. 65 g AlCl_3 , 13 g NaCl 200—210° rühren + 13 g 2,3-Naphthalindicarbonsäureanhydrid, 8,9 g Hydrochinon 3 Stn. A: 65%⁴

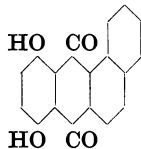
2. 235 g AlCl_3 , 47 g NaCl 200° + 30 g 1,4-Dioxy-naphthalin, 28 g Phthalsäureanhydrid in 1 St. 230—240°²

98. 9,10-Dioxy-2,3,6,7-dibenzanthrachinon



6,8 g 2,3-Naphthalindicarbonsäureanhydrid, 6 g 1,4-Dioxy-naphthalin, 35 g AlCl_3 , 7 g NaCl 180°, 1 St. 200—210°⁴

99. ang. Naphthchinizarin



¹ SCHOLL, SEER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 1100 (1911).

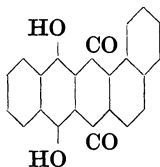
² RAUDNITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 512 (1929).

³ HALLER, PERKIN: Journ. chem. Soc. London 125, 235 (1924).

⁴ WALDMANN, MATHIOWETZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1720 (1931).

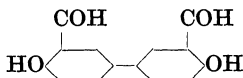
60 g AlCl_3 , 12 g NaCl 170° rühren + 13 g 1-Benzoyl-2-naphthoesäureanhydrid, 10 g Hydrochinon 3 Stn. $200\text{--}210^\circ$.¹

100. 5.8-Dioxy-1.2.6.7-dibenzanthrachinon



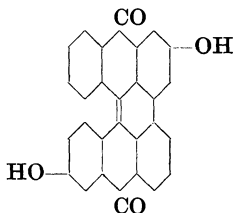
8,5 g Naphthalindicarbonsäureanhydrid, 6,8 g Naphthohydrochinon, 48 g (NaCl , AlCl_3 1:5) 170° , 3 Stn. $200\text{--}210^\circ$.¹

101. 4.4'-Dioxydiphenyl-3.3'-dialdehyd



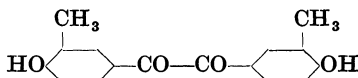
15 g 4.4'-Dioxydiphenyl, 30 g NaOH , 70 ccm Wasser $40\text{--}50^\circ$ rühren + 100 ccm A, 25 ccm CHCl_3 12 Stn. Wb.²

102. 3.6'-Dioxyhelianthron



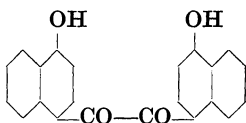
2,5 g Dioxydianthron, 60 ccm 5proz. NOH 0° + 50 ccm 8proz. K-Ferrocyanid in 10 Min. $\frac{1}{4}$ St. stehen. A: 1 g.³

103. 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethylbenzil



Dimethylaether: 20 g o-Kresolmethylaether, 100 ccm CS_2 , 12 g Oxalylchlorid 0° + allm. 12 g AlCl_3 24 Stn. stehen. A: 18,5 g.⁴

104. 1.1'-Dioxy-4.4'-dinaphthil



Dimethylaether: $\frac{1}{25}$ Mol α -Naphtholmethylaether, etw. üb. $\frac{1}{25}$ Mol Oxalylchlorid, 150 ccm CS_2 + allm. $\frac{1}{25}$ Mol AlCl_3 12 Stn. stehen, kurz Wb. A: 60%.

Analog Anisil. A: 80%.⁵

¹ WALDMANN: Journ. prakt. Chem. (2), **181**, 75 (1931).

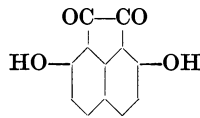
² SEN, DUTT: Journ. Indian chem. Soc. **8**, 223 (1931).

³ Siehe Note 3 auf S. 1051.

⁴ SCHAPIRO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1370 (1933).

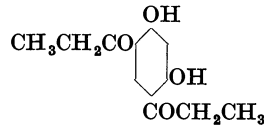
⁵ STAUDINGER, SCHLENKER, GOLDSTEIN: Helv. chim. Acta **4**, 334, 342 (1921).

105. 2,7-Dioxyacenaphthenchinon



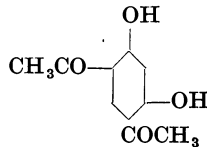
Dimethylaether: 14 g 2,7-Dimethoxynaphthalin, 20 g Oxalsäurephenylimidchlorid, 500 ccm Bzl rühren, + 20 g AlCl_3 6 Stn. stehen, $\frac{1}{2}$ St. 50—55°. A: 51%.¹

106. 4,6-Dipropionylresorcin



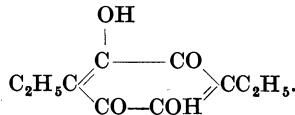
10 g Resorcindipropionat 130° + 3 g ZnCl_2 erhitzen bis Reakt. A: 6 g.

107. 4,6-Diacetoresorcin



10 g Resorcindiacetat, 15 ccm Nitrobenzol, 20 g AlCl_3 Wb. A: 7 g.²

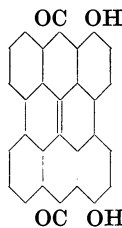
108. Diaethyldioxychinon



1. (0,97 g Na)-Aethylat, 150 ccm Ä, 2 g Oxalester + allm. 2 g Dibutyryl, Ä 3 St. stehen. A: 29%.³

2. 20,4 g Buttersäuremethylester, 9,2 g Na-Pulver + in 3 Stn. 14,6 g Oxalester. Sauerstoff durchleiten. A: 24,5%.³

109. 4,4'-Dioxymesonaphthobianthron



Dimethylaether: 4,4'-Dimethoxyhelianthron, Chlorbenzol, *Sonnenlicht*.⁴

XXXI. Verbindungen mit fünf Sauerstoffatomen.

Tetraoxyaldehyde.

2,3,4,5-Tetraoxybenzaldehyd: 1,2,3,4-Tetraoxybenzol, $\text{Zn}(\text{CN})_2$, HCl (6 a).

¹ Siehe Note 5 auf S. 1052. ² WITTIG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 117 (1926).

³ KÖGL, LANG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 912 (1926).

⁴ ECKERT, HAMPEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1697 (1927).

Tetraoxyketone.

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

2.3.4.6-Tetraoxyacetophenon, Dimethyläther: 1.2.3.5-Tetramethoxybenzol, Acetylchlorid, AlCl_3 (1).

2.3.4.6-Tetraoxypropioiphenon, Tetramethyläther: 1.2.3.5-Tetramethoxybenzol, Propionylchlorid, AlCl_3 (3).

2.4.5.4'-Tetraoxybenzophenon, Tetramethyläther: Oxyhydrochinon, Anisoylchlorid, AlCl_3 (8).

2.4.2'.4'-Tetraoxybenzophenon, Tetramethyläther: 2.4-Dimethoxybenzoylchlorid, Resorcindimethyläther, AlCl_3 (10).

2.4.3'.5'-Tetraoxybenzophenon, Tetramethyläther: 3.5-Dimethoxybenzoylchlorid, Resorcindimethyläther, AlCl_3 (12).

2.5.2'.5'-Tetraoxybenzophenon, Tetramethyläther: 2.5-Dimethoxybenzoylchlorid, Hydrochinondimethyläther, AlCl_3 (14).

3.4.3'.5'-Tetraoxybenzophenon, Tetramethyläther: 3.5-Dimethoxybenzoylchlorid, Veratrol, AlCl_3 (15).

2.3'.4'.5'-Tetraoxy-4-methylbenzophenon, Tetramethyläther: Methyl-m-tolyläther, 3.4.5-Trimethoxybenzoylchlorid, AlCl_3 (16).

3.2'.3'.4'-Tetraoxy-4-methylbenzophenon, 3.3'.4'-Trimethyläther: 3-Methoxy-4-methylbenzoylchlorid, Pyrogalloltrimethyläther, AlCl_3 (17).

Aus Phenolen, Säuren und ZnCl_2 .

2.3.4.6-Tetraoxyacetophenon: 1.2.3.5-Tetraoxybenzol, Essigsäure, ZnCl_2 (1).

2.3.4.2'-Tetraoxybenzophenon: Pyrogallol, Salicylsäure, ZnCl_2 (7).

2.3.4.3'-Tetraoxybenzophenon: Pyrogallol, m-Oxybenzoesäure, ZnCl_2 (9).

2.4.3'.4'-Tetraoxybenzophenon: Resorcin, Protocatechusäure, ZnCl_2 (11).

3.4.3'.4'-Tetraoxybenzophenon: Brenzcatechin, Protocatechusäure, ZnCl_2 (13).

2.3.4.4'-Tetraoxybenzophenon: analog (13).

Methode von HOESCH, HOUBEN.

2.4.3'.4'-Tetraoxybenzophenon, 3'-Methyläther: Vanillinsäurenitril, Resorcin, ZnCl_2 , HCl (11).

Phloretin: β -(4-Acetoxyphenyl)propionsäurenitril, Phloroglucin, ZnCl_2 , HCl (18).

2.4.6.2'-Tetraoxybenzophenon: Salicylsäurenitril, Phloroglucin, ZnCl_2 , HCl (39).

Methode von GRIGNARD.

2.5.2'.5'-Tetraoxybenzophenon: Hydrochinondimethyläther, MgJ , Ä , CO_2 (14).

Tetraoxychalkone.

Aus Oxyacetophenon und Oxyaldehyden mit Lauge.

2.4.2'.4'-Tetraoxychalkon, 2.4.4'-Trimethyläther: Paeonol, 2.4-Dimethoxybenzaldehyd, NaOH (19).

2.4.2'.5'-Tetraoxychalkon, 2.4.5'-Trimethyläther: analog (19).

2.4.3'.4'-Tetraoxychalkon, Tetramethyläther: analog (19).

2.5.3'.4'-Tetraoxychalkon, Tetramethyläther: analog (19).

3.4.2'.5'-Tetraoxychalkon, Tetramethyläther: analog (19).

3.4.3'.4'-Tetraoxychalkon, Tetramethyläther: analog (19).

Butein: 2.4-Dioxyacetophenon, Protocatechualdehyd, NaOH (20).

2.2'.4'.5'-Tetraoxychalkon, 2'.4'.5'-Trimethyläther: 2.4.5-Trimethoxyacetophenon, Salicylaldehyd, NaOH (21).

- 2.2'.4'.6'-Tetraoxychalkon, 2'.4'.5'-Trimethyläther: analog (21).
 3.2'.3'.4'-Tetraoxychalkon, 3.3'.4'-Trimethyläther: analog (21).
 4.2'.3'.4'-Tetraoxychalkon, 4.3'.4'-Trimethyläther: analog (21).
 2.2'.3'.4'-Tetraoxychalkon, 2.3'.4'-Trimethyläther: 2-Oxy-3.4-dimethoxyacetophenon, 2-Methoxybenzaldehyd, NaOH (22).
 Noringenin, 4'.6'-Dimethyläther: 2-Oxy-4.6-Dimethoxyacetophenon, Anisaldehyd, KOH (23).
 4.2'.4'.5'-Tetraoxychalkon, 4.4'.5'-Trimethyläther: 2-Oxy-4.5-dimethoxyacetophenon, Anisaldehyd, KOH (24).
 2'.3'.4'.6'-Tetraoxychalkon, Tetramethyläther: 2.3.4.6-Tetramethoxyacetophenon, Benzaldehyd, NaOH (25).

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

Butein: Dicarboäthoxykaffeensäurechlorid, Resorcin, AlCl_3 (20).

Trioxydiketone.

- 2.3.4-Trioxybenzoylacetone, Trimethyläther: Gallacetophenontrimethyläther, Essigester, Na (4).
 2.4.6-Trioxybenzoylacetone: analog (4).
 2.4-Diacetylphloroglucin: Phloroglucintriacetat, ZnCl_2 ; 1.3-Dimethyläther: Phloroglucintrimethyläther, Acetylchlorid, AlCl_3 (5).
 Gallodiacetophenon: Pyrogallol, Acetylchlorid, FeCl_3 . Pyrogalloltriacetat, ZnCl_2 (6).
 2.4.5-Trioxydibenzoylmethan, Trimethyläther: 2.4.5-Trimethoxyacetophenon, Benzoesäuremethylester, Na (26).
 2.4.6-Trioxydibenzoylmethan, Trimethyläther: analog (26).
 4.6.3'-Trioxy-2-methylidibenzoylmethan, Trimethyläther: analog (26).
 2.6.2'-Trioxy-4-methylidibenzoylmethan, Trimethyläther: analog (26).
 2.6.3'-Trioxy-4-methylidibenzoylmethan, Trimethyläther: analog (26).

Trioxyanthrachinone.

Aus Monocarbonsäuren.

- Anthragallol*: Gallussäure, Benzoesäure, H_2SO_4 (27).
 6.7.8-Trioxy-1-methylanthrachinon: o-Toluylsäure, Gallussäure, H_2SO_4 (32).
 6.8-Dimethylanthragallol: 2.4-Dimethylbenzoesäure, Gallussäure, H_2SO_4 (33).
 5.6.8-Trimethylanthragallol: 2.3.5-Trimethylbenzoesäure, Gallussäure, H_2SO_4 (35).

Aus Phthalsäureanhydrid und Phenolen.

- Anthragallol*: Phthalsäureanhydrid, Pyrogallol mit H_2SO_4 oder AlCl_3 (27).
Purpurin: Phthalsäure, p-Chlorphenol, H_2SO_4 ; Nebenprodukt, durch die Oxydationswirkung der Schwefelsäure (28).¹
 1.4.6-Trioxyanthrachinon: 4-Oxyphthalsäureanhydrid, Hydrochinon, Borsäure.² 4-Aminophthalsäureanhydrid, Hydrochinon, H_2SO_4 (30).
 3.5.8-Trioxy-1-methylanthrachinon: 5-Oxy-3-methylphthalsäureanhydrid, Hydrochinondiäacetat, Borsäure (31).²

¹ Schwefelsäure und noch mehr Oleum können bei höherer Temperatur Eintritt von Hydroxylen hervorrufen. Man wirkt derartiger Oxydation durch Zusatz von Borsäure entgegen, die die Hydroxylgruppen verestert und so das Molekül widerstandsfähiger macht.

² Die Kondensation wird hier ausschließlich durch Borsäure bewirkt. Als Lösungsmittel dient Benzoesäure. Es empfiehlt sich, die Hydroxylgruppen des Phenols zu acetylieren.

Aus Oxybenzoylbenzoesäuren.

Purpurin: 2-(2.4.5-Trioxybenzoyl)benzoesäure, Borsäure, H_2SO_4 (28).

1.2.5-Trioxyanthrachinon: 1.2-Dimethylaether, 5.6-Dimethoxy-2-(2-oxybenzoyl)-benzoesäure, Borsäure, H_2SO_4 , P_2O_5 (29).

1.6.8-Trioxy-3-methylanthrachinon: 4-Brom-6.8-dimethylaether, 3.5-Dimethoxy-2-(2-oxy-4-methyl-5-brombenzoyl)benzoesäure, Oleum, Borsäure (34).

Tetraoxyketone.

2.3.6.7-Tetraoxy-9-anthron: Tetramethylaether, 4.5.3'.4'-Tetramethoxybenzylbenzoesäure, H_2SO_4 (26 a).

XXXII. Verbindungen mit sechs Sauerstoffatomen.

Pentaoxyketone.

Aus Phenolen, Säuren und H_2SO_4 , $ZnCl_2$ oder $SnCl_4$.

2.3.4.2'.4'-Pentaoxybenzophenon: Pyrogallol, β -Resorcyssäure mit H_2SO_4 , $ZnCl_2$ oder $SnCl_4$ (41).

2.4.3'.4'.5'-Pentaoxybenzophenon: analog (41).

2.3.4.3'.4'-Pentaoxybenzophenon: Pyrogallol, Protocatechusäure, $ZnCl_2$ (42).

3.4.5.3'.4'-Pentaoxybenzophenon: analog (42).

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

2.3.4.3'.5'-Pentaoxybenzophenon, *3.4.3'.5'-Tetramethylaether*: 3.5-Dimethoxybenzoylchlorid, Pyrogalloltrimethylaether, $AlCl_3$ (43).

2.4.6.2'.4'-Pentaoxybenzophenon, *Pentamethylaether*: 2.4-Dimethoxybenzoylchlorid, Phloroglucintrimethylaether, $AlCl_3$ (44).

2.4.6.3'.5'-Pentaoxybenzophenon, *Pentamethylaether*: 3.5-Dimethoxybenzoylchlorid, Phloroglucintrimethylaether, $FeCl_3$ (46).

2.4.6.3'.4'-Pentaoxy-3-aethylbenzophenon, *Pentamethylaether*: 2.4.6-Trimethoxy-1-aethylbenzol, 3.4-Dimethoxybenzoylchlorid, $AlCl_3$ (47).

Methode von HOESCH, HOUBEN.

Maclurin: Protocatechusäurenitril, Phloroglucin, $ZnCl_2$, HCl (45).

Weitere Synthesen.

3.4.3'.4'-Tetraoxybenzoin, *Tetramethylaether*: m-Veratrumaldehyd, KCN (48 a).

Pentaoxychalkone.

Aus Oxyaldehyden und Ketonen mit Lauge.

3.4.5.3'.4'-Pentaoxychalkon, *Pentamethylaether*: 3.4.5-Trimethoxybenzaldehyd, Acetoveratrol, $NaOH$ (52).

2.4.2'.4'.5'-Pentaoxychalkon, *Pentamethylaether*: analog (52).

3.4.2'.3'.4'-Pentaoxychalkon, *Pentamethylaether*: analog (52).

4.2'.3'.4'.6'-Pentaoxychalkon, *Pentamethylaether*: analog (52).

2.5.2'.4'.6'-Pentaoxychalkon, *Pentamethylaether*: analog (52).

3.4.2'.4'.6'-Pentaoxychalkon, *Pentamethylaether*: Veratrumaldehyd, 2.4.6-Trimethoxyacetophenon, $NaOH$ (53).

Tetraoxydiketone.

Tetraoxychinone.

Tetraoxychinon: Na_2 -Salz, Glyoxal- NaHSO_3 , Sodalösung, Luft (38).

3.5.3'.5'-Tetraoxydiphenochinon-4.4', *Tetramethylaether*: Coerolignon, Pyrogallol-1.3-dimethylaether, $\text{Eg-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oder FeCl_3 , Halogene, HNO_3 (40).

Tetraoxybenzile.

2.4.2'.4'-Tetraoxybenzil: Resorcin, Dicyan, HCl (49).

3.4.3'.4'-Tetraoxybenzil, *Tetramethylaether*: Veratrumaldehyd, KCN , mit amm. CuO ox. (50).

Tetraoxydibenzoylmethane.

Aus Estern und Acetophenonen mit Natrium.

2.3.4.6-Tetraoxy- ω -benzoylacetophenon, *Tetramethylaether*: 2.3.4.6-Tetramethoxyacetophenon, Benzoesäuremethylester, Na (54).

2.4.6.2'-Tetraoxydibenzoylmethan, *2.4.6-Trimethyl-2'-aethylaether*: Aethylaethersalicylsäureester, Trimethoxyacetophenon, Na (55).

2.4.6.3'-Tetraoxydibenzoylmethan, *2.4.6-Trimethyl-3'-aethylaether*: analog (55).

2.4.6.4'-Tetraoxydibenzoylmethan, *Tetramethylaether*: analog (55).

4.6.3'.4'-Tetraoxydibenzoylmethan, *Tetramethylaether*: analog (55).

2.6.3'.4'-Tetraoxydibenzoylmethan, *Tetramethylaether*: analog (55).

2.4.3'.4'-Tetraoxydibenzoylmethan, *Tetramethylaether*: Veratrumssäureester, Resacetophenyldimethylaether, Na (56).

2.4.3'.5'-Tetraoxydibenzoylmethan, *3'.5'-Dimethyl-2.4-diaethylaether*: Resacetophenondiaethylaether, 3,5-Dimethoxybenzoesäureester, Na (57).

Weitere Verbindungen.

5.6.5'.6'-Tetraoxy-3.3'-diacetyldiphenyl, *5.5'-Dimethylaether*: Acetovanillon, FeCl_3 (58).

4.6.4'.6'-Tetraoxy-3.3'-diacetylditan, *6.6'-Dimethylaether*: Paeonol, Formalin, H_2SO_4 (59).

Dioxytriketone.

2.4.6-Triacetylphloroglucin: Phloroglucintriacetat, ZnCl_2 . Phloroglucin, Acetanhydrid, ZnCl_2 . Phloroglucin, Acetylchlorid, FeCl_3 (37).

6.13-Dioxy-5-oxo-5.14-dihydropentacendichinon-7.12: 1.4-Dioxy-2-o-carboxybenzylanthrachinon mit H_2SO_4 , AlCl_3 - NaCl oder ClSO_3H (36).

Tetraoxyanthrachinone.

Aus Monocarbonsäuren.

α -*Oxyanthragallol*: m-Oxybenzoesäure, Gallussäure, H_2SO_4 (60).

β -*Oxyanthragallol*: ebenso (60).

Anthrachryson: 3,5-Dioxybenzoesäure dest., besser mit H_2SO_4 (64).

4.8-Dimethylanthrachryson: 3,5-Dioxy-4-methylbenzoesäure, H_2SO_4 (65).

1.4.5.8-Tetraoxy-2.6-dimethylanthrachinon: 2,5-Dioxy-4-methylbenzoesäure, H_2SO_4 (66).

Rufiopin: Protocatechusäure dest. (62).

Aus Dicarbonsäuren.

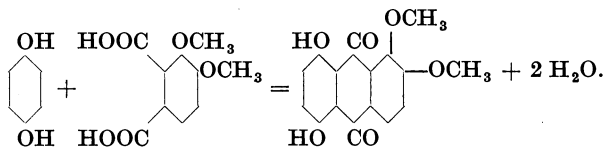
Oxyflavopurpurin: 4-Oxyphthalsäureanhydrid, Oxyhydrochinontriacetat, *Borsäure*¹ (61).

¹ Lösungsmittel Benzoesäure.

Meyer, Synthese I.

Rufiopin: Opiansäure oder Hemipinsäure, H_2SO_4 (62):

Chinalizarin, 1.2-Dimethylaether: Hemipinsäure, Hydrochinon, H_2SO_4 (63):



Aus Benzoylbenzoesäuren.

Oxyflavopurpurin: 5.2'.4'.5' (oder 4.2'.3'.5')-Tetraoxybenzoylbenzoesäure, Bor-säure, H_2SO_4 (61).

3.4'.5'.6'-Tetraoxydianthron: Acetyldeoxyalizarin, $FeCl_3$ (94).

3.4.3'.4'-Tetraoxyhelianthron: Dializarin, Cu, H_2SO_4 (95).

3.4.3'.4'-Tetraoxymesonaphthobianthron: Tetraoxyhelianthron, H_2SO_4 , Nitrobenzol im Sonnenlicht (96).

Tetraoxydialdehyde.

5.6.5'.6'-Tetraoxydiphenyldialdehyd-3.3', 5.5'-Dimethylaether: Vanillin im Sonnenlicht, oder mit $FeCl_3$ oder Na-Persulfat (51).

Dioxytetraketone.

4.4'-Dioxydiphenylchinon, Dimethylaether: Oxyhydrochinontrimethylaether, Eg- HNO_3 (48).

ω . ω '-Oxalyl-bis-(4-oxyacetophenon), Dimethylaether: 4-Methoxyacetophenon, Oxalester, Na-Aethylat (67).

4.4'-Dioxy-2.2'-dinaphthyl-1.1-dichinon, Dimethylaether: 1.4-Naphthohydrochinonmonomethylaether, PbO_2 (85).

Dioxydianthrachinonyle.

Bis-(1-oxyanthrachinonyl-2): 1-Oxyanthrachinon, KOH, Luft (72).

2.2'-Dioxydianthrachinonyl-1.1', Dimethylaether: 1-Jod-2-methoxyanthrachinon, Cu (73).

4.4'-Dioxydianthrachinonyl-1.1': 4.4'-Dioxydiphenyl, Phthalsäureanhydrid, $AlCl_3$. Dimethylaether: 4-Chlor(Brom)-1-methoxyanthrachinon, Cu (74).

α . α '-Diphenyl- α . α '-dianthrachinonyl-1-aethylenglykol, 4.4'-Dichlorderivat: 1-(4-Chlorbenzoyl)anthrachinon, Al, H_2SO_4 (76).

Dioxyhexaketone.

Glyoxaltetramethon: Methon, Glyoxal, P_2O_5 (99).

Ungesättigte Tetraoxydiketone.

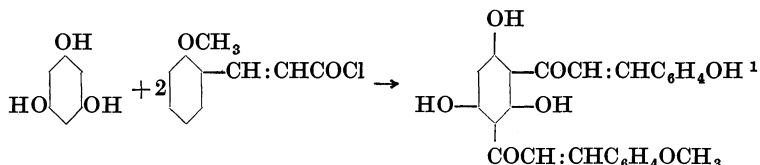
Bis-(3.4-dioxycinnamoyl)methan, 3.3'-Dimethylaether; a) *Curcumin*: 3-Methoxy-4-(carbomethoxy)cinnamoylacetone, Na, Anisol + 3-Methoxy(carbomethoxy)zimtsäurechlorid. b) *Isocurcumin*: Vanillin, Acetylacetone, HCl (68).

Resaurin: Resorein, Ameisensäure, $ZnCl_2$ (69).

XXXIII. Verbindungen mit sieben Sauerstoffatomen.

Pentaoxydiketone.

Phloroglucindimethoxydichalkon: Phloroglucin, o-Methoxyzimtsäurechlorid, AlCl_3 :



Pentaoxyfuchson.

3.3'.4'.3''.4''-Pentaoxyfuchson: Brenzcatechin, Ameisensäure, ZnCl_2 (70).

2.2'.5'.2''.5''-Pentaoxyfuchson: 2.5.2'.5'-Tetraoxyditan, Resorcin, NaNO_2 , H_2SO_4 (71).

Hexaoxyketone.

2.3.4.2'.3'.4'-Hexaoxybenzophenon: Pyrogallol, Pyrogallolcarbonsäure, ZnCl_2 (75).

2.3.4.3'.4'.5'-Hexaoxybenzophenon: analog (75).

2.4.6.3'.4'.5'-Hexaoxybenzophenon, Hexamethylaether: 3.4.5-Trimethoxybenzoylchlorid, Phloroglucintrimethylaether, AlCl_3 (77).

Hexaoxychalkone.

3.4.5.3'.4'.5'-Hexaoxychalkon, Hexamethylaether: 3.4.5-Trimethoxybenzaldehyd, 3.4.5-Trimethoxyacetophenon, NaOH (78).

3.4.2'.3'.4'.6'-Hexaoxychalkon, Pentamethylaether: 2.3.4.6-Tetraoxyacetophenontrimethylaether, Veratrumaldehyd, NaOH (79).

Pentaoxyanthrachinone.

5.7-Dioxyanthragallol: Gallussäure, 3.5-Dioxybenzoesäure, H_2SO_4 (80).

Tetraoxytriketone.

Anhydro-bis-(5.6-dioxohydrinden), Tetramethylaether: 5.6-Dimethoxy-1.2-dioxohydrinden mit Piperidin oder HCl (81).

Hexaoxydiketone.

3.4.5.3'.4'.5'-Hexaoxybenzil, Hexamethylaether: 3.4.5-Trimethoxybenzamid, Na-Amalg. (82).

Digallacyl: Pyrogallol, Bernsteinsäureanhydrid, ZnCl_2 (83).

Hexaoxyanthrachinone.

Rufigallol: Gallussäure dest. oder mit H_2SO_4 (84).

1.2.4.5.6.8-Hexaoxyanthrachinon: m-Oxybenzoesäure, Borsäure, H_2SO_4 ² 3.5-Dioxybenzoesäure mit Oleum oder Borsäure, H_2SO_4 ² (86).

1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-bis-oxymethylantrachinon: Anthrachryson, Formalin, Lauge (87).

¹ SHINODA, SATO: Chem. Ztrbl. 1931 II, 2326.

² Bei der angewendeten hohen Temperatur kann die Borsäure die Hydroxylierung nicht verhindern.

Tetraoxydianthrachinonyle.

Bis-(2.4-dioxyanthrachinonyl-1): 2.4.2'.4'-Tetraoxydiphenyl, Phthalsäureanhydrid, AlCl_3 (88).

Bis-(3.4-dioxyanthrachinonyl-1), *Tetramethylaether*: 4-Jodalizarindimethylaether, Cu (89).

3.4.3'.4'-Tetraoxydianthrachinonyl-2.2': Alizarin, KOCl (90).

Bis-(1.4-dioxyanthrachinonyl-2): Chinizarin, Sodalösung 120°. Chinizarin, Piperidin (91).

1.4.1'.4'-Tetraoxy-3.3'-dimethyldianthrachinonyl-2.2': Formalin auf die $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Küpe des 2.2'-Dichinizanyls bei 95° Luftoxydation.¹

1.4.1'.4'-Tetraoxy-2.2'-dianthrachinonylmethan: Leukochinizarin, Formalin in verd. NaOH 75°.¹

Dioxytetraketone.

Rhodizonsäure: Na_2 -Salz Glyoxal, Na_2SO_3 , Luft (93).

Hexaoxytriketone.

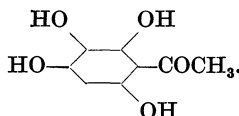
Trisdioxybenzoylenbenzol: Tetraoxy(anhydro-bis- α,γ -diketohydrinden) oder besser 4.5-Dimethoxy-1.3-dioxohydrindencarbonsäure-2-ester-Na, HCl (97).

Octahydroxydiketone.

Tetraoxy-bis-(dioxyphenyl)dinaphthon, *Octamethylaether*: 1-Oxy-6.7-dimethoxy-2-(3.4-dimethoxyphenyl)naphthalin, KOH , Ferricyankalium (98).

Beschreibung der Synthesen.

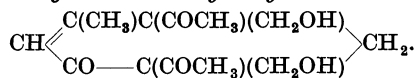
1. 2.3.4.6-Tetraoxyacetophenon



10 g 1.2.3.5-Tetraoxybenzol, Eg, ZnCl_2 20 Min. kochen. A: 85%.²

Dimethylaether: 1.2.3.5-Tetramethoxybenzol, Acetylchlorid, CS_2 , AlCl_3 .³

2. 2-Methyl-1.5-dimethylol-1.5-diaethyloncylohexen-2-on-4



3.5-Dimethylol-3.5-diacetylheptandion-2.6 + HCl in CHCl_3 0°.⁴

3. 2.3.4.6-Tetraoxypropioiphenon $(\text{HO})_4\text{C}_6\text{HCOCH}_2\text{CH}_3$.

Tetramethylaether: 1.2.3.5-Tetramethoxybenzol, Propionylchlorid, CS_2 , AlCl_3 .⁵

4. 2.3.4-Trioxybenzoylacetone $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_3$.

Trimethylaether: 160 g Gallacetophenontrimethylaether, 650 g Essigester, 56 g Na, 650 ccm Ä mehrere Stunden stehen, dann Wb. A: gut.⁶

Analog 2.4.6-Trioxybenzoylacetone.⁷

¹ MARSCHALK, KOENIG, OUROUSSOFF: Bull. Soc. chim. France (5), **3**, 1545 (1936).

² NIERENSTEIN: Journ. chem. Soc. London **111**, 6 (1917).

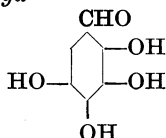
³ CHAPMAN, PERKIN, ROBINSON: Journ. chem. Soc. London **1927**, 3020.

⁴ KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 2174 (1903).

⁵ BARGELLINI: Gazz. chim. Ital. **45 I**, 88 (1915).

⁶ BÜLOW, SCHMID: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 217 (1906).

⁷ JOCHUM, KOSTANECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2100 (1904).

5. *2.4-Diacetylphloroglucin* $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}(\text{COCH}_3)_2$.Phloroglucintriacetat, ZnCl_2 130°. A: gering.¹*1.3-Dimethyläther*: 11,5 g Phloroglucintrimethyläther, 6 g Acetylchlorid, CS_2 , 10 g AlCl_3 1 St. kochen.²6. *Gallodiacetophenon* $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}(\text{COCH}_3)_2$.1. Pyrogallol, Acetylchlorid, FeCl_3 .³2. 20 g Pyrogalloltriacetat, 20 g ZnCl_2 2 Stn. 145—147°. A: 5,2 g.⁴6 a. *2.3.4.5-Tetraoxybenzaldehyd*2 g 1.2.3.4-Tetraoxybenzol, 2,8 g $\text{Zn}(\text{CN})_2$, 70 ccm Ä, 0°, HCl einl. Mehrere Stunden stehen. A: 1,2 g.⁵7. *2.3.4.2'-Tetraoxybenzophenon* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$.Salicylsäure, Pyrogallol, ZnCl_2 145°. ⁶8. *2.4.5.4'-Tetraoxybenzophenon* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$.*Tetramethyläther*: Oxyhydrochinon, Anisoylchlorid, CS_2 , AlCl_3 .⁷9. *2.3.4.3'-Tetraoxybenzophenon* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$.Pyrogallol, m-Oxybenzoesäure, ZnCl_2 145°. ⁸10. *2.4.2'.4'-Tetraoxybenzophenon* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.*Tetramethyläther*: 2.4-Dimethoxybenzoylchlorid, Resorcindimethyläther, AlCl_3 .⁹11. *2.4.3'.4'-Tetraoxybenzophenon* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.34 g Protocatechusäure, 32 g Resorcin, 100 g ZnCl_2 mehrere Stunden 150°. ¹⁰*3'-Methyläther*: 3 g Vanillinsäurenitril, 2,5 g Resorcin, 15 ccm Ä, 1 g ZnCl_2 50° 4 Stn. HCl einl. Verkochen. A: 20%. ¹¹12. *2.4.3'.5'-Tetraoxybenzophenon* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.*Tetramethyläther*: 9 g 3.5-Dimethoxybenzoylchlorid, 6,1 g Resorcindimethyläther, 36 g CS_2 , 6,5 g AlCl_3 2 Stn. Wb. A: 7,8 g. ¹²13. *3.4.3'.4'-Tetraoxybenzophenon* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.34 g Protocatechusäure, 32 g Brenzcatechin, 100 g ZnCl_2 mehrere Stunden 150°. ¹³
Analog *2.3.4.4'-Tetraoxybenzophenon*. ⁸¹ HELLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 423 (1912).² TUTIN, CATON: Journ. chem. Soc. London **97**, 2065 (1910).³ NENCKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1767 (1897).⁴ HELLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 239 (1912).⁵ WESSELY, LECHNER: Monatsh. Chem. **60**, 161 (1932).⁶ GRAEBE, EICHENGRÜN: Liebigs Ann. **269**, 307 (1892).⁷ BARGELLINI, MARTOGIANI: Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (5), **20 II**, 188 (1911). ⁸ D. R. P. 50451 (1889).⁹ TAMBOR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1889 (1910).¹⁰ NOELTING, MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 2593 (1897).¹¹ HOESCH, ZARZECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 465 (1917).¹² MAUTHNER: Journ. prakt. Chem. (2), **87**, 407 (1913).¹³ D. R. P. 72446 (1893).

14. *2.5.2'.5'-Tetraoxybenzophenon* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.
Tetramethylaether: 1. 20 g 2.5-Dimethoxybenzoylchlorid, 18 g Hydrochinondimethylaether, 20 g CS_2 , 16 g AlCl_3 0° 4 Stn. stehen.¹
 2. 10 g Jodhydrochinondimethylaether, Mg, Ä. CO_2 einl. 3 Stn., rühren.²
15. *3.4.3'.5'-Tetraoxybenzophenon* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.
Tetramethylaether: 10 g 3.5-Dimethoxybenzoylchlorid, 6,9 g Veratrol, 40 g CS_2 , 7 g AlCl_3 2 Stn. Wb. A: 10,3 g.³
16. *2.3'.4'.5'-Tetraoxy-4-methylbenzophenon* $\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{COC}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$.
Tetramethylaether: Methyl-m-tolylaether, 3.4.5-Trimethoxybenzoylchlorid, AlCl_3 , CS_2 4 Stn. Wb.⁴
17. *3.2'.3'.4'-Tetraoxy-4-methylbenzophenon* $\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{COC}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$.
3.3'.4'-Trimethylaether: 54 g 3-Methoxy-4-methylbenzoylchlorid, 50 g Pyrogallol-trimethylaether, CS_2 , 56 g AlCl_3 4 Stn. Wb. A: 20 g.⁴
18. *Phloretin* $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$.
 3 g β -(4-Acetoxyphenyl)propionsäurenitril, 2 g Phloroglucin, 0,7 g ZnCl_2 , 10 ccm Ä E.K. + 2¹/₂ Stn. HCl einl. 12 Stn. 0°. A: 60% Ketimid.⁵
19. *2.4.2'.4'-Tetraoxychalkon* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}:\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.
2'.4.4'-Trimethylaether: 5 g Paeonol, 4 g 2.4-Dimethoxybenzaldehyd, 50 ccm heiß. A + 10 g heiße 50proz. NaOH. Stehen bei 30°.⁶
 Analog *2.4.2'.5'-Tetraoxychalkon-2.4.5'-trimethylaether*,⁷ *2.4.3'.4'- und 2.5.3'.4'-Tetraoxychalkontetramethylaether*,⁸ *3.4.2'.5'- und 3.4.3'.4'-Tetraoxychalkontetramethylaether*.⁸
20. *Butein* $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}:\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.
 1. 1 g Protocatechualdehyd, 1,1 g 2.4-Dioxyacetophenon, A + 10 g 50proz. KOH 10 Min. kochen.^{9, 10}
 2. Dicarbaethoxykaffeesäurechlorid, Nitrobenzol, Resorcin, Ä, AlCl_3 1/2 St. Wb. 12 Stn. stehen. Mit 10proz. KOH im H_2 -Strom vers.¹⁰
21. *2.2'.4'.5'-Tetraoxychalkon* $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.
2'.4'.5'-Trimethylaether: 3 g Salicylaldehyd, 1,75 g 2.4.5-Trimethoxyacetophenon, 30 g A + 3 g NaOH, wenig Wasser 2 T 30°.¹¹
 Analog *2.2'.4'.6'-Tetraoxychalkon-2'.4'.6'-trimethylaether*,¹² *3.2'.3'.4'-Tetraoxychalkon-3.3'.4'-trimethylaether*,¹³ *4.2'.3'.4'-Tetraoxychalkon-4.3'.4'-trimethylaether*.¹⁴
22. *2.2'.3'.4'-Tetraoxychalkon* $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.
2.3'.4'-Trimethylaether: 10 g 2-Oxy-3.4-dimethoxyacetophenon, 7 g 2-Methoxybenzaldehyd, 30 ccm A 30° + 20 g 50proz. NaOH stehen.¹⁵

¹ KAUFFMANN, GROMBACH: Liebigs Ann. **344**, 74 (1905).

² KAUFFMANN, FRITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 4425 (1908).

³ Siehe Note 12 auf S. 1061.

⁴ PERKIN, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London **89**, 1662 (1906).

⁵ E. FISCHER, NOURI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 618 (1917).

⁶ KOSTANECKI, LAMPE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 92 (1906).

⁷ BONIFAZI, KOSTANECKI, TAMBOR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 88 (1906).

⁸ KAUFFMANN, KIESER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 3797 (1913).

⁹ GÖSCHE, TAMBOR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 3502 (1911).

¹⁰ SHINODA, SATO, KAWAGOYE: Journ. pharmac. Soc. Japan **49**, 123 (1929).

¹¹ REIGRODSKI, TAMBOR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1965 (1910).

¹² BARGELLINI, PERATONER: Gazz. chim. Ital. **49** II, 67 (1919).

¹³ KOSTANECKI, SCHLEIFENBAUM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2631 (1904).

¹⁴ KOSTANECKI, SCHREIBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2749 (1905).

¹⁵ COHEN, KOSTANECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2628 (1904).

23. 4.2'.4'.6'-Tetraoxychalkon, Noringenin $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.
4'.6'-Dimethylaether: 1,4 g 2-Oxy-4.6-dimethoxyacetophenon, 0,7 g p-Oxybenzaldehyd, heiß. A + 10 g 50proz. KOH 24 Stn. Wb.¹

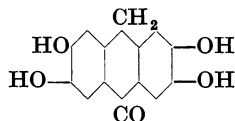
24. 4.2'.4'.5'-Tetraoxychalkon $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$.
4.4'.5'-Trimethylaether: 2-Oxy-4.5-dimethoxyacetophenon, Anisaldehyd, wäss. alk. KOH.²

25. 2'.3'.4'.6'-Tetraoxychalkon $(\text{HO})_4\text{C}_6\text{HCOCH}:\text{CHC}_6\text{H}_5$.
Tetramethylaether: 2.3.4.6-Tetramethoxyacetophenon, Benzaldehyd in wäss.-alk. NaOH.³

26. 2.4.5-Trioxydibenzoylmethan $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$.
Trimethylaether: 1 g 2.4.5-Trimethoxyacetophenon, 2 g Benzoesäuremethylester + 0,22 g Na 1 St. 115—120°.⁴

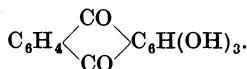
Analog 2.4.6-Trioxydibenzoylmethantrimethylaether,⁵ 4.6.3'-Trioxy-2-methyldibenzoylmethantrimethylaether,⁶ 2.6.2'-Trioxy-4-methyldibenzoylmethantrimethylaether,¹⁶ 2.6.3'-Trioxy-4-methyldibenzoylmethantrimethylaether.⁶

26 a. 2.3.6.7-Tetraoxy-9-anthron



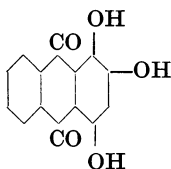
Tetramethylaether: 4.5.3'.4'-Tetramethoxybenzylbenzoesäure, H_2SO_4 0°.⁷

27. Anthragallol



- 1 g Gallussäure, 2 g Benzoesäure, 20 g H_2SO_4 8 Stn. 125°. A: 40%.⁸
- 1 g Pyrogallol, 2 g Phthalsäureanhydrid, 50 g H_2SO_4 160°. A: 30%.⁸
- 1 g Pyrogallol, 10 g Phthalsäureanhydrid, 4 g AlCl_3 210—230°.⁹

28. Purpurin



- 210 g p-Chlorphenol, Phthalsäureanhydrid, 2100 g H_2SO_4 . A: 5 g.¹⁰
- 1 g 2-(2.4.5-Trioxybenzoyl)benzoesäure, 15 g H_2SO_4 , 1 g Borsäure 150°.¹¹

¹ MOSIMANN, TAMBOR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 1701 (1916).

² BARGELLINI, AURELI: Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (5), **20 II**, 123 (1911).

³ BARGELLINI, BINI: Gazz. chim. Ital. **41 II**, 18 (1911).

⁴ Siehe Note 11 auf S. 1062.

⁵ EMILEWICZ, KOSTANECKI, TAMBOR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2448 (1899).

⁶ TAMBOR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 788 (1908).

⁷ VANZETTI, OLIVERIO: Gazz. chim. Ital. **60**, 620 (1930).

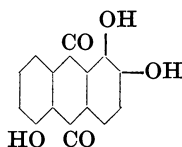
⁸ SEUBERLICH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 39 (1877).

⁹ D. R. P. 298345 (1917).

¹⁰ LIEBERMANN, GIESEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 608 (1877).

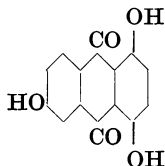
¹¹ DIMROTH, FICK: Liebigs Ann. **411**, 323 (1916).

29. 1.2.5-Trioxyanthrachinon



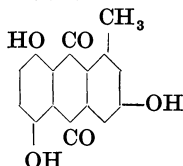
1.2-Dimethyläther: 5 g 5.6-Dimethoxy-2-(2-oxybenzoyl)benzoesäure, 5 g Borsäure, 15 ccm H_2SO_4 15 Min. rühren, 15 Min. stehen. + 15 g P_2O_5 3 Min. rühren. A: 17%.¹

30. 1.4.6-Trioxyanthrachinon



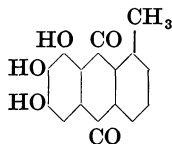
1. 2 g 4-Oxyphthalsäureanhydrid, 2 g Hydrochinon, 3 g Borsäure, 2 g Benzoesäure 210—220°.²
2. 5 g 4-Aminophthalsäureanhydrid, 3 g Hydrochinon, 40 g H_2SO_4 2 Stn. 140°, 1 St. 190°. A: 1,9 g.³

31. 3.5.8-Trioxo-1-methylanthrachinon



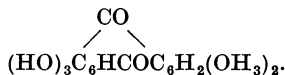
1 g 5-Oxy-3-methylphthalsäureanhydrid, 2 g Hydrochinondiacetat, 1 g Borsäure, 1 g Benzoesäure 220°.⁴

32. 6.7.8-Trioxo-1-methylanthrachinon



3 g o-Toluylsäure, 2 g Gallussäure, 50 g H_2SO_4 allm. 135°.⁵

33. 6.8-Dimethylanthragallol



5 g 2.4-Dimethylbenzoesäure, 3 g Gallussäure, 40 g H_2SO_4 20 Stn. 70—120°. A: 2%.⁶

¹ PUNTAMBEKER, ADAMS: Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 488 (1927).

² Siehe Note 11 auf S. 1063.

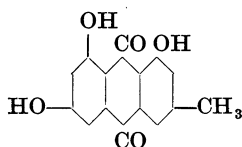
³ CROSSLEY: Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 405 (1918).

⁴ DIMROTH, FICK: Liebigs Ann. **411**, 330 (1916).

⁵ LIEBERMANN, KOSTANECKI, CAHN: Liebigs Ann. **240**, 283 (1887).

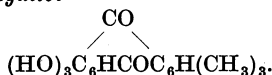
⁶ BIRUKOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 871 (1887).

34. 1.6.8-Trioxy-3-methylanthrachinon



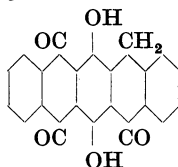
4-Brom-6.8-dimethyläther: 6,25 g 3.5-Dimethoxy-2-(2-oxy-4-methyl-5-brombenzoyl)benzoesäure, 210 ccm 7proz. Oleum, 1,74 g Borsäure 3 Stn. Wb. A: 40%.¹

35. 5.6.8-Trimethylanthragallol



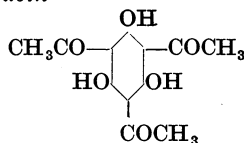
3 g 2.3.5-Trimethylbenzoesäure, 2 g Gallussäure, 30 g H₂SO₄ 8 Stn. 70—115°, dann 120°.²

36. 6.13-Dioxy-5-oxo-5.14-dihydropentacenchinon-7.12



1.4-Dioxy-2-o-carboxybenzylanthrachinon mit H₂SO₄ 63 Bé oder AlCl₃-NaCl oder mit ClSO₃H bei gewönl. Temp.³

37. 2.4.6-Triacetylphloroglucin



1. 10 g Phloroglucintriacetat, 10 g ZnCl₂ 3 Stn. 130°. A: 60%.⁴

2. Phloroglucin, Acetanhydrid, ZnCl₂ Rohr über 150°.⁴

3. 4 g Acetylchlorid, 10 ccm Essigester, 2,4 g FeCl₃ + allm. 1 g Phloroglucin, 20 ccm Essigester.⁵

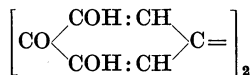
38. Tetraoxychinon C₆(OH)₄O₂.

Na₂-Salz: 15 l kaltges. Na₂CO₃ 50° + 1 kg Glyoxal-NaHSO₃, Luft einblasen.⁶

39. 2.4.6.2'-Tetraoxybenzophenon.

10 g Phloroglucin, 9 g Salfcylsäurenitril, Ä, 2 g ZnCl₂. Mehrere Stunden HCl einl., mehrere Tage stehen, + Wasser Wb.⁷

40. 3.5.3'.5'-Tetraoxydiphenochinon-4.4'



¹ JACOBSON, ADAMS: Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 1315 (1924).

² WENDE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 867 (1887).

³ MARSCHALK, KOENIG, OUROUSSOFF: Bull. Soc. chim. France (5), **3**, 1545 (1936).

⁴ HELLER, LANGKOPF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 2738 (1909).

⁵ GÖSCHKE, TAMBOR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1237 (1912).

⁶ HOMOLKA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 1393 (1921).

⁷ KARRER: Helv. chim. Acta **4**, 993 (1921).

Tetramethylaether: Coerolignon, Pyrogallol-1.3-dimethylaether, Eg + $K_2Cr_2O_7$ (oder $FeCl_3$, Cl, Br, J, HNO_3)¹ stehen.

41. 2.3.4.2'.4'-*Pentaoxybenzophenon* $(HO)_2C_6H_3COC_6H_2(OH)_3$.

Pyrogallol, β -Resorcylsäure + H_2SO_4 , $ZnCl_2$ oder $SnCl_4$.¹¹ Analog 2.4.3'.4'.5'-*Pentaoxybenzophenon*.²

42. 2.3.4.3'.4'-*Pentaoxybenzophenon* $(HO)_2C_6H_3COC_6H_2(OH)_3$.

10 g Pyrogallol, 10 g Protocatechusäure, 30 g $ZnCl_2$ 1 St. 140—145° rühren. A: 20%.³

3.4.5.3'.4'-*Pentaoxybenzophenon*: analog.³

43. 2.3.4.3'.5'-*Pentaoxybenzophenon* $(HO)_2C_6H_3COC_6H_2(OH)_3$.

3.4.3'.5'-*Tetramethylaether*: 10 g 3.5-Dimethoxybenzoylchlorid, 8,4 g Pyrogallol-trimethylaether, 40 g CS_2 , 7 g $AlCl_3$ 2 Stn. Wb. A: 6,4 g.⁴

44. 2.4.6.2'.4'-*Pentaoxybenzophenon* $(HO)_2C_6H_3COC_6H_2(OH)_3$.

Pentamethylaether: 2.4-Dimethoxybenzoylchlorid, Phloroglucintrimethylaether, $AlCl_3$.⁵

45. 2.4.6.3'.4'-*Pentaoxybenzophenon*, *Maclurin* $(HO)_2C_6H_3COC_6H_2(OH)_3$.

2,8 g Protocatechusäurenitril, 2,6 g Phloroglucin, 15 ccm Ä, 1 g $ZnCl_2$ 1 St. HCl einl. 20°, 4 Stn. 50—60°. Mit verd. NH_3 neutr., 2 Stn. kochen. A: 37%.⁶

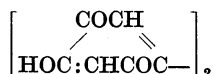
46. 2.4.6.3'.5'-*Pentaoxybenzophenon* $(HO)_2C_6H_3COC_6H_2(OH)_3$.

Pentamethylaether: 5 g 3.5-Dimethoxybenzoylchlorid, 4,2 g Phloroglucintrimethylaether, 20 g CS_2 , 4 g $FeCl_3$. A: 2,1 g.⁷

47. 2.4.6.3'.4'-*Pentaoxy-3-äthylbenzophenon* $(HO)_2C_6H_3COC_6H(C_2H_5)(OH)_3$.

Pentamethylaether: 2.4.6-Trimethoxy-1-äthylbenzol, 3.4-Dimethoxybenzoylchlorid, CS_2 , $AlCl_3$.⁸

48. 4.4'-*Dioxydiphenylchinon*



Dimethylaether: 5 g Oxyhydrochinontrimethylaether, 20 g Eg allm. in 100 g 25proz. HNO_3 30°. A: 0,3 g.⁹

48 a. 3.4.3'.4'-*Tetraoxybenzoin* $(OH)_2C_6H_3CHOHC_6H_3(OH)_2$.

Tetramethylaether: m-Veratrumaldehyd, A, Wasser, wenig KCN kochen.¹⁰

49. 2.4.2'.4'-*Tetraoxybenzil* $(HO)_2C_6H_3CO \cdot COC_6H_3(OH)_2$.

150 g Resorcin, 2 l Ä kühlen, 45 Min. HCl einl. + Dicyan, HCl 2 Stn. einl. 12 Stn. stehen. A: gut.¹¹

¹ HOFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 11, 335 (1878).

² D. R. P. 49149 (1889), 50451 (1889).

³ NOELTING, MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 30, 2591 (1897).

⁴ MAUTHNER: Journ. prakt. Chem. (2), 87, 407 (1913).

⁵ TAMBOR: Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 1888 (1910).

⁶ HOESCH, ZARZECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. 50, 467 (1917).

⁷ MAUTHNER: Journ. prakt. Chem. (2), 87, 409 (1913).

⁸ RYAN, WALSH: Proceed. Dublin Soc. 1916, 113.

⁹ SCHÜLER: Arch. Pharmaz. 245, 281 (1907).

¹⁰ VANZETTI: Gazz. chim. Ital. 57, 162 (1927).

¹¹ KARRER, FERLA: Helv. chim. Acta 4, 206 (1921).

50. 3.4.3'.4'-Tetraoxybenzil $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}\cdot\text{COC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

Tetramethylaether: 5 g Veratrumaldehyd, 10 ccm A, 2 g KCN, 100 g Wasser 1 St. Wb. + ammon. CuO-Lösung ox.¹

51. 5.6.5'.6'-Tetraoxydiphenyldialdehyd-3.3' $(\text{HO})_2(\text{OHC})\text{C}_6\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CHO})\cdot(\text{OH})_2$.

5.5'-*Dimethylaether*, *Divanillin*: 1. 3 g Vanillin, 10 ccm A (Bzl, Toluol) belichten.²

2. Vanillin, wäss. FeCl_3 kurz kochen. A: mäßig.³

3. 30 g Vanillin, 2 l Wasser, 25 g Na-Persulfat, 1 g $\text{FeSO}_4 \frac{1}{2}$ St. rühren. A: fast quant.⁴

52. 3.4.5.3'.4'-Pentaoxychalkon $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}\cdot\text{CHC}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$.

Pentamethylaether: 1,2 g 3.4.5-Trimethoxybenzaldehyd, 1,1 g Acetoveratrol, 20 ccm A, 5 g 50proz. NaOH 12 Stn. 30°. A: 1,3 g.⁵

Analog 2.4.2'.4'.6'-Pentaoxychalkonpentamethylaether,⁶ 2.5.2'.4'.6'-Pentaoxychalkonpentamethylaether,⁶ 3.4.2'.4'.5'-Pentaoxychalkonpentamethylaether,⁷ 3.4.2'.3'.4'-Pentaoxychalkon-3.4.3'.4'-tetramethylaether,⁸ 4.2'.3'.4'.6'-Pentaoxychalkonpentamethylaether.⁹

53. 3.4.2'.4'.6'-Pentaoxychalkon $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCH}\cdot\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

Pentamethylaether: 5 g Veratrumaldehyd, 5,3 g 2.4.6-Trimethoxyacetophenon, 50 ccm A, 2,5 ccm 10 n-NaOH 24 Stn. 40°. A: 9 g. Oder in Ä + Na-Staub kochen.¹⁰

54. 2.3.4.6-Tetraoxy- ω -benzoylacetophenon $(\text{HO})_4\text{C}_6\text{HCOCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$.

Tetramethylaether: 2.3.4.6-Tetramethoxyacetophenon, Benzoessäuremethylester, Xylol, Na kochen.¹¹

55. 2.4.6.2'-Tetraoxydibenzoylmethan $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

2.4.6-Trimethyl-2'-aethylaether: 7,7 g Aethylaethersalicylsäureester, 2,1 g 2.4.6-Trimethoxyacetophenon, 0,46 g Na 120°, bis Na gelöst.¹²

Analog 2.4.6.3'-Tetraoxydibenzoylmethan-2.4.6-trimethyl-3'-aethylaether,¹³ 2.4.6.4'-Tetraoxydibenzoylmethantetramethylaether,¹⁴ 4.6.3'.4'- und 2.6.3'.4'-Tetraoxy-2(4)-methyldibenzoylmethantetramethylaether.¹⁵

56. 2.4.3'.4'-Tetraoxydibenzoylmethan $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

Tetramethylaether: Veratrumsäureester, Resacetophenondimethylaether, Ä, Na-Staub E.K., dann 48 Stn. stehen, 2 T 30—40°.¹⁶

¹ FRITSCH: Liebigs Ann. **329**, 54 (1903).

² CIAMICIAN, SILBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 3596 (1902).

³ TIEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 3493 (1885).

⁴ ELBS, LERCH: Journ. prakt. Chem. (2), **93**, 2 (1916).

⁵ MAUTHNER: Journ. prakt. Chem. (2), **92**, 198 (1915).

⁶ KAUFFMANN, KIESER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 3799 (1913).

⁷ BARGELLINI, AVRUTIN: Gazz. chim. Ital. **40** II, 346 (1910).

⁸ KOSTANECKI, RUDSE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 936 (1905).

⁹ BARGELLINI, BINI: Gazz. chim. Ital. **41** II, 19 (1911).

¹⁰ FREUDENBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1426 (1920).

¹¹ BARGELLINI: Gazz. chim. Ital. **49** II, 57 (1919).

¹² KOSTANECKI, WEBEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 1454 (1901).

¹³ KOSTANECKI, STEUERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 111 (1901).

¹⁴ DILLER, KOSTANECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 1450 (1901).

¹⁵ TAMBOR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 791 (1908).

¹⁶ PERKIN, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London **89**, 1653 (1906).

57. 2.4.3'.5'-Tetraoxydibenzoylmethan $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.
3'.5'-Dimethyl-2.4-diaethylaether: 5 g Resacetophenondiaethylaether, 14 g 3.5-Dimethoxybenzoesäureester, 1,4 g Na kurz 130° .¹

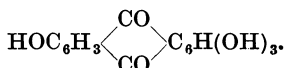
58. 5.6.5'.6'-Tetraoxy-3.3'-diacetyldiphenyl $(\text{HO})_2(\text{CH}_3\text{CO})\text{C}_6\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{COCH}_3) \cdot (\text{OH})_2$.

5.5'-Dimethylaether: Acetovanillon, Wasser, üb. FeCl_3 kochen.²

59. 4.6.4'.6'-Tetraoxy-3.3'-diacetyldiphenylmethan $(\text{CH}_3\text{CO})(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2\text{COCH}_3$.

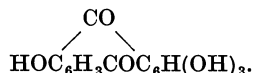
6.6'-Dimethylaether: 1,4 g Paeonol, 2 g 35proz. Formalin, 75 ccm A + allm. 45 ccm 10proz. H_2SO_4 24 Stn. Wb. A: 80% .³

60. α -Oxyanthragallol



m-Oxybenzoesäure, Gallussäure, 10 T. H_2SO_4 150° .⁴
Daneben β -Oxyanthragallol.⁴

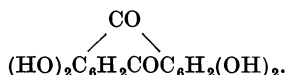
61. Oxyflavopurpurin



1. 5.2'.4'.5' (oder 4.2'.3'.5')-Tetraoxybenzoylbenzoesäure, 20 T. H_2SO_4 , etwas Borsäure 100° .⁶

2. 2 g 4-Oxyphthalsäureanhydrid, 3 g Oxyhydrochinontriacetat, 2 g Benzoesäure, 1 g Borsäure 190° , dann 210° bis zum Erstarren (weniger gut).⁵

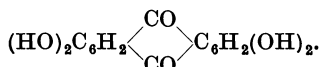
62. Rufiopin



1. 10 g Opiansäure (oder Hemipinsäure), 250 g H_2SO_4 180° . A: gering.⁶

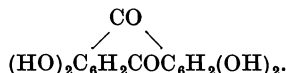
2. Protocatechusäure dest.⁷

63. Chinalizarin



1.2-Dimethylaether: 10 g Hemipinsäure, 6 g Hydrochinon, 25 g H_2SO_4 2 Stn. 130° . A: 5% .⁸

64. Anthrachryson



3.5-Dioxybenzoesäure dest. oder besser + 10 T. H_2SO_4 Wb.⁹

¹ KOSTANECKI, WEINSTOCK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2885 (1902).

² TIEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 2860 (1891).

³ PFEIFFER, GRIMMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 916 (1917).

⁴ NOAH: Liebigs Ann. **240**, 270 (1887).

⁵ DIMROTH, FICK: Liebigs Ann. **411**, 324 (1916).

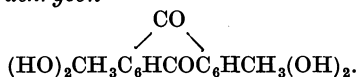
⁶ LIEBERMANN, CHOJNACKI: Liebigs Ann. **216**, 323 (1872).

⁷ KUNZ-KRAUSE, MANICKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 190 (1920).

⁸ LIEBERMANN, WENSE: Liebigs Ann. **240**, 299 (1887).

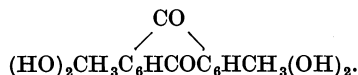
⁹ HOHENEMSER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2306 (1902).

65. 4.8-Dimethylanthrachryson



2 g 3.5-Dioxy-2-methylbenzoesäure, 20 g H₂SO₄ 15 Min. 100°. A: 1 g.¹

66. 1.4.5.8-Tetraoxy-2.6-dimethylanthrachinon



1 g 2.5-Dioxy-4-methylbenzoesäure, 4 g H₂SO₄ 5 Stn. 120—130°.²

67. ω-ω'-Oxalyl-bis-(4-oxycetophenon) HOC₆H₄COCH₂COCOCH₂COC₆H₄OH.

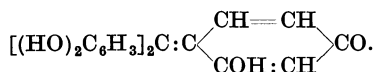
Dimethylaether: 4-Methoxyacetophenon, Oxalester, Ä, Na-Aethylat.³

68. Bis-(3.4-dioxycinnamoyl)methan [(HO)₂C₆H₃CH:CHCO]₂CH₂.

3.3'-Dimethylaether: a) Curcumin: 3-Methoxy-4-(carbomethoxy)cinnamoylacetone, Na, Anisol + 3-Methoxy(carbomethoxy)zimtsäurechlorid. Mit Eg kochen, in Aceton 50° H₂-Strom mit n-KOH vers.⁴

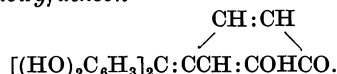
b) Isocurcumin: 2 Mol Vanillin, Acetylacetone, A + HCl. A: gering.⁵

69. Resaurin



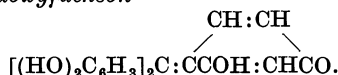
10 g Ameisensäure, 20 g Resorcin, 20 g ZnCl₂ 1 St. 140—145°. A: gut.⁶

70. 3.3'.4'.3'''.4''-Pentaoxyfuchson



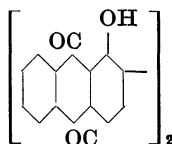
5 g Brenzcatechin, 5 g ZnCl₂, 2 g Ameisensäure 3 Stn. 115°.⁷

71. 2.2'.5'.2'''.5''-Pentaoxyfuchson



2.5.2'.5'-Tetraoxydiphenylmethan, Resorcin, NaNO₂ in H₂SO₄.⁸

72. Bis-(1-oxyanthrachinon-9.10-yl-2)



15 g 1-Oxanthrachinon in 15 Min. in 100 g KOH, 25 g Wasser 210—220° einrühren + 1¹/₂ l Wasser 2 Stn. unter Luftdurchleiten kochen. A: 6,1 g.⁹

¹ LIEBERMANN, KOSTANECKI, CAHN: Liebigs Ann. **240**, 280 (1887).

² BRUNNER: Monatsh. Chem. **2**, 465 (1881).

³ WIDMAN, VIRGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 2803 (1909).

⁴ LAMPE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 1352 (1918).

⁵ HELLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 2998 (1914).

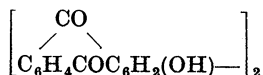
⁶ NENCKI, SCHMID: Journ. prakt. Chem. (2), **23**, 547 (1881).

⁷ CARO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 255 (1893).

⁸ GHOSH, WATSON: Journ. chem. Soc. London **111**, 826 (1917).

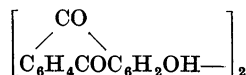
⁹ SCHOLL, SCHWINGER, DISCHENDORFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 2257 (1919).

73. 2,2'-Dioxydianthrachinonyl-1,1



Dimethylaether: 10 g 1-Jod-2-methoxyanthrachinon, 8 g Cu-Pulver 10 Min. 360° CO₂-Strom. A: 20%.¹

74. 4,4'-Dioxydianthrachinonyl-1,1'



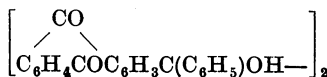
4 g 4,4'-Dioxydiphenyl, 13 g Phthalsäureanhydrid + 24 g AlCl₃ in $\frac{3}{4}$ Stn. auf 130°, 3 Stn. 130°, 1 St. 150°. A: 4,5 g.²

Dimethylaether: 4-Chlor(Brom)-1-methoxyanthrachinon, Nitrobenzol, Cu-Bronze 9 Stn. kochen.³

75. 2,3,4,2',3',4'-Hexaoxybenzophenon (HO)₃C₆H₂COC₆H₂(OH)₃.

Pyrogallol, Pyrogallolcarbonsäure + Kond.-Mittel,⁴ (ZnCl₂ usw.) 120°. Analog 2,3,4,3',4',5'-Hexaoxybenzophenon. A: gut.^{4, 5}

76. α,α'-Diphenyl-α,α'-dianthrachinonyl-1-aethylenglykol



4,4'-Dichlorderivat: 5 g 1-(4-Chlorbenzoyl)anthrachinon, 0,25 g Al-Pulver, 75 g H₂SO₄ 20° 1 St. rühren.⁶

77. 2,4,6,3',4',5'-Hexaoxybenzophenon (HO)₃C₆H₂COC₆H₂(OH)₃.

Hexamethylaether: 3,4,5-Trimethoxybenzoylchlorid, Phloroglucintrimethylaether, CS₂, AlCl₃ $\frac{1}{2}$ St. Wb., 24 Stn. stehen.⁷

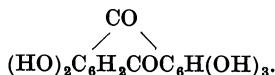
78. 3,4,5,3',4',5'-Hexaoxychalkon (HO)₃C₆H₂CH:CHCOC₆H₂(OH)₂.

Hexamethylaether: 1,8 g 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd, 1,1 g 3,4,5-Trimethoxyacetophenon, 46 ccm A, 10 g 50proz. NaOH 12 Stn. 30°. A: 2 g.⁸

79. 3,4,2',3',4',6'-Hexaoxychalkon (HO)₂C₆H₃CH:CHCOC₆H(OH)₄.

Pentamethylaether: 10 g 2,3,4,6-Tetraoxyacetophenontrimethylaether, 7 g Veratrumaldehyd, 50 ccm A, 20 g 50proz. NaOH 4 T stehen. A: 84%.⁹

80. 5,7-Dioxyanthragallol



Gallussäure, 3,5-Dioxybenzoesäure, 10 T. H₂SO₄ $\frac{1}{4}$ St. 160—170°. A: 90%.¹⁰

¹ BENESCH: Monatsh. Chem. **32**, 452 (1911).

² SCHOLL, SEER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1100 (1911).

³ ECKERT, HAMPEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1697 (1927).

⁴ D. R. P. 49149 (1889), 50451 (1889).

⁵ BLEULER, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **109**, 541 (1916).

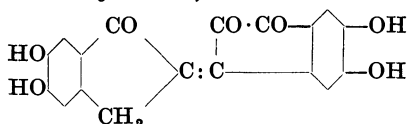
⁶ SCHAARSCHMIDT, IRINEU: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 391 (1916).

⁷ KOSTANECKI, TAMBOR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 4024 (1906).

⁸ MAUTHNER: Journ. prakt. Chem. (2), **92**, 198 (1915).

⁹ NIERENSTEIN; Journ. chem. Soc. London **111**, 8 (1917).

¹⁰ LIEBERMANN, KOSTANECKI, NOAH: Liebigs Ann. **240**, 273 (1887).

81. *Anhydro-bis-(5.6-dioxohydrinden)*

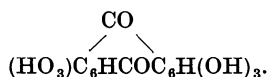
Tetramethylaether: 5.6-Dimethoxy-1.2-dioxohydrinden, A + etwas Piperidin kochen oder HCl einl.¹

82. *3.4.5.3'.4'.5'-Hexaoxybenzil* $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCOC}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$.

Hexamethylaether: 5 g 3.4.5-Trimethoxybenzamid, 500 ccm Wasser, 150 ccm A in schwach schwefelsaurer Lösung + 200 g 2¹/₂proz. Na-Amalgam. A: 30%.²

83. *Digallacyl* $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_2(\text{OH})_3$.

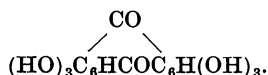
10 g Bernsteinsäureanhydrid, 20 g Pyrogallol 150° + 8 g ZnCl₂ 20 Min. 150°. A: 20%.³

84. *Rufigallol*

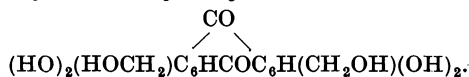
1. 10 g Gallussäure, 50 g H₂SO₄ Wb. A: 70%.⁴
2. Gallussäure dest.⁵

85. *4.4'-Dioxy-2.2'-dinaphthyl-1.1-dichinon*.

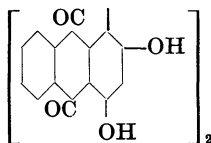
Dimethylaether: 15 g 1.4-Naphthohydrochinonmonomethylaether, 1 l Bzl, 150 g PbO₂ kochen.⁶

86. *1.2.4.5.6.8-Hexaoxyanthrachinon*

1. 10 g m-Oxybenzoesäure, 200 g H₂SO₄ 66 Bé, 10 g Borsäure 260—280° bis tief violettblau.⁷
2. 10 g 3.5-Dioxybenzoesäure + 200 g Oleum stehen⁸ oder + 200 g H₂SO₄ 66 Bé 120° + Borsäure mehrere Stunden 250—270°. ⁹

87. *1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-bis-oxymethylanthrachinon*

Anthrachryson, Formalin, Lauge stehen.¹⁰

88. *Bis-(2.4-dioxyanthrachinonyl-1)*

¹ PERKIN, ROBERTS, ROBINSON: Journ. chem. Soc. London 105, 2408 (1914).

² HEFFTER, CAPELLMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 3636 (1905).

³ GEORGIEVICS: Monatsh. Chem. 20, 456 (1899).

⁴ SCHIFF: Liebigs Ann. 163, 218 (1872).

⁵ KUNZ-KRAUSE, MANICKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 190 (1920).

⁶ GOLDSCHMIDT, WEISBECHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 374 (1928).

⁷ D. R. P. 81 959 (1895).

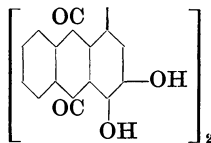
⁹ D. R. P. 65 453 (1892).

⁸ D. R. P. 81 481 (1895).

¹⁰ D. R. P. 184 768 (1907).

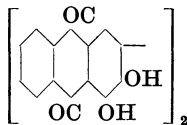
10 g 2.4.2'.4'-Tetraoxydiphenyl, 28 g Phthalsäureanhydrid + 50 g AlCl_3 in 5 Stn. 160° , 2 Stn. 160° . A: 0,9 g.¹

89. *Bis-(3.4-dioxyanthrachinonyl-1)*



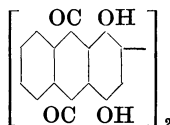
Tetramethylaether: 10 g 4-Jodalizarindimethylaether, 10 g Cu-Pulver in $\frac{1}{2}$ St. 310° , 10 Min. 310° . A: 53%.²

90. *3.4.3'.4'-Tetraoxydianthrachinonyl-2.2'*



50 g Alizarin + alkal. KOC l, oder Einl. von Chlor in 1630 g 8proz. KOH , turbinieren.³

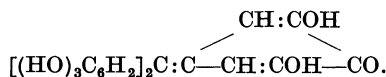
91. *Bis-(1.4-dioxyanthrachinonyl-2)*



1. 10 g Chinizarin, 200 g 10proz. Soda Rohr 6 Stn. 120° + NaOH im Luftstrom kochen.⁴

2. 30 g Chinizarin, 75 ccm Piperidin, 375 ccm A mehrere Stunden $60-70^\circ$ schütteln. A: 22,5 g.⁵

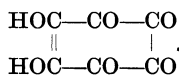
92. *Hexaoxyaurin*



Hexamethylaether: 1. Pyrogallol-1.3-dimethylaether, Hexachloraethan, alk. KOH Rohr 2 Stn. $160-170^\circ$.⁶

2. Pyrogallol-1.3-dimethylaether- Na , 4-Oxy-3.5-dimethoxy-1-methylbenzol- Na + $\frac{1}{4}$ T. NaOH $200-220^\circ$ an der Luft. A: 10%.⁷

93. *Rhodizonsäure*



Na_2 -Salz: 30proz. Glyoxal, 2 Mol Na_2SO_3 , Luft einblasen.⁸

94. *3'.4'.5'.6'-Tetraoxydianthron*.

1 g Acetyldeoxyalizarin, 4 ccm Eg + 1 g FeCl_3 , Eg 45 Min. 85° , 2 Stn. stehen.⁹

¹ SCHOLL, SEER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1102 (1911).

² SEER, KARL: Monatsh. Chem. **34**, 642 (1913).

³ SCHOLL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 183 (1919). ⁴ D. R. P. 146 223 (1903).

⁵ SCHMIDT, STEIN, BAMBERGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 305 (1930).

⁶ HOFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 1456 (1878).

⁷ HOFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 1377 (1889).

⁸ HOMOLKA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 1393 (1921).

⁹ GOODALL, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **125**, 474 (1924).

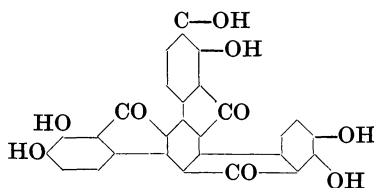
95. 3.4.3'.4'-Tetraoxyhelianthron.

1 g Dializarin, 25 ccm H_2SO_4 , 1 g Cu-Bronze 20 Min. schütteln 40—50°.¹

96. 3.4.3'.4'-Tetraoxymesonaphthobianthron.

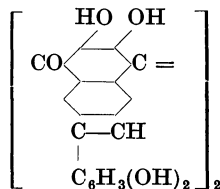
3.4.3'.4'-Tetraoxyhelianthron, H_2SO_4 , Nitrobenzol mehrere Wochen Sonnenlicht. A: gering.¹

97. Trisdioxybenzoylenbenzol



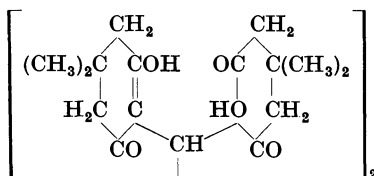
Tetraoxy(anhydro-bis- α,γ -diketohydrinden) oder besser 5 g 4.5-Dimethoxy-1.3-dioxohydrindencarbonsäure-2-aethylester-Na + 10 ccm rauch. HCl 3 Stn. 150°. A: über 80%.²

98. Tetraoxy-bis-(dioxyphenyl)dinaphthon



Octamethylaether: 1-Oxy-6.7-dimethoxy-2-(3.4-dimethoxyphenyl)naphthalin in verd. KOH + Ferricyankalium schütt. A: quant.³

99. Glyoxaltetramethon



32 g Methon, 300 ccm A, 4 g Glyoxal, 14 g P_2O_5 10 Stn. kochen.⁴

¹ ECKERT, HAMPEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1697 (1927).

² LANDAU: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 2440 (1900).

³ DECKER: Liebigs Ann. **362**, 314 (1908).

⁴ REŽEK: Bull. Soc. chem. Yougoslavie **6**, 115 (1935).

Fünftes Kapitel.

Carbonsäuren.

I. Alicyclische Monocarbonsäuren.

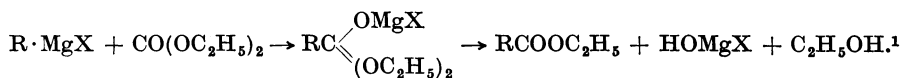
Methode von GRIGNARD.

Cyclopropyllessigsäure: MethylcyclopropylMgBr, Ä, CO₂ (3).

Cyclopentancarbonsäure: CyclopentylMgCl, Ä mit CO₂ (4).

Hexahydrobenzoesäure: CyclohexylMgBr, Ä, CO₂; *Aethylester*: CyclohexylMgCl, Ä, Kohlensäureester (6).

Letztere Reaktion verläuft nach dem Schema:



1-Methylcyclopentancarbonsäure-1: 1-MethylcyclopentylMgJ, Ä, CO₂ (7).

1.3-Dimethylcyclopentancarbonsäure-3: 4.3-DimethylcyclopentylMgCl, Ä, CO₂ (7 a).

3-Methylcyclopentancarbonsäure-1: 1-MethylcyclopentylMg 3 J, Ä, CO₂ (8).

Suberonsäure: CycloheptylMgBr, Ä, CO₂ (10).

Cyclohexyllessigsäure: MethylcyclohexylMgCl(J), Ä, CO₂ (11).

1-Methylcyclohexancarbonsäure-1: 1-MethylcyclohexylMg-1-Cl, Ä, CO₂ (12).

Hexahydro-o-toluylsäure: 1-Methylcyclohexyl-2-MgCl, Ä, CO₂ (13).

Hexahydro-m-toluylsäure: analog (14).

Hexahydro-p-toluylsäure: analog (15).

4-Methylcyclohexyllessigsäure: 1.4-Dimethylcyclohexyl-4-MgCl, Ä, CO₂ (16).

3.5-Dimethylcyclohexancarbonsäure-1: 1.3-Dimethylcyclohexyl-5-MgCl(J), Ä, CO₂ (17).

3-Methoethylcyclopentancarbonsäure-1: 1-Methoethylcyclophenyl-5-MgBr, Ä, CO₂ (19).

p-Menthancarbonsäure-3: sek. MenthylMgBr(Cl), Ä, CO₂ (24).

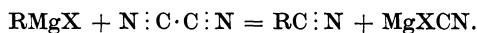
Δ³-Tetrahydrobenzoesäure: 1-Cyclohexen-4-MgBr, Ä, festes CO₂ (25).

Phenyl-2-cyclopentancarbonsäure-1: Phenyl-1-cyclopentyl-2-MgBr, Ä, CO₂ (28).

Camphancarbonsäure-2: Camphan-2-MgJ, Ä, CO₂, BornylchloridMgCl, Ä, CO₂ (41).

Camphenylidenessigsäure: Camphen-ω-MgBr, Ä, CO₂ (48).

Nitrile: Magnesiumverbindungen reagieren² mit Dicyan nach dem Schema:



Hexahydrobenzoesäurenitril: CyclohexylMgBr, Ä, Dicyan (6).

Hexahydro-o-tolunitril: 2-MethylcyclohexylMgBr, Ä, Dicyan (13).

¹ TSCHITSCHIBABIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 561 (1905).

² GRIGNARD, BELLET: Compt. rend. Acad. Sciences **155**, 44 (1912).

Hexahydro-m-tolunitril: analog (14).

Hexahydro-p-tolunitril: analog (15).

Camphancarbonensäurenitril: BornylMgCl, Ä, Dicyan (41).

Durch Ringschluß.

1-Methylcyclopropancarbonsäure: *Methylester*, Dibromdimethylelessigsäuremethylester, ZnCl₂ (2).

1.1-Dimethylcyclopropancarbonsäure: *Aethylester*, γ -Brom- β - β -dimethylbuttersäureester, Cyanessig(Malon-, Methylmalon)ester (5).

2-Methoethylcyclopropancarbonsäure-1-aethylester: γ -Brom- β -isopropylbuttersäureester, Na-Cyan(Malon-, Methylenmalon)ester (9).

Suberonsäure: *Aethylester*, Na-Malonester, Dibromhexan (10).

α -*Cyclogeraniumsäure*: Geraniumsäure, H₂SO₄ oder mit Ameisensäure, oder Eg-H₂SO₄ (33).

β -*Cyclogeraniumsäure*: ebenso (32).

1.1.2.3-Tetramethylcyclohexen-3-carbonsäure-2: α -Methylgeraniumsäure, H₂SO₄ (40).

Tetrahydromethylnaphthalincarbonensäure: Benzylallylessigsäure, H₂SO₄ (52).

Nitrile: *Cyclopropancarbonsäurenitril*, γ -Chlorbutyronitril, KOH (1).

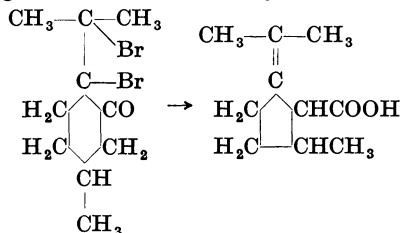
Durch Ringverengung.

Cyclopentancarbonsäure: Chlorcyclohexanon, KOH (4).

Hexahydrobenzoesäure: 2-Chlorcycloheptanon, K₂CO₃ oder KOH (6).

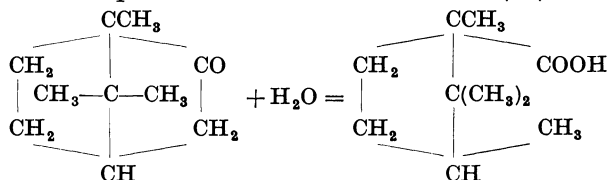
3-Methylcyclopentancarbonsäure-1: 4-Chlor-1-methylcyclohexanon-3, KOH (8).

Pulegensäure: Pulegondibromid, Na-Methylat oder KOH (35).



Durch Ringsprengung.

Campholsäure: Campher oder Borneol mit Alkalien (23):



Dihydro- α -fencholensäure: *Nitril*, Fenchonimid, Luft (20).

Dihydro- β -fencholensäure: Fenchon mit KOH oder NaNH₂ (21).

Dihydro- α -campholensäure: *Nitril*, Campherimid, Luft (22).

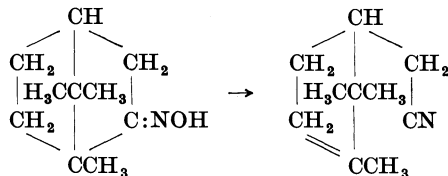
β -*Fencholensäure*: *Nitril*, Fenchnoxim, KHSO₄ (34).

Diensynthese.

Endomethylen-2.5- Δ^3 -tetrahydrobenzoesäure: Acrylsäure, Cyclopentadien (27).

β -*Campholensäure*: α - β -Dibromcampher, Na-Amalgam; *Nitril*: Campher-oxim mit HJ, HCl, SOCl₂ oder Acetylchlorid (36).

α -Campholensäure: Nitril, Campheroxim mit verd. H_2SO_4 , Benzosulfochlorid oder Acetonhydrid, Campherphenylhydrazon, HCl (37):



γ -Fencholensäure: Bromfenchon, KOH (38).

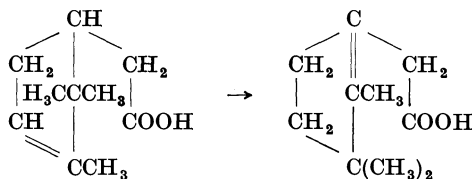
α -Methyl- α -campholensäure, Nitril: 3-Methylcampheroxim, HCl oder H_2SO_4 (39).

α -Allyl- α -campholensäure, Nitril: 3-Allylcampheroxim, Acetylchlorid (53).

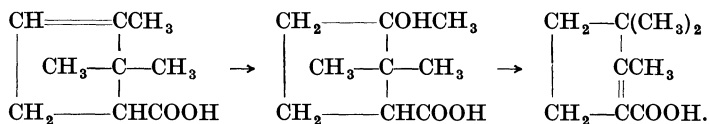
Phenyl- Δ^4 -tetrahydrobenzoesäure: α -Phenylbutadien, Acrylsäure.¹

Durch Pinakonumlagerung.

β -Campholensäure: aus α -Campholensäure durch H_2SO_4 .^{2, 3}



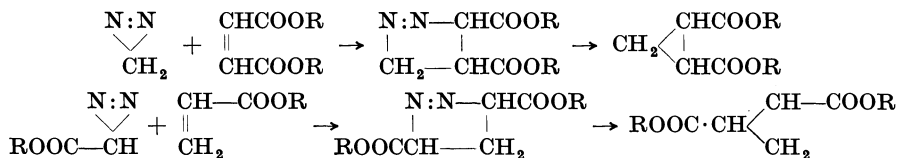
β -Campholytsäure (Isolauronsäure): aus α -Campholytsäure durch verd. H_2SO_4 ⁴



und aus Camphersäureanhydrid mit $AlCl_3$, wobei als Zwischenprodukt α -Campholytsäure entsteht und mit H_2SO_4 im Wege über die Sulfoamphylsäure⁵ (18).

BUCHNERSche Reaktion.

Diazomethan und Diazoessigester addieren sich an Olefincarbonsäureester unter Bildung cyclischer Azo- oder Pyrazolinverbindungen, die leicht unter N_2 -Abspaltung in Cyclopropancarbonsäuren übergehen:



¹ LEHMANN, PAASCHE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 68, 1146 (1935).

² BREDT: Chem.-Ztg. 1900, 858.

³ WAGNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 32, 2082 (1899). — BREDT: Liebigs Ann. 314, 369 (1901).

⁴ TIEMANN, KERSCHBAUM, TIGGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. 33, 2935 (1900). — LAPWORTH: Journ. chem. Soc. London 77, 1057 (1900). — BLAISE, BLANC: Bull. Soc. chim. France (3), 23, 167 (1900). — BLANC: Bull. Soc. chim. France (3), 25, 73 (1901).

⁵ KOENIGS, HOERLIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 26, 811, 2044 (1893). — PERKIN: Journ. chem. Soc. London 73, 196 (1898); 75, 175 (1899).

2.2-Dimethylnorcamphan-3-spirocyclopropancarbonsäuremethylester: Camphen, Diazoessigester, Cu (49).

Isobutenyl-3.3-dimethyltrimethylen-1-carbonsäure, Aethylester: Tetramethylbutadien, Diazoessigester (30 a).

Trimethyltricyclooctancarbonsäure I, Aethylester: α -Pinen, Diazoessigester, Cu (51).

Trimethyltricyclooctancarbonsäure II, Methylester: Bornylen, Diazoessigmethylester, Cu (50).

Aus Cyclohexenonen mit Zink und Bromessigester.

An Stelle der zu erwartenden Oxysäuren entstehen direkt Cyclohexadien-carbonsäuren.

(3-Methylcyclohexen-2-yliden)essigsäure, Aethylester: 1-Methylcyclohexen-1-on-3, Bromessigester, Zn (43).

(3.5-Dimethylcyclohexen-2-yliden)essigsäure, Aethylester: 1.3-Dimethylcyclohexen-3-on-5, Bromessigester, Zn (45).

p-Menthadien-3.1-carbonsäure, Methylester: Sabinaketon, Bromessigsäuremethylester, Zn (47).

Weitere Synthesen.

4-Methylcyclohexylessigsäure, Nitril: 1'-Brom-1.4-dimethylcyclohexan, KCN (16).

Cyclopentylidiphenylessigsäure: Diphenylketencyclopenten, alk. NaOH (26).

β -Tetrahydronaphthalincarbonsäure: Tetralin, Oxalylchlorid, AlCl₃ (29).

Cyclohexencarbonsäure: Cyclohexanon, KCN, HCl (30).

Cyclooctencarbonsäure: Azelaon, KCN, HCl (31).

Hexahydrophenylacetylen-carbonsäuren.

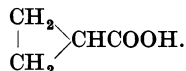
Hexahydrophenylpropiolsäure: Cyclohexylacetylen-Na, CO₂ (42).

Cyclohexyltetrolsäure: γ -Cyclohexyl- α -propin-Na, CO₂ (44).

Tricyclensäure: Camphenilsäure, Camphenilnitrit, H₂SO₄, Isocamphan, HNO₃, 7.7-Dimethylbicyclo[-1.2.2-]heptanol-2-carbonsäure-1 dest., oder mit Säuren kochen (46).

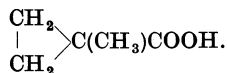
Beschreibung der Synthesen.

1. Cyclopropancarbonsäure



Nitril: γ -Chlorbutyronitril wiederholt über KOH dest. oder bei 180° auf KOH tropfen.¹

2. 1-Methylcyclopropancarbonsäure

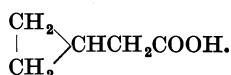


Methylester: 25 g Dibromdimethylessigsäuremethylester, 38 g Methanol, 25 g ZnCl₂ 2¹/₂ Stn. Wb. A: gut.²

¹ HENRY: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 18, 228 (1899). — DALLE: Bull. Acad. Roy. Belg. 1902, 36.

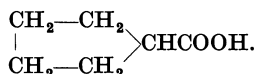
² KOHN, MENDELEWITSCH: Monatsh. Chem. 42, 229 (1921).

3. Cyclopropyllessigsäure



Brommethylcyclopropan, Mg, Ä + CO₂. A: gering.¹

4. Cyclopentancarbonsäure

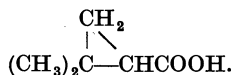


1. 21 g Chlorcyclopentan, Mg, Ä + CO₂. A: 12,5 g.²

2. Chlorcyclohexanon, alk. KOH.³

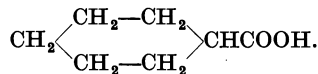
Nitril: Jodcyclopentan, etwas üb. KCN, 3 T. 80proz. A Rohr allm. 200°. A: gering.⁴

5. 1.1-Dimethylcyclopropancarbonsäure-2



Aethylester: γ -Brom- β - β -dimethylbuttersäureester, Na-Cyanessigester (oder Na-Malon-[Methylmalon]säureester) erhitzen.⁵

6. Hexahydrobenzoesäure



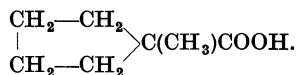
1. CyclohexylMgBr, Ä + CO₂. A: 66%.⁶

2. 14 g 2-Chlorcycloheptanon-1, 40 g K₂CO₃, 50 ccm Wasser 6 Stn. kochen. A: 36%. Oder mit alk. KOH.^{3, 7}

Aethylester: CyclohexylMgCl, Ä + Kohlensäureäthylester. A: 40%.⁸

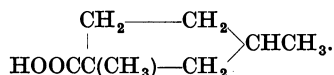
Nitril: CyclohexylMgBr, Ä, allm. zu aeth. Dicyan. Köhlen.⁹

7. 1-Methylcyclopentancarbonsäure-1



12,2 g Mg, 59 g 1-Methylcyclopentylchlorid, J, 120 ccm Ä + CO₂, 360 ccm Ä 12 Stn. 5—10°. A: 16,5 g.⁷

7 a. 1.3-Dimethylcyclopentan-3-carbonsäure



1.3-DimethylcyclopentylMgCl, Ä, CO₂.¹⁰

¹ DEMJANOW, DOJARENKO: Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 45 (1908).

² ZELINSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 2627 (1908).

³ FAWORSKI, BOSHOWSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 50, 582 (1917).

⁴ WISLICENUS, GÄRTNER: Liebigs Ann. 275, 335 (1893).

⁵ BLANC: Bull. Soc. chim. France (4), 1, 1243 (1907).

⁶ WAHL, MEYER: Bull. Soc. chim. France (4), 3, 958 (1908).

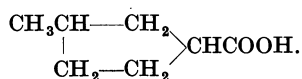
⁷ MEERWEIN: Liebigs Ann. 417, 259 (1918).

⁸ TSCHITSCHIBABIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 562 (1905).

⁹ GRIGNARD, BELLET: Compt. rend. Acad. Sciences 155, 45 (1912).

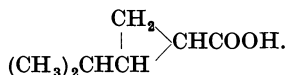
¹⁰ ZELINSKY, RJACHINA: Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1931 (1924).

8. 3-Methylcyclopentancarbonsäure-1



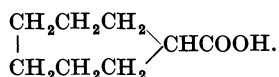
1. 4-Chlor-1-methylcyclohexanon-3, alk. KOH.¹
2. 32 g 3-Jod-1-methylcyclopentan, 3,7 g Mg, Ä + CO₂. A: sehr gut.²

9. 2-Methoethylcyclopropancarbonsäure-1



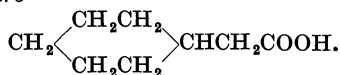
Aethylester: γ -Brom- β -isopropylbuttersäureester, Na-Cyanessigester (oder Na-Malon-, Methylmalonester) erhitzen.³

10. Suberonsäure



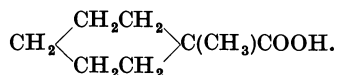
- 25 g Bromcycloheptan, 3,4 g Mg, Ä + CO₂. A: 8 g.²
Aethylester: 3,9 g Na, 50 g A E.K. + 26 g Malonester, 20 g Dibromhexan $\frac{1}{2}$ St. kochen. A: 14 g.⁴

11. Cyclohexylessigsäure

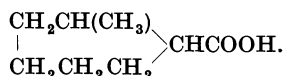


Chlor(Jod)methylcyclohexan, Mg, Ä + CO₂.⁵

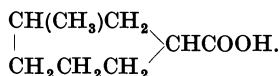
12. 1-Methylcyclohexancarbonsäure-1



1-Chlor-1-methylcyclohexan, Mg, Ä + CO₂. A: 25%.⁵

13. Hexahydro-*o*-toluylsäure

- 2-Chlor-1-methylcyclohexan, Mg, Ä + CO₂. A: 62%.^{5, 6}
Nitril: 2-MethylcyclohexylMgBr, Ä allm. zu aeth. Dicyan, kühlen.⁷

14. Hexahydro-*m*-toluylsäure

- 45 g 3-Chlor(Jod)-1-methylcyclohexan, 4,8 g Mg, Jod, Ä + CO₂ Wb. A: 63%.^{2, 5}
Nitril: 3-MethylcyclohexylMgBr, Ä langsam zu aeth. Dicyan, kühlen.⁷

¹ FAWORSKI, BOSHOWSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1101 (1914).

² ZELINSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2689 (1902).

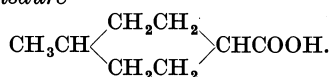
³ Siehe Note 5 auf S. 1078.

⁴ HAWORTH, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **65**, 599 (1894).

⁵ GUTH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 2062 (1907).

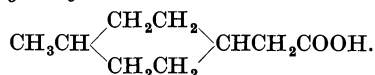
⁶ ZELINSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2680 (1908).

⁷ Siehe Note 9 auf S. 1078.

15. *Hexahydro-p-toluylsäure*

4-Chlor-1-methylcyclohexan, Mg, $\ddot{\text{A}}$ + CO_2 . A: 52,5%.¹

Nitril: 4-MethylcyclohexylMgBr, $\ddot{\text{A}}$ allm. zu aeth. Dicyan, kühlen.²

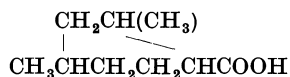
16. *4-Methylcyclohexylelessigsäure*

30 g 1-Brom-1.4-dimethylcyclohexan, 8 g Mg, akt. m- CH_3J , $\ddot{\text{A}}$ 1 St. Wb. + CO_2 . A: 8 g.³

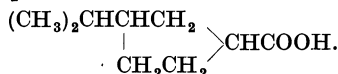
Nitril: 10 g 1'-Brom-1.4-dimethylcyclohexan, 10 g KCN, 30 ccm 70proz. A Rohr 2 Stn. 120°, abkühlen, schütt., 3 Stn. 150°.³

17. *3.5-Dimethylcyclohexancarbonsäure-1* $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_9\text{COOH}$.

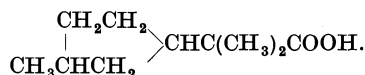
30 g 5-Chlor(Jod-)1.3-dimethylcyclohexan, 3 g Mg, etwas Jod, $\ddot{\text{A}}$ + CO_2 . A: mäBig.⁴

18. *2.4-Dimethylcyclohexancarbonsäure-1*

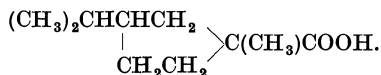
Isolauronolsäure oder Camphersäureanhydrid, AlCl_3 , CHCl_3 mehrere Wochen stehen.⁵

19. *3-Methoethylcyclopentancarbonsäure-1*

3-Brom-1-methoethylcyclopentan, Mg, $\ddot{\text{A}}$ + CO_2 sättigen.⁶

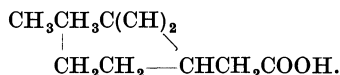
20. *Dihydro- α -fencholensäure*

Nitril: durch Fenchonimid bei 105° 36—48 Stn. Luft leiten.⁷

21. *Dihydro- β -fencholensäure*

200 g Fenchon, 350 g KOH Rohr 24 Stn. 220—240°. A: über 90%.⁸

Amid: 100 g Fenchon, 200 g Toluol + 3mal 10 g NaNH_2 2 Stn. kochen. A: 97%.⁹

22. *Dihydro- α -campholensäure*

Nitril: Campherimid 100°, 10 Stn. Luft durchleiten. A: 40%.¹⁰

¹ Siehe Note 5 auf S. 1079.

² Siehe Note 9 auf S. 1078.

³ PERKIN, POPE: Journ. chem. Soc. London **93**, 1079 (1908).

⁴ ZELINSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 2689 (1902).

⁵ LEES, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **79**, 356 (1901).

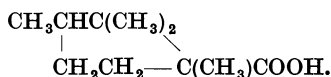
⁶ BOUVEAULT, BLANC: Compt. rend. Acad. Sciences **147**, 1315 (1908).

⁷ MAHLA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 3778 (1901).

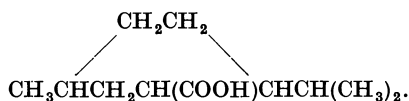
⁸ WALLACH: Liebigs Ann. **369**, 72 (1909).

⁹ BOUVEAULT, LEVALLOIS: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 547 (1910).

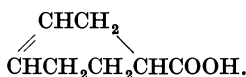
¹⁰ BLANC, DESFONTAINES: Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 608 (1903).

23. *Campholsäure*

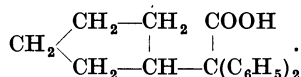
1. Campher 300—400° über Kalikalk, oder + Natronkalk 20 Stn. Rohr 350°.¹
 Oder + alk. KOH 250 Stn. kochen.² Oder 50 g Campher, 100 g KOH 20 Stn.
 Schüttelrohr 280—290°. A: 90%.³ Oder 10 g Campher, 30 g Petroleum, K,
 2 Stn. kochen.¹¹ Oder 500 g Campher, 250 g Bzl (Toluol, Xylol) + allm. 38 g
 Na. 180°, Rohr 280°.^{1, 5}
 2. 3 g Borneol, 5 g KOH Rohr 24 Stn. 280°.⁶

24. *p-Menthancarbonsäure-3*

Sek. Menthylbromid(chlorid), Mg, Ä + CO₂.⁷

25. Δ^3 -Tetrahydrobenzoesäure

8 g 4-Bromcyclohexen-1, 1,2 g Mg, 20 g Ä unter 0° + festem CO₂ überschichten.
 A: 1,2 g.⁸

26. *Cyclopentylidiphenylsäure*

Diphenylketencyclopenten, alk. NaOH 10 Stn. kochen. A: 75%.⁹

27. *Endomethylen-2.5- Δ^3 -tetrahydrobenzoesäure.*

7,5 g Acrylsäure, 1 Vol Ä, 8 g Cyclopentadien mehrere Stunden stehen. A: 13 g.¹⁰

28. *Phenyl-2-cyclopentancarbonsäure-1.*

Phenyl-1-brom-2-cyclopentan, Mg, Ä + CO₂. A: 25%.¹¹

29. β -*Tetrahydronaphthalincarbonsäure.*

Tetralin, Oxalylchlorid, CS₂, AlCl₃ stehen. A: 70%.¹²

30. *Cyclohexencarbonsäure.*

Nitril: 50 g Cyclohexanon, 4 Vol Ä, 130 g KCN, 150 ccm Wasser 0° rühren +
 150 ccm konz. HCl in 3 Stn. Mehrere Stunden rühren, 12 Stn. stehen. A: 35 g.¹³

¹ MONTGOLFIER: Ann. Chim. (5), 14, 99 (1878).

² KACHLER: Liebigs Ann. 162, 268 (1872).

³ RUPE, KLOPPENBURG: Helv. chim. Acta 2, 365 (1919).

⁴ MALIN: Liebigs Ann. 145, 201 (1868).

⁵ GUERBET: Bull. Soc. chim. France (4), 7, 64 (1910).

⁶ GUERBET: Bull. Soc. chim. France (4), 5, 273, 418 (1909).

⁷ KURSSANOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 46, 831 (1915).

⁸ SOBECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 1039 (1910).

⁹ STAUDINGER, RHEINER: Helv. chim. Acta 7, 16 (1924).

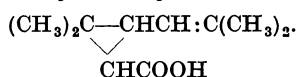
¹⁰ DIELS, ALDER: Liebigs Ann. 460, 117 (1928).

¹¹ BRAUN, KÜHN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2560 (1928).

¹² BRAUN, KIRSCHBAUM, SCHUHMAN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 1161 (1920).

¹³ RUZICKA, BRUGGER: Helv. chim. Acta 9, 402 (1926).

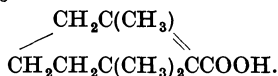
30 a. 2-Isobutenyl-3.3-dimethyltrimethylen-1-carbonsäure



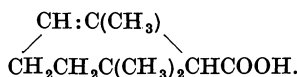
Aethylester: 11 g Tetramethylbutadien, 5,7 g Diazoessigester Rohr 5T 100.°g
A: 19%.¹

31. Cyclooctencarbonsäure.

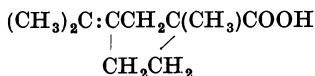
Nitril: Analog aus 64 g Azelaon. A: 35 g.²

32. β -Cyclogeraniumsäure

Geraniumsäure, 4 T. H_2SO_4 E.K., langsam auf 50°.³

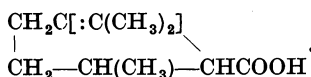
33. α -Cyclogeraniumsäure

1. Geraniumsäure, 65—70proz. H_2SO_4 3 T E.K.⁴
2. 28 g Geraniumsäure, 56 g Ameisensäure 6 Stn. Wb. oder mit Eg, etwas H_2SO_4 .
A: 70—80%.⁵

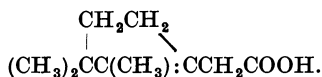
34. β -Fencholensäure

Nitril: Fenchnoxim, KHSO_4 , Wasser kochen.⁶

35. Pulegensäure



Pulegondibromid auf üb. methylalk. Na-Methylat, 5 Stn. kochen. A: 55%.⁷
Oder 1 St. 20°, 3 Stn. 100° + verd. KOH. A: gut.⁸

36. β -Campholensäure

15 g α,β -Dibromcampher, 120 g 2proz. Na-Amalgam, 50proz. A, etwas Ä Wb.,
+ 120 g Amalgam 6 Stn. Wb.⁹

Nitril: 1. 1 g Campherxim, 1 g HJ (1.7) 3 Stn. Wb, oder 1/2 St. + 3 g konz. HCl
kochen.¹⁰

2. Campherxim + Acetylchlorid oder SOCl_2 stehen. A: quant.¹¹

¹ ZIEGLER, SCHNELL: Liebigs Ann. 487, 243 (1924).

² Siehe Note 13 auf S. 1081. ³ TIEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 33, 3713 (1900).

⁴ WALLACH: Liebigs Ann. 418, 57 (1919).

⁵ BERNHAUER, FORSTER: Journ. prakt. Chem. (2), 147, 199 (1936).

⁶ WALLACH: Terpene, 2. Aufl., 547 (1914).

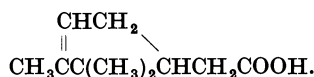
⁷ RUPE, BÜRGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 1228 (1910).

⁸ WALLACH: Liebigs Ann. 414, 234 (1917).

⁹ KACHLER, SPITZER: Monatsh. Chem. 8, 216 (1882).

¹⁰ TIEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 30, 243 (1897).

¹¹ PAWLEWSKI: Anz. Akad. Krakau 1903, 8.

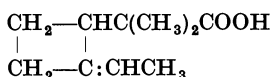
37. α -Campholensäure

Nitril: 1. 5 g Campheroxim $\frac{1}{4}$ St. + 15 g 25proz. H_2SO_4 kochen.¹

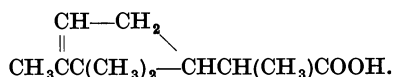
2. Campheroxim, Pyridin, Benzolsulfochlorid 2 Stn. Wb.²

3. Campheroxim, Acetanhydrid.³

4. Campherphenylhydrazon, Ä, HCl einl.⁴

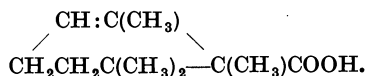
38. γ -Fencholensäure

Bromfenchon (CZERNY), konz. alk. KOH $\frac{1}{2}$ St. Wb.⁵

39. α -Methyl- α -campholensäure

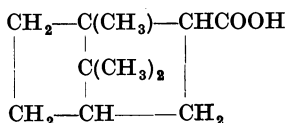
Nitril: 3-Methylcampheroxim, konz. HCl 1 St. 50—60° oder mit verd. H_2SO_4 kochen.⁶

40. 1.1.2.3-Tetramethylcyclohexen-3-carbonsäure-2



α -Methylgeraniumsäure, H_2SO_4 .⁷

41. Camphancarbonsäure-2

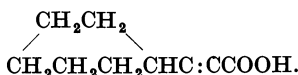


1. 2-Jodcamphan, Mg, Ä + CO_2 .⁸

2. 20 g Mg (mit aeth. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ akt.), 100 g Pinen-HCl, 60 ccm Ä 24 Stn rühren Wb. im CO_2 -Strom. A: über 80%.⁹

Nitril: BornylMgCl, Ä auf aeth. Dicyan.¹⁰

42. Hexahydrophenylpropionsäure



43 g Cyclohexylacetylen allm. auf 10 g Na, 100 g Ä. + CO_2 .¹¹

¹ TIEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 3007 (1896).

² WERNER, FIGUET: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 4308 (1894).

³ BLANC, DESFONTAINES: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 385 (1904).

⁴ BALBIANO: Gazz. chim. Ital. **16**, 133 (1886).

⁵ CZERNY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 2292 (1900).

⁶ HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 1505 (1913).

⁷ TIFFENEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **146**, 1154 (1908).

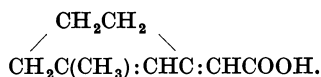
⁸ ZELINSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 4418 (1902).

⁹ RUPE, HIRSCHMANN: Helv. chim. Acta **11**, 188 (1928).

¹⁰ GRIGNARD, BELLET: Compt. rend. Acad. Sciences **155**, 46 (1912).

¹¹ DARZENS, ROST: Compt. rend. Acad. Sciences **149**, 682 (1909).

43. (3-Methylcyclohexen-2-yliden)essigsäure

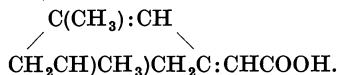


Aethylester: 1-Methylcyclohexen-1-on-3, Bromessigester, Bzl, Zink.¹

44. Cyclohexyltetrolsäure $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2\text{C}:\text{CCOOH}$.

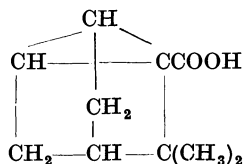
15 g γ -Cyclohexyl- α -propin, 2,7 g Na-Staub 100 Stn + 40 g Xylol kochen. + CO_2 .²

45. (3.5-Dimethylcyclohexen-2-yliden)essigsäure



Aethylester: 20 g 1.3-Dimethylcyclohexen-3-on-5, 27 g Bromessigester, 10,5 g Zink.³

46. Tricyclensäure

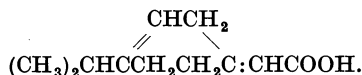


1. Camphenilsäure üb. Schmp. erhitzen, oder mehrere Tage + 30proz. H_2SO_4 Wb.⁴

2. 50 g Campherilnitril 0° allm. in 250 ccm H_2SO_4 , 2 Stn. rühren. A: 80%.⁵

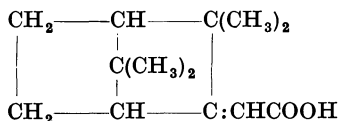
3. 2 g Isocamphan, 4 ccm HNO_3 1,4 30 Stn. 100° .⁶

4. 7.7-Dimethylbicyclo[1.2.2]heptanol-2-carbonsäure-1 dest., oder mit verd. Säure kochen.⁷

47. *p*-Menthadien-1.3-carbonsäure-7

Methylester: 40 g Sabinaketon, 44 g Bromessigsäuremethylester, 180 g Bzl, 19 g Zink. Prod. 1 St. + Acetanhydrid 140° . A: 34 g.⁸

48. Camphenylidenessigsäure



ω -Bromcamphen-Mg, Ä + CO_2 .⁹

¹ AUWERS, EISENLOHR: Journ. prakt. Chem. (2), 84, 88 (1911).

² DE RESSÉGUIER: Bull. Soc. chim. France (4), 7, 434 (1910).

³ WALLACH: Liebigs Ann. 323, 141 (1902).

⁴ MOYCHO, ZIENKOWSKI: Liebigs Ann. 340, 53 (1905).

⁵ BREDT, MAY: Chem.-Ztg. 33, 1265 (1900).

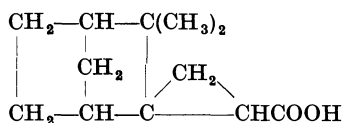
⁶ LIPP: Liebigs Ann. 382, 293 (1911).

⁷ LIPP: Liebigs Ann. 402, 344 (1913).

⁸ WALLACH: Liebigs Ann. 362, 286 (1908).

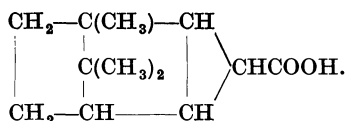
⁹ LANGLOIS: Ann. Chim. (9), 12, 269 (1919).

49. 2,2-Dimethylnorcamphan-3-spirocyclopropan-carbonsäure



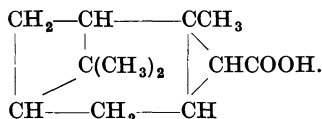
Methylester: 30 g Camphen in $\frac{3}{4}$ Stn. auf 5 g Diazoessigester, 5 g Camphen, 1 g Cu-Pulver. A: 63,5%.¹

50. Trimethyltricyclooctan-carbonsäure-II



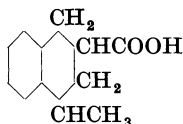
Methylester: Bornylen, Diazoessigsäuremethylester, Cu-Pulver 150°. A: 11,4%.²

51. Trimethyltricyclooctan-carbonsäure-I

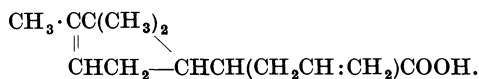


Aethylester: 28 g α -Pinen, 1 g Cu-Pulver 160—165° + 4 g Diazoessigester, 4 g Pinen in 20 Min. A: 33 g aus 50 g Diazoessigester.³

52. Tetrahydromethylnaphthalin-carbonsäure



1 g Benzylallylessigsäure, 2,5 g 78proz. H_2SO_4 unter 45° 5 T stehen. A: 50%.⁴

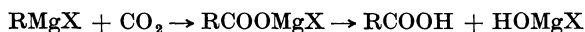
53. α -Allyl- α -campholensäure

Nitril: 3-Allylcampheroxim, Acetylchlorid.⁵

II. Aromatische Monocarbonsäuren.

Methode von GRIGNARD.

Die Ausbeuten an Säure bei der nach dem Schema:



verlaufenden Reaktion werden bei der üblichen Ausführungsform des Verfahrens oftmals dadurch beeinträchtigt, daß sich das carbonsaure Salz infolge der ungenügenden Löslichkeit des Kohlendioxyds nur langsam bildet, so daß Gelegen-

¹ BUCHNER, WEIGAND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 764 (1913).

² BUCHNER, WEIGAND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2108 (1913).

³ BUCHNER, REHORST: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2684 (1913).

⁴ DARZENS: Compt. rend. Acad. Sciences **183**, 748 (1926).

⁵ HALLER, LOUVRIER: Ann. Chim. (9), **9**, 240 (1918).

heit zur Umsetzung mit noch unverbrauchtem RMgX gegeben ist, wodurch Keton oder tertiärer Alkohol entstehen können. Letztere scheinen außerdem die Addition von CO_2 an RMgX zu stören.¹

Um diese sekundären Reaktionen möglichst auszuschalten, muß man 1. das CO_2 *rasch* einleiten,² 2. bei möglichst *tiefer* Temperatur³ arbeiten. Für letzteren Zweck trägt man am besten Kohlendioxydschnee in kleinen Anteilen in die GRIGNARDLÖSUNG ein.^{4, 5}

Eine dritte Methode, die Konzentration des CO_2 zu erhöhen, ist das *Einspritzverfahren*, das darin besteht, daß die GRIGNARDLÖSUNG in ein mit Kohlendioxyd gefülltes, großes Gefäß eingeblasen wird.^{5, 6} Endlich kann man auch *unter Druck* arbeiten.⁷

In erster Linie hängt natürlich auch die Ausbeute an Säure von dem Ausmaß an GRIGNARDIERUNGSPRODUKT selbst ab. Gewisse Halogenide⁸ lassen sich aber nur sehr unvollkommen oder gar nicht nach dem üblichen Verfahren mit Mg zur Reaktion bringen; vermutlich weil die Aetherate der betreffenden RMgX -Verbindungen in dem Reaktionsmedium unlöslich sind, daher die ersten gebildeten Moleküle das Magnesium einhüllen und dessen weiteren Angriff verhindern. Ist nun das resistente Halogenid von einem sehr aktiven, ein leicht lösliches Mg-derivat bildenden Halogenid ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$) begleitet, so genügt die Lebhaftigkeit dieser Begleitreaktion, die Metalloberfläche ständig zu reinigen und vielleicht auch das erste Halogenid zu aktivieren (*Mitführungsverfahren* von GRIGNARD).⁹ Ist das Halogenid RX , so bildet sich nach GRIGNARD ein gemischtes Doppelmolekül von RMgX und $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, wodurch der Komplex löslich wird, so daß die Oberfläche des Mg freibleibt und die Reaktion fortschreiten kann.

Bei allen Reaktionen ist mit der Reagensmenge auf das anwesende $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ Rücksicht zu nehmen. Die besten Ausbeuten werden erhalten, wenn mindestens 1 Mol C_2MgBr (oft 2 Mol) für eine zu bildende Mg-Gruppe angewendet wird. Vom Metall nimmt man 25% Überschuß, 1 l Aether auf je 1 Mol RX und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.

Die Eigenschaften der Reaktionsprodukte sind in den fraglichen Fällen so verschieden, daß die Trennung keine Schwierigkeiten macht.¹⁰

Um den *Gehalt* einer Lösung an RMgX zu bestimmen,¹¹ zersetzt man die Magne-

¹ KINNEY, MAYHNE: Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 190 (1931).

² Aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä entsteht beim raschen Einleiten von CO_2 *Benzoesäure* und *Benzophenon*, beim langsamen Einleiten *Triphenylcarbinol*. GILMAN, ST. JOHN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 1172 (1930).

³ Die Ausbeute an *Phenyllessigsäure* ist bei Zimmertemperatur 60%, bei -20° 79%. IWANOW: Bull. Soc. chim. France (4), **37**, 287 (1925).

⁴ BODROUX: Compt. rend. Acad. Sciences **137**, 710 (1903). — Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 24 (1904). — SPENCER, STOKES: Journ. chem. Soc. London **93**, 70 (1908). — SOBECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1039 (1910).

⁵ GILMAN, VAN ESS: Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 1258 (1933).

⁶ GILMAN, PARKER: Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 2816 (1924). — GILMAN, HARRIS: Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 1052 (1928).

⁷ BOGERT, TUTTLE: Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 1353 (1916).

⁸ Z. B. Brompentamethylbenzol, 4-Bromveratrol, p-Dibrombenzol, p-Brombenzylbromid. Siehe auch CLÉMENT, SAVARD: Compt. rend. Acad. Sciences **204**, 1742 (1937).

⁹ GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **198**, 625, 2217 (1934). — Siehe auch PRÉVOST: Bull. Soc. chim. France (4), **49**, 1368 (1931). — URION: Compt. rend. Acad. Sciences **198**, 1244 (1934).

¹⁰ CLÉMENT: Compt. rend. Acad. Sciences **198**, 665 (1934).

¹¹ Die jodometrische Methode nach der Gleichung $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgJ} + \text{J}_2 = \text{MgJ}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{J}$. JOLIBOIS: Compt. rend. Acad. Sciences **155**, 213 (1912). — JOB, REICH: Bull. Soc. chim. France (4), **33**, 1414 (1923) liefert zu niedrige Resultate. JOB, DUBIEN: Bull. Soc. chim. France (4), **37**, 976 (1925). — GILMAN, MEYERS: Rec. Trav.

sylverbindung mit Wasser, bringt das ausgeschiedene Magnesiumhydroxyd durch eine gemessene Menge Säure in Lösung und titriert mit Natronlauge zurück.¹

*Farbreaktion von GILMAN, SCHULZE.*² Manchmal ist es von Bedeutung, zu erfahren, ob das GRIGNARDreagens vollkommen verbraucht ist.³ Man kann schon sehr geringe Mengen von RMgX nachweisen, wenn man MICHLERS Reagens und etwas Jod zu der Lösung gibt. Es tritt dann blaugrüne Färbung auf.

*Benzoessäure:*⁴ C_6H_5MgBr , \ddot{A} , CO_2 . Analog Cl(Br)-Benzoessäure (1).⁵

Phenyllessigsäure: $BenzylMgCl$,⁶ \ddot{A} , CO_2 (2).

Hydrozimtsäure: β -PhenaethylMgBr, \ddot{A} , CO_2 (8).

Hydratropasäure: Aethylphenyl- α -MgBr, \ddot{A} , CO_2 (9).

γ -Phenylbuttersäure: PhenylpropylMgBr, \ddot{A} , CO_2 (25).

p-Cuminsäure: p-IsopropylphenylMgBr,⁷ \ddot{A} , CO_2 (32).

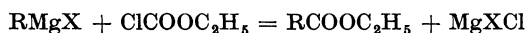
2.4.6-Trimethylbenzoessäure: MesitylMgBr, \ddot{A} , CO_2 (38).

p-Homocuminsäure: CumylMgCl, \ddot{A} , CO_2 (50).

p-Cymolcarbonsäure-2: CymylMgBr, \ddot{A} , CO_2 (51).

Pentamethylbenzoessäure: PentamethylphenylMgBr, \ddot{A} + C_2H_5MgBr , \ddot{A} , CO_2 (68).

Ester: Mit Chlorkohlensäureester geben die Magnesiumverbindungen nach dem Schema:

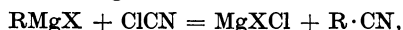


Carbonsäureester.⁸ Man muß überschüssigen Chlorkohlensäureester anwenden, um die Entstehung von Carbinolen zu vermeiden.⁹

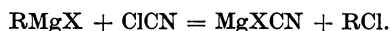
Benzoessäureaethylester: C_6H_5MgBr , \ddot{A} , Chlorkohlensäureester (1).

Phenyllessigsäureaethylester: $BenzylMgCl$, \ddot{A} , Chlorkohlensäureester (2).

Nitrile: Mit *Chlorcyan*¹⁰ erfolgt die Reaktion nach der Gleichung



wenn das Halogen direkt an den aromatischen Kern gebunden ist und bei primären Verbindungen. Bei sekundären Verbindungen tritt auch Ersatz der MgX-Gruppe durch Chlor ein:



Benzonitril: C_6H_5MgBr , \ddot{A} , ClCN. Auch mit *Dicyan*. (1).

o-Tolunitril: o-TolylMgBr, \ddot{A} , ClCN (3).

m-Tolunitril: analog (4).

chim. Pays-Bas 45, 312 (1926). — QUELET: Compt. rend. Acad. Sciences 186, 764 (1928). — Siehe auch S. 12.

¹ GILMAN, MEYERS: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 45, 314 (1926). — MEISENHEIMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 2029 (1928).

² GILMAN, SCHULZE: Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2002 (1925). — Bull. Soc. chim. France (4), 41, 1479 (1927). — Über Störungen der Reaktion siehe GILMAN, HECK: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49, 218 (1930). — Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4949 (1930).

³ Z. B. GILMAN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 155, 160, 193 (1929).

⁴ Ebenso *Pentadeuteriobenzoessäure* C_6D_5COOH aus *PentadeuteriophenylMgBr*, \ddot{A} , CO_2 . ERLÉNMEYER, EPPRECHT: Nature 138, 367 (1936).

⁵ BODROUX: Compt. rend. Acad. Sciences 187, 710 (1903).

⁶ Mit *BenzylMgBr*, \ddot{A} schlechte Ausbeute.

⁷ Das Magnesium mit Brom aktivieren.

⁸ HOUBEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 3087 (1903).

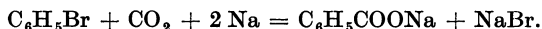
⁹ GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences 152, 388 (1911). — GRIGNARD, BELLET, COURTOT: Ann. Chim. (9), 4, 45 (1915); 12, 564 (1919). — GRIGNARD, ONO: Bull. Soc. chim. France (4), 39, 1589 (1926).

¹⁰ Ausbeute 8% neben 42% α -Chlorpropylbenzol.

- Hydratropasäurenitril*: α -PhenyläthylMgBr, Ä, ClCN (9).¹
2.4-Dimethylbenzonitril: *m*-XylolMgBr, Ä, ClCN (17).
 γ -Phenylbuttersäurenitril: γ -PhenylpropylMgBr, Ä, ClCN (25).
 α -Phenylbuttersäurenitril: α -PhenylpropylMgBr, Ä, ClCN (27).²
2.4.6-Trimethylbenzoesäure: MesitylenMgBr, Ä, ClCN (38).

Methode von KEKULÉ.³

Einwirkung von Na und CO₂ auf Halogenbenzole.



Der Halogenkohlenwasserstoff (Bromide reagieren leichter als Chloride) wird in viel Benzol (Xylol) gelöst, das 1½fache der berechneten Menge Natrium in dünnen Scheiben eingetragen und 1—2 Tage lang *feuchtes* CO₂ eingeleitet, während das Gemisch auf dem siedenden Wasserbade steht. Oder man erhitzt im Einschlußrohre. In letzterem Falle kann die Ausbeute sehr gut werden (*p*-Toluylsäure 75%). Im allgemeinen ist sie gering, weil nebenher Diphenyle und Ketone entstehen. Sehr großer Na-Überschuß vermehrt nur die Menge des ohnedies entstehenden Natriumcarbonats. Dihalogenderivate eignen sich nicht, ebenso wenig Benzylchlorid.

- Benzoessäure*: C₆H₅Br, CO, Na oder C₆H₅Cl, Bzl, Na, CO₂ (1).
**p*-Toluylsäure*: *p*-Chlor(Brom)toluol, Na, CO₂ (5).
4-Aethylbenzoesäure: 4-Brom-1-aethylbenzol, Na, CO₂ (13).
2.4-Dimethylbenzoesäure: *as*-Brom-*m*-xylol, Na, CO₂ (17).
4-Propylbenzoesäure: 4-Brom-1-propylbenzol, Na, CO₂ (31).
**p*-Cuminsäure*: 4-Brom-1-isopropylbenzol, Na, CO₂ (32).

Einwirkung von CO₂ auf Kohlenwasserstoffe mit AlCl₃ unter Druck.⁴

Benzoessäure: Benzol, AlCl₃, CO₂ 60 at 100° (1).

Einwirkung von CO und Wasser auf Chlorbenzol unter Druck.^{5, 6}

Benzoessäure: Chlorbenzol, CO, H₂O Rohr 300° in Gegenwart von Katalysatoren (1).

Einwirkung von CO₂ auf ein Gemisch von Na und Quecksilberalkyl oder Zinkalkyl und Kohlenwasserstoffen.

- Benzoessäure*: Benzol, Na, Hg(C₂H₅)₂ im CO₂-Strom (1).
Phenyllessigsäure: Toluol, Na, Hg(C₂H₅)₂, CO₂ (2).
**p*-Toluylsäure*: Toluol, Na, Zn(C₂H₅)₂, CO₂ (5).
Hydratropasäure: Aethylbenzol, Na, Hg(C₂H₅)₂, CO₂ (9).
**o*-Tolyllessigsäure*: *o*-Xylol, Na, Hg(C₂H₅)₂, CO₂ (10).
**m*-Tolyllessigsäure*: analog (12).
**p*-Tolyllessigsäure*: analog (14).
3.5-Dimethylphenyllessigsäure: analog (35).
**p*-Homocuminsäure*: *p*-Cymol, Na, Hg(C₂H₅)₂, CO₂ (50).

¹ Ausbeute 10% und 47% α -Chloräethylbenzol. ² Siehe Note 10 auf S. 1087.

³ KEKULÉ: Liebigs Ann. 137, 178 (1866). — R. MEYER: Journ. prakt. Chem. (2), 34, 94 (1886). — ELBS: Kohlenstoffverbindungen I, 31 (1889). — MAYER, ENGLISH: Liebigs Ann. 417, 85 (1918). — MORTON, STEVENS: Journ. Amer. chem. Soc. 53, 4028 (1931). ⁴ E. P. 307223 (1929).

⁵ MAREČEK: Chemický Obzor 7, 171 (1932).

⁶ Oder mit Brombenzol oder Na-Phenyl (1).

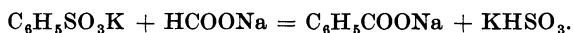
Einwirkung von CO_2 auf die Na(K)-Verbindungen der Kohlenwasserstoffe.

Benzoessäure: Na-Phenyl, CO_2 (1).

Phenyllessigsäure: Na-Benzyl, CO_2 (2).

α -Phenylisobuttersäure: 2-Phenylisopropyl-K, CO_2 (29).

Schmelzen von sulfosauren Salzen mit Na-Formiat.



Benzoessäure: benzolsulfosaures K, Na-Formiat (1).

p-Toluylsäure: analog.¹

2.4-Dimethylbenzoessäure: 1.3-dimethylbenzolsulfosaures K, Na-Formiat (17).

3.4-Dimethylbenzoessäure: o-xylolsulfosaures K, Na-Formiat (19).

2.4.5-Trimethylbenzoessäure: 1.2.4-trimethylbenzolsulfosaures 5-K, Na-Formiat (39).

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

9-Phenyl-9.10-dihydrophenanthren-10-carbonsäure entsteht in vorzüglicher Ausbeute bei Verwendung von „vergiftetem“ AlCl_3 (mit 1 Mol H_2O). Mit reinem AlCl_3 wird als Hauptprodukt *Triphenylpropionsäure* erhalten.²

Benzoessäure: Benzol, CO_2 , AlCl_3 . Daneben entsteht Benzophenon. Analog substituierte Benzoessäuren.³

Einwirkung von $\text{AlCl}_3(\text{AlBr}_3)$ und Kohlenwasserstoffen auf Olefin-carbonsäuren (Lactone, α -Bromfettsäuren).

β -Phenylbuttersäure: Benzol, Crotonsäure, AlCl_3 (26).

α -Phenylisobuttersäure: α -Bromisobuttersäure(ester), Benzol, $\text{AlCl}_3(\text{Br}_3)$ (29).

γ -Phenylvaleriansäure: Benzol, γ -Methylbutyrolacton oder Allylessigsäure, AlCl_3 (43).

α,β -Dimethylhydrozimtsäure: Tiglinsäure, Benzol, AlCl_3 (44).

α -Phenylisovaleriansäure: β,β -Dimethylacrylsäure, Benzol, AlCl_3 (45).

Dimethyl-p-tolylessigsäure: Toluol, α -Bromisobuttersäure, AlBr_3 . *Aethyl-ester*: analog im Licht (48).

γ -Tolylvaleriansäure: Toluol, γ -Valerolacton, AlCl_3 (60).

α -Methyl- α -p-tolylbuttersäure: α -Brom- α -methylbuttersäureester, Toluol, AlBr_3 (61).

Isopropyltolylelessigsäure: β,β -Dimethylacrylsäure, Toluol, AlCl_3 (63).

10-Phenylstearinsäure: Oelsäure, Benzol, AlCl_3 (78).⁴

Aus Kohlenwasserstoff, Fettsäure mit ZnCl_2 und POCl_3 .

p-Toluylsäure: Toluol, Essigsäure, ZnCl_2 , POCl_3 (5).

2.4-Dimethylbenzoessäure: m-Xylol, Essigsäure, ZnCl_2 , POCl_3 (17).

2.5-Dimethylbenzoessäure: analog (18).

3.4-Dimethylbenzoessäure: analog (19).

Reaktion von WURTZ, FITTIG.

An Stelle von Natrium wird auch Na-Amalgam oder Kupfer verwendet.

Benzoessäureester: Brombenzol, Chlorkohlensäureester, Na-Amalgam (1).

¹ HANS MEYER: Analyse, 5. Aufl., 267 (1931).

² EARL, KAHLE: Journ. Soc. chem. Ind. 53, 475 (1934).

³ E. P. 353464 (1921). — MORGAN: Journ. Soc. chem. Ind. 50, 108 (1931).

⁴ Undecylsäureester, Benzol, AlCl_3 geben *Phenylundecylsäureester* und *Phenylendiundecylsäureester*. F. P. 679041 (1930).

Phenyllessigsäureester: Brombenzol, Chloressigester, Cu (2).

o-Toluylsäureester: o-Jodtoluol, Chlorkohlensäureester, Na (3).

p-Toluylsäureester: p-Bromtoluol, Chlorkohlensäureester, Na-Amalgam (5).

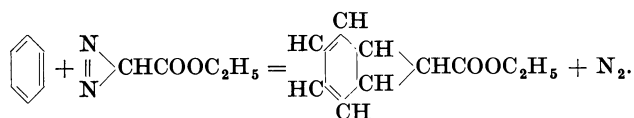
2.5-Dimethylbenzoesäureester: Bromxylo, Chlorkohlensäureester, Na-Amalgam (18).

3.4-Dimethylbenzoesäureester: analog (19).

3.5-Dimethylbenzoesäureester: sym. Brom-m-xylo, Chlorkohlensäureester, Na (20).

Mit Diazoessigester.

Pseudophenyllessigsäure, Methylester: Diazoessigsäuremethylester, Benzol. *Aethylester*: analog. Kupferzusatz setzt die Reaktionstemperatur herab (6).



4-Methylcycloheptatrien-1.3.5-carbonsäure-1, Aethylester: Diazoessigester, Toluol (7).¹

3-Methylnorcaradien-2.4-carbonsäure-7, Aethylester: Diazoessigester, Toluol im Vakuum (21).

3.5-Dimethylcycloheptatrien-1.3.5-carbonsäure-3, Aethylester: Diazoessigester, m-Xylo (22).¹

1.5-Dimethylcycloheptatrien-1.3.5-carbonsäure-3, Aethylester: Diazoessigester, p-Xylo (23).¹

1.3.5-Trimethylcycloheptatrien-1.3.5-carbonsäure-3, Aethylester: Diazoessigester, Mesitylen (24).¹

2.4-Dimethylnorcaradien-2.4-carbonsäure-7, Aethylester: Diazoessigester, m-Xylo (40).

2.5-Dimethylnorcaradien-2.4-carbonsäure-7, Aethylester: analog (40).

Durch Ringsprengung.²

2.4-Dimethylphenyllessigsäure: 2.4-Dimethylcycloheptatrien-2.5.7-carbonsäure-1, Eisessig oder 2.4-Dimethylnorcaradien-2.4-carbonsäure-7-amid, verd. H₂SO₄ (34).

2.5-Dimethylphenyllessigsäure: 2.5-Dimethylnorcaradien-2.4-carbonsäure-7-amid oder 1.5-Dimethylcycloheptatrien-1.3.5-carbonsäure-3, H₂SO₄ (36).

Mesitylessigsäure: Trimethylcycloheptatriencarbonsäureester Rohr 200° (49).

Reaktion von GILMAN.³

Na(K)-Aethyl gibt mit Benzol und CO₂ *Benzoessäure*, *Terephthalsäure* und eine Spur *Phthalsäure*. Li-, Rb- und Cs-Aethyl reagieren nicht.

3,13 g K-Späne, 75 cem Bzl + 5,17 g Hg(C₂H₅)₂ 48 Stn. rühren, bei 7° CO₂ einleiten. Benzoessäure A: 45%, Terephthalsäure A: 17%.

Mit Na-C₂H₅ Benzoessäure A: 41%, Terephthalsäure A: gering.

¹ Sprengung des Cyclopropanringes zwischen 1 und 6.

² Sprengung des Cyclopropanringes in 1 und 7.

³ GILMAN, KIRBY: Journ. Amer. chem. Soc. 58, 2074 (1936). — GILMAN, YOUNG: Journ. org. Chemistry 1, 315 (1936).

Chloride.¹

Benzoylchlorid: Benzol, Phosgen, AlCl₃ (1).

p-Toluylsäurechlorid: Toluol, Phosgen oder Oxalylchlorid, AlCl₃ (5).

3.4-Dimethylbenzoylchlorid: o-Xylol, Oxalylchlorid, AlCl₃ (19).

2.4-Dimethylbenzoylchlorid: m-Xylol, COCl₂ oder Oxalylchlorid, AlCl₃ (17).

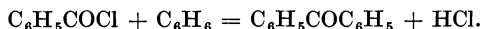
2.5-Dimethylbenzoylchlorid: p-Xylol, Oxalylchlorid, AlCl₃ (18).

Durolocarbonsäurechlorid: Durolo, COCl₂, AlCl₃ (56).

Pentamethylbenzoylchlorid: analog (68).

β-Hydrindencarbonsäurechlorid: Hydrinden, Oxalylchlorid, AlCl₃ (71 a).

Mit Phosgen sind die Ausbeuten unbefriedigend, weil die Reaktion leicht weitergeht:

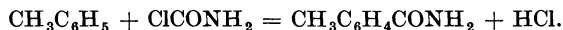


Mit Oxalylchlorid dagegen sind die Resultate sehr gut. In allen Fällen empfiehlt sich Verdünnen mit CS₂.

Amide.

Methode von GATTERMANN, SCHMIDT.²

Durch Einwirkung von Carbaminsäurechlorid auf die Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von AlCl₃ in CS₂-Lösung erhält man mit sehr guten Ausbeuten die Säureamide. Anwesenheit von Seitenketten erleichtert den Eintritt der Carbamidgruppe.



Die Menge des zugesetzten Aluminiumchlorids ist möglichst gering zu bemessen, weil sonst Verschiebungen der Seitenketten eintreten können.³

Es ist, nicht notwendig, fertiges Carbaminsäurechlorid zu verwenden,⁴ vielmehr ist es, namentlich beim Arbeiten mit kleinen Substanzmengen, von Vorteil, gleichzeitig Cyansäuredampf und Salzsäuregas einzuleiten. Zu diesem Behufe erhitzt man Cyanursäure in einem Verbrennungsrohre unter Überleiten von HCl.

Die Carbamidgruppe tritt hauptsächlich in p-Stellung, weniger in o-Stellung.

Ebenso wie Carbaminsäurechlorid lassen sich Alkylharnstoffchloride verwerten.

Benzamid: Benzol, AlCl₃ mit Carbaminsäurechlorid oder Cyansäure, HCl (1).

p-Toluylsäureamid: Toluol, AlCl₃, Carbaminsäurechlorid oder Cyansäure, HCl (5).

4-Aethylbenzamid: Aethylbenzol, AlCl₃, Cyansäure, HCl (13).

2.4-Dimethylbenzamid: m-Xylol, AlCl₃, Carbaminsäurechlorid oder Cyansäure, HCl (17).

2.5-Dimethylbenzamid: p-Xylol, AlCl₃, Carbaminsäurechlorid (18).

3.4-Dimethylbenzamid: o-Xylol, AlCl₃, Carbaminsäurechlorid (19).

p-Cuminsäureamid: Cumol, AlCl₃, Carbaminsäurechlorid (32).

2.4.6-Trimethylbenzamid: Mesitylen, AlCl₃, Carbaminsäurechlorid (38).

2.4.5-Trimethylbenzamid: Pseudocumol, AlCl₃, Carbaminsäurechlorid (39).

2.4-Dimethylaethylbenzamid: 1.3-Dimethyl-5-aethylbenzol, AlCl₃, Carbaminsäurechlorid (53).

¹ ADOR, MEIER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 1968 (1879). — JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 1220 (1889). — STAUDINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 3566 (1908). — LIEBERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1204 (1912).

² GATTERMANN, SCHMIDT: Liebigs Ann. **244**, 47 (1887).

³ So entstehen aus Durolo auch *Prehnitol*- und *Isodurolocarbonsäureamid*.

⁴ GATTERMANN, ROSSOLYMO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 1190 (1890). — D. R. P. 584142 (1933).

Prehnilolcarbonsäureamid: Prehnilol, Carbaminsäurechlorid, AlCl_3 (54).

Isoduroolcarbonsäureamid: 1.2.3.5-Tetramethylbenzol, AlCl_3 , Cyansäure, HCl (55).

Duroolcarbonsäureamid: Durool, AlCl_3 , Carbaminsäurechlorid (56).

4-Methyl-2.6-diaethylbenzamid: 1-Methyl-3.5-diaethylbenzol, AlCl_3 , Carbaminsäurechlorid (67).

Pentamethylbenzamid: Pentamethylbenzol, Carbaminsäurechlorid, AlCl_3 (68).

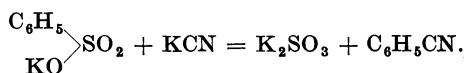
2.4.6-Triaethylbenzamid: 1.3.5-Triaethylbenzol, AlCl_3 , Carbaminsäurechlorid (73).

Weitere Synthesen.

α - α -Dimethylhydrozimtsäureamid: 2.2-Dimethylindanon-1, NaNH_2 (46).

Nitrile.

Ersatz der Sulfogruppe durch die Cyangruppe.



Ein Gemenge von Cyankalium(natrium)¹ und arylsulfosaurem Kalium(natrium) oder besser an Stelle von CNK entwässertem Ferrocyanalkalium² wird trocken destilliert oder zusammengesmolzen. Als Verdünnungsmittel dient *Sand*. Die Temperatur darf nicht übermäßig hoch sein und das entstandene Nitril muß durch Absaugen oder durch einen indifferenten Gasstrom möglichst rasch entfernt werden, da es sich in Berührung mit den heißen Gefäßwänden unter Verkohlung und Rückbildung von Kohlenwasserstoffen zersetzt. Kaliumsalze scheinen geeigneter als Natriumsalze, diese besser als Calciumsalze zu sein. Die Ausbeute kann 40% erreichen.

Benzonitril: Benzolsulfosaures Na (K) mit NaCN oder Ferrocyanalkalium (1).

o-Tolunitril: o-toluolsulfosaures K, KCN (3).

p-Tolunitril: analog (5).

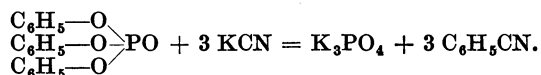
2.4-Dimethylbenzonitril: 1.3-dimethyl-4-sulfosaures K, KCN (17).

3.4-Dimethylbenzonitril: o-xylo-4-sulfosaures K, KCN (19).

5-Methyl-2-äthylbenzonitril: p-äthyltoluolsulfosaures Na, KCN (33).

p-Cymolcarbonsäurenitril-1: methyl-4-isopropylbenzolsulfosaures 2-K, KCN (51).

Substitution des Phosphorsäurerestes durch Cyan.³



Das Gemisch von entwässertem Ferrocyanalkalium oder KCN mit dem Phosphorsäureester wird rasch auf eine Temperatur erhitzt, die über dem Siedepunkt des Nitrils, aber unter dem des Esters liegt. Die Ausbeute übersteigt selten 25%. Man erhitzt im CO_2 -, N_2 - oder H_2 -Strom.

Benzonitril: Triphenylphosphat, KCN oder Ferrocyanalkalium (1).

o-Tolunitril: Tri-o-tolylphosphat, KCN (3).

p-Tolunitril: analog (5).

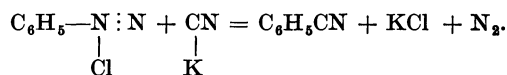
2.4-Dimethylbenzonitril: Phosphorsäuretris(2.4-dimethylphenylester), KCN(17).

¹ MERZ: Ztschr. Chem. 1868, 33. — A. P. 1367 898 (1921).

² WITT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 6, 448 (1873).

³ HEIM: Ber. Dtsch. chem. Ges. 16, 1771 (1883). — KREYLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 18, 1707 (1885). — ELBS: Kohlenstoffverbindungen I, 141 (1889).

- 3.4-Dimethylbenzonitril: Phosphorsäuretris(3.4-dimethylphenylester), KCN (19).
p-tert. Butylbenzonitril: Tris-(4-tert.-butylphenyl)phosphat, KCN (47).
 4-tert. Amylbenzonitril: Phosphorsäuretris(4-tert.-amylphenylester), KCN (62).
p-Cymolcarbonsäurenitril: Tricarvacrylphosphat, KCN (51).

Methode von SANDMEYER.¹

Diese elegante Methode ist von allgemeiner Anwendbarkeit. Die Ausbeuten sind sehr gut (gewöhnlich 50—70%), sofern nicht bei substituierten Aminen die Diazotierung erschwert ist.

Man erwärmt eine wässrige Lösung von $\text{K}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_4$ ² auf etwa 90° und rührt die Lösung des Diazoniumchlorids allmählich ein. Nach Vollendung der Stickstoffentwicklung wird noch kurze Zeit am Rückflußkühler gekocht.

Zur Darstellung des Kaliumkupfercyanürs löst man auf dem Wasserbade unter dem Abzuge 50 g Kupfervitriol in 200 ccm Wasser und fügt allmählich 56 g KCN, in 100 ccm Wasser gelöst, hinzu.

Benzonitril: Benzoldiazoniumchlorid, $\text{K}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_4$ (1).

o-Tolunitril: analog (3).²

m-Tolunitril: analog (4).

p-Tolunitril: analog (5).

3-Aethylbenzonitril: analog mit $\text{Na}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_4$ (11).

2.6-Dimethylbenzonitril: analog mit $\text{K}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_4$ (16).

2.4-Dimethylbenzonitril: analog (17).

2.5-Dimethylbenzonitril: analog (18).

2-Propylbenzonitril, γ -Chlorderivat: aus 2-(γ -Chlorpropyl)anilin (30).

2.4.6-Trimethylbenzonitril: analog (38).

2.4.5-Trimethylbenzonitril: analog (39).

2.6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzonitril: analog (72).

Aus Halogenderivaten mit Cyankalium³ (Ferrocyankalium).

Aromatische Halogenverbindungen, deren Halogen sich im Kern befindet, reagieren mit Cyanmetallen nur schwierig. Als Verdünnungsmittel dient Sand oder Fullererde, als Katalysator Kupfer. In *Pyridin* findet die Reaktion schon bei 300° statt, während sonst meist⁴ auf 350—400° erhitzt werden muß.⁵

Benzonitril: nach allen angeführten Methoden (1).

o-Tolunitril: *o*-Jodtoluol, AgCN oder mit KCN, NiCl_2 (3).

m-Tolunitril: *m*-Jodtoluol, KCN, NiCl_2 (4).

p-Tolunitril: *p*-Bromtoluol, $\text{K}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_4$ (5).

Befindet sich das Halogen in der Seitenkette, dann findet glatte Umsetzung schon bei Wasserbadtemperatur statt.

¹ SANDMEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 17, 2653 (1884); 18, 1492 (1885). — ELBS: Kohlenstoffverbindungen I, 143 (1889).

² Man kann auch CuCN , besser NiCN oder $\text{KCu-Diamminocyanid}$ verwenden. KORCZYNSKI, FONDRICH: Compt. rend. Acad. Sciences 188, 421 (1926). — E. P. 326 149 (1930).

³ Auch *Cyansilber* und *Cyanquecksilber*. *Cyanblei* gibt schlechte Resultate. Ferner sind *Ca-Ferrocyanid*, *Cuprocyanid* und *Zinkcyanid* verwendet worden.

⁴ *p*-Tolunitril entsteht schon bei 200°.

⁵ Die Darstellung von *Benzonitril* aus Brombenzol gelingt mit KCN + NiCl_2 schon bei 260° mit sehr guter Ausbeute. SLEBODZINSKY: Journ. prakt. Chem. (2), 143, 117 (1935). In anderen Fällen ist die Ausbeute mangelhaft.

- Phenylacetonitril*: Benzylchlorid, NaCN (2).
o-Tolylacetonitril: o-Xylylbromid, KCN (10).
Hydrozimsäurenitril: β -Phenaethylchlorid, KCN (8).
 γ -Phenylbutyronitril: γ -Jod(Brom)propylbenzol, KCN (25).
3.5-Dimethylphenylacetonitril: ω -Brom(Chlor)mesitylen, KCN (35).
2-Aethylphenylacetonitril: o-Methylbenzylbromid, NaCN (37).
3-Aethylphenylacetonitril: analog (37).
 δ -Phenylvaleronitril: δ -Jodbutylbenzol, KCN (41).
p-Homocuminsäurenitril: 1'-Chlorcymol, KCN (50).
2-Phenylcapronitril: ε -Jodamylbenzol, KCN (57).
 α -Methyl- δ -phenylvaleronitril: δ -Bromamylbenzol, KCN (58).
 ζ -Phenylönanthensäurenitril: ζ -Jod- α -phenylhexan, KCN (70).

Methode von SCHOLL.¹

- Benzonitril*: Benzol, wasserfreies² AlCl₃, Knallquecksilber (1).
p-Tolunitril: Toluol, AlCl₃, Knallquecksilber (5).
Hemellitylsäurenitril: o-Xylol, feuchtes AlCl₃, Knallquecksilber (15).
o-Tolunitril: analog (3).
2.6-Dimethylbenzonitril: analog (16).
2.4-Dimethylbenzonitril: analog (17).
2.5-Dimethylbenzonitril: analog (18).
3.4-Dimethylbenzonitril: analog (19).
2.4.6-Trimethylbenzonitril: analog (38).

Mit Dicyan oder Chlor(Brom)cyan.

- Benzonitril*: entsteht beim Leiten von Benzol und Dicyan durch ein glühendes Rohr, besser beim Einleiten von Dicyan in Benzol, AlCl₃ oder mit BrCN, AlCl₃ (1).
p-Tolunitril: Toluol, AlCl₃, ClCN (5).
p-Cuminsäurenitril: K-Cuminat, BrCN (32).

Aus Benzylcyanidnatrium³ und Halogenalkyl.

- α -Phenylisobuttersäurenitril*: Benzylcyanid-Na 2mal mit CH₃J (29).
 α -Phenylbuttersäurenitril: Benzylcyanid-Na, C₂H₅J (27).
 α -Phenylvaleriansäurenitril: Benzylcyanid-Na, Propylbromid(jodid) (42).³
 α -Phenylisovaleronitril: Benzylcyanid-Na, Isopropylbromid (45).
Isobutylphenylacetonitril: Benzylcyanid-Na, Isobutylbromid (59).
Isoamylphenylacetonitril: Benzylcyanid, Isoamyljodid, NaOH (69).
 β -Aethyl- α -phenylvaleronitril: Benzylcyanid-Na, 3-Brompentan (71).
Sek. Hexylphenylacetonitril: Benzylcyanid-Na, sek. Hexyljodid (74).
 α -Phenylpelargonsäurenitril: analog (74).
Octylphenylacetonitril: analog (74).
Diisobutylphenylacetonitril: Benzylcyanid-Na, Propylbromid (75).
Diisobutylphenylacetonitril: analog (75).

Ähnlich *Propylisobutylphenylacetonitril*: α -Phenylvaleronitril-Na, Isobutylbromid (76).

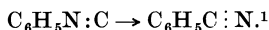
¹ SCHOLL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 10 (1913).

² Mit wasserhaltigem AlCl₃ entsteht Benzaloxim.

³ Oder Benzylcyanid, NaOH.

Synthesen, welche auf der Umwandlung von Isonitrilen
in Nitrile beruhen.

Aromatische Carbylamine lagern sich beim Erhitzen auf 200—240° um
nach dem Schema:



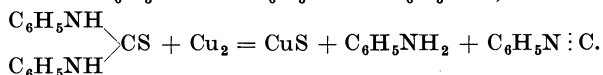
Benzonitril: Phenylcarbylamin erhitzen (1).

o-Tolunitril: analog (3).

Isodurolocarbonsäurenitril: 2.3.4.6-Tetramethylphenylisonitril erhitzen (55).

Pentamethylbenzonitril: Pentamethylbenzisonitril destillieren (68).

Beim Entschwefeln der Senföle und Thioharnstoffe durch Kochen mit
*Kupferpulver*² entstehen Isonitrile, die sofort in Nitrile umgewandelt werden:



Besser³ als mit Kupfer⁴ läßt sich die Reaktion mit *Eisenpulver* in Paraffinöl
bei 280—290° ausführen.

Benzonitril: Phenylsenföle mit Cu kochen oder mit Fe in Paraffinöl bei 290° (1).

Phenylacetonitril: N.N'-Dibenzylthioharnstoff, Fe, Paraffinöl (2).

o-Tolunitril: o-Tolylsenföle mit Cu kochen oder mit Fe in Paraffinöl (3).

m-Tolunitril: N.N'-Di-m-tolylthioharnstoff oder m-Tolylsenföle, Fe, Paraffin-
öl (4).

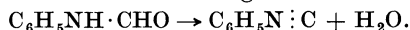
p-Tolunitril: p-Tolylsenföle, Cu (5).

2.4-Dimethylbenzonitril: 2.4-Dimethylphenylsenföle, Fe, Paraffinöl (17).

4-Propylbenzonitril: p-Propylphenylsenföle, Cu (31).

p-tert.-Butylbenzonitril: 4-tert.-Butylphenylsenföle, Cu (47).

Bei der Abspaltung von Wasser aus den Formamiden der primären aro-
matischen Amine entstehen Nitrile im Wege über die Carbylamine:



Weit besser als mit kochender Salzsäure⁵ gelingt die Wasserabspaltung durch
Zinkstaubdestillation im Wasserstoffstrom bei einer Temperatur, die unter Rot-
glut liegt. Oder man kocht mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom.

Benzonitril: Formanilid über Zinkstaub destillieren (1).⁶

o-Tolunitril: Formyl-o-toluidin mit Zinkstaub kochen (3).

p-Tolunitril: Formyl-p-toluidin mit Zinkstaub kochen oder mit HCl dest. (5).

2.4-Dimethylbenzonitril: 4-Formamino-1.3-dimethylbenzol, Zinkstaub kochen
(17).

p-tert.-Butylbenzonitril: N-(4-tert.-Butylphenyl)formamid, Zinkstaub kochen
(47).

6-tert.-Butyl-o-tolunitril: 2-Formamino-1-methyl-3-tert.-butylbenzol mit Zink-
staub (64).⁷

4-tert.-Butyl-o-tolunitril: 6-Formamino-1-methyl-3-tert.-butylbenzol, Zink-
staub (65).⁷

¹ WEITH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 6, 213 (1873).

² Im CO₂- oder H₂-Strom. ³ D. R. P. 259363, 259364 (1913).

⁴ Entschwefeln mit *Zinkstaub*: SCHWARZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 15, 2508 (1882).

⁵ HOFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 1, 39 (1867).

⁶ Oder man leitet die Dämpfe von Formanilid oder Anilinformiat über auf 425°
erhitzte aktive Kohle. D. R. P. 482943 (1929).

⁷ Oder das entsprechende Senföle mit Cu-Pulver bei 180° bzw. 220°.

4-Octylbenzonnitril: 4-Formylamino-1-octylbenzol, Zinkstaub destillieren (77).
 Diphenylformamidin $C_6H_5N:CH.NHC_6H_5$ zerfällt beim Destillieren (bei
 zirka 250°) in *Benzonnitril* und Anilin (1).

Ebenso entsteht Benzonnitril beim Leiten von Dimethylanilin durch ein
 schwach rotglühendes Rohr (1).

Weitere Synthesen aromatischer Monocarbonsäuren.

Benzoessäure: entsteht aus Benzol bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln,
 offenbar unter intermediärer Bildung von Diphenyl (1).

m-Toluylsäure: aus Benzoessäure, Methanol, H_2SO_4 und Na-Pyrosulfat (4).

Hydrozimtsäure: Benzylchlorid, Na-Acetessigester, Benzylacetat, Na (8).

2.4-Dimethylbenzoessäure: m-Xylol, Acetylchlorid, $FeCl_3$ (17).

3.5-Dimethylbenzoessäure: Na-Aethylat, Na-Acetat mit CO oder Zinkstaub (20).

α -Methylhydrozimtsäure, Aethyl ester: benzylmalonsaures und essigsäures K
 elektrolysieren. *Benzylester, Propionsäurebenzylester, Na* (28).

Carvacrylessigsäure, Aethyl ester: Carvon, Bromessigester, Zink (66).

Beschreibung der Synthesen.

1. *Benzoessäure* C_6H_5COOH .

1. Bzl, MnO_2 , H_2SO_4 (5:1) i. d. K., besser + Ameisensäure,¹ oder Bzl,
 PbO_2 , H_2SO_4 1,56 schütteln, 12 Stn. Wb.²

2. Bzl, Na, $Hg(C_2H_5)_2$ im CO_2 -Strom³ oder Na-Phenyl (aus 10 g Hg-Phenyl),
 Ligroin $70-80^\circ + CO_2$. A: 6 g;⁴ oder Bzl, Na-Isobutylbromid kochen. A: gering.⁵

3. 100 g Bzl, 50 g $AlCl_3$ 60 at CO_2 15 Stn. 100° .⁶

4. 50 g Brombenzol, 7,7 g Mg, 150 ccm Ä E.K. + 1 St. CO_2 . A: 90,3%.^{7, 8}

5. Brombenzol, Bzl, üb. Na, feuchtes CO_2 Wb.⁹ Oder 23 g Na, 250 ccm Bzl, 56 g
 Chlorbenzol rühren (Feuchtigkeit ausschließen!), $15-30^\circ$. Nach Beendigung der
 Reaktion CO_2 einleiten bis neutral. A: 56 g.¹⁰

6. 10 g Benzolsulfosaures K, 10 g Na-Formiat schmelzen.¹¹ A: gering.

7. 2 g Brom(Chlor)benzol, 0,5 g $CuCN$, 2 g KCN , 7 ccm Wasser, 3 ccm A Rohr
 20 Stn. $200 (210)^\circ$. A: fast quant.¹²

8. 46 g Na, 100 ccm Bzl, 78,5 g Brombenzol 4T schütteln, 8 T CO einl., 12 Stn.
 stehen. A: 1,2 g.¹³ Oder Na-Phenyl, CO, Bzl.¹⁴

Aethyl ester: 1. 90 g Brombenzol, 60 g Chlorameisensäureester, 3,5 kg lproz. Na-
 Amalg. mehrere Tage 110° .¹⁵

2. 53 g C_6H_5Br , 7,7 g Mg, 400 ccm Ä auf 40 g Chlorameisensäureester, 1 Vol. Ä.
 A: 36 g.¹⁷

Chlorid: 85 g Bzl 0° , 25 g $COCl_2$ + 30 g $AlCl_3$ in $3/4$ Stn.¹⁶ Oder in CS_2 .¹⁸

¹ CARIUS: Liebigs Ann. 148, 51 (1868).

² NORTON: Amer. chem. Journ. 7, 115 (1886).

³ SCHORIGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 2725 (1908).

⁴ ACREE: Amer. chem. Journ. 29, 599 (1903).

⁵ SCHORIGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 1938 (1910).

⁶ E. P. 307223 (1929). ⁷ GATTERMANN: Praxis, 12. Aufl., 325 (1914).

⁸ IWANOW: Bull. Soc. chim. France (4), 37, 287 (1925).

⁹ KEKULÉ: Liebigs Ann. 187, 181 (1866).

¹⁰ Ö. P. 148984 (1937). ¹¹ V. MEYER: Liebigs Ann. 156, 273 (1870).

¹² ROSENMUND, STRUCK: Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 1751 (1919). — D. R. P.
 327049 (1920). ¹³ SCHLUBACH, GOES: Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 2889 (1922).

¹⁴ SCHLUBACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 1914 (1922).

¹⁵ WURTZ: Liebigs Ann., Suppl. 7, 125 (1869).

¹⁶ HOUBEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 3087 (1903).

¹⁷ FRIEDEL, CRAFTS, ADOR: Ber. Dtsch. chem. Ges. 10, 1857 (1877).

¹⁸ STAUDINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 3566 (1908).

- Amid*: 1. Üb. Bzl, 3 g CS₂, 1 g Carbaminsäurechlorid, 1 g AlCl₃ Wb. A: fast quant.¹
 2. 15 g Bzl, 5 g AlCl₃ + HCl, 5 g Cyansäure einl.² Oder 500 g Bzl, 130 g AlCl₃, 81 g K-Cyanat, HCl einl. A: gut.³
Nitril: 1. 50 g Bzl, 120 g AlCl₃, 100 g benzolfeuchtes Knallquecksilber 43—45° in 40 Min. einrühren. ³/₄ Stn. 43—45°. A: 80%.⁴
 2. Bzl, Dicyan langsam durch glühendes Rohr⁵ oder in sied. Bzl, AlCl₃ Dicyan einleiten.⁶
 3. NaCN, benzolsulfosaures Na, 70% Sand erhitzen.⁷ Oder K-Ferrocyanid, benzolsulfosaures K dest.⁸
 4. Chlor(Brom)benzol, K-Ferrocyanid, Rohr 400°.⁵ Oder Jodbenzol, AgCN Rohr 10 Stn. 350°. A: 26,8%.⁵ Oder Chlorbenzol, K(Ca)-Ferrocyanid, Cu'(Zn)-Cyanid + Cu, Fullererde oder in Pyridin 20 Stn. 300°.⁹
 5. 5 g Triphenylphosphat, 5 g KCN (K-Ferrocyanid), CO₂-Strom 200—240°. A: 25%.¹⁰
 6. 10 g Brombenzol, 15 g A, 12,5 g KCN + 7,5 g NiCl₂, 6 aq, 35 g Wasser Rohr 20 Stn. 260—270°. A: 81%.¹¹
 7. 9,3 g Anilin, 80 g Wasser, 20,6 g HCl 1,17, 7 g NaNO₂, 20 g Wasser auf 25 g kr. CuSO₄, 28 g 96proz. KCN, 150 g Wasser 90°. ¹²
 8. Dimethylanilin durch schwach rotglühendes Rohr. A: 25%.¹³
 9. 40 g Formanilid über 200 g Zinkstaub im H₂-Strom dest. A: 9,3 g.¹⁴
 10. Diphenylformamidin 3 Stn. 220°. ¹⁵
 11. 10 g Phenylsenföhl, viel Cu-Pulver 1 St. kochen,¹⁶ besser mit 40 g Fe-Pulver, 100 g Paraffinöl in 6 Stn. 290°. ¹⁷ A: 79,5%.
 12. 150 ccm Bzl, 15 g Bromcyan, 25 g AlCl₃ Wb. bis Ende der Gasentw. A: üb. 10 g.¹⁸
 13. PhenylMgBr, Ä + Chlorcyan oder Dicyan¹⁹ (A: 75%).
 14. Phenylcarbylamin 200—220°. ²⁰

2. Phenyllessigsäure C₆H₅CH₂COOH.

1. 100 ccm Toluol, 15 g Na, 25 g Hg(C₂H₅)₂ im CO₂-Strom Wb. A: 2 g.²¹ Oder Na-Benzyl, CO₂.²²
 2. 50 g Benzylchlorid, 9,6 g Mg, Ä + CO₂. A: 60%.²³ Bei — 20°. A: 79%.²⁴
Aethylester: 1. Brombenzol, Chloressigester, üb. Cu längere Zeit 180—200°. ²⁵

¹ GATTERMANN: Liebigs Ann. **244**, 50 (1888).

² GATTERMANN, ROSSOLYMO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 1194 (1890).

³ D. R. P. 584 142 (1933).

⁴ SCHOLL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 13 (1903).

⁵ MERZ, WEITH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 751 (1877).

⁶ VORLÄNDER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2456 (1911).

⁷ A. P. 1367 898 (1921). ⁸ WITT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 448 (1873).

⁹ D. R. P. 293 094 (1916). ¹⁰ HEIM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**, 1773 (1883).

¹¹ SLEBODZINSKY: Journ. prakt. Chem. (2), **143**, 117 (1935).

¹² SANDMEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 2653 (1884).

¹³ NIETZKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 474 (1877).

¹⁴ GASIOROWSKI, MERZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 1004 (1885).

¹⁵ WADE: Journ. chem. Soc. London **81**, 1604 (1902).

¹⁶ WEITH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 213 (1873).

¹⁷ D. R. P. 259 363/4 (1913).

¹⁸ KARRER, ZELLER: Helv. chim. Acta **2**, 484 (1919).

¹⁹ GRIGNARD, BELLET, COURTOT: Ann. Chim. (9), **12**, 365 (1919).

²⁰ HOFMANN: Liebigs Ann. **144**, 117 (1867).

²¹ SCHORIGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2726 (1908).

²² SCHLENK, HOLZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 271 (1917).

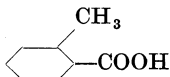
²³ TIFFENEAU, DELANGE: Compt. rend. Acad. Sciences **137**, 574 (1903). — AUSTIN, JOHNSON: Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 647 (1932). ²⁴ Siehe Note 8 auf S. 1096.

²⁵ ZINCKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **2**, 738 (1869).

2. BenzylMgCl, Ä, Chlorkohlensäureester, CO₂.¹

Nitril: 1. 500 g NaCN, 450 ccm Wasser Wb. + 1 kg Benzylchlorid, 1 kg 95proz. A in $\frac{3}{4}$ Stn. 4 Stn. Wb. A: 90%.²

2. 100 g N.N'-Dibenzylthioharnstoff langsam bei 280° in 400 g Paraffinöl, 200 g Fe-Pulver. A: 20%.³

3. *o*-Toluylsäure

Aethylester: *o*-Jodtoluol, Chlorameisensäureester, Na.⁴

Nitril: 1. 40 g toluolfeuchtes Knallquecksilber, 50 g Toluol in 1 St. auf 87,5 g AlCl₃ 35—35°, schütteln, 3 Stn. stehen. A: 24 g.⁵

2. *o*-Jodtoluol, üb. AgCN 10 Stn. Rohr 350°. A: 26,8%.⁶ Oder 10 g *o*-Jodtoluol, 11 g 95proz. A, 9 g KCN, 5,5 g NiCl₂. 6 aq, 25 g Wasser Rohr 20 Stn. 260—270°. A: 35,25%.⁷

3. 10 g Tri-*o*-tolylphosphat, 10 g KCN H₂-Strom 220°, dest. A: 25%.⁸

4. *o*-Toluolsulfosaures K, KCN dest.⁹

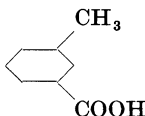
5. *o*-Toluidin in HCl diaz., + KCu-Cyanür oder CuCN, besser NiCN¹⁰ oder KCu-Diamminocyanid.¹¹ A: 70%.¹²

6. Formyl-*o*-toluidin, üb. Zinkstaub in H₂-Strom $\frac{1}{2}$ St. kochen. A: 16%.¹³

7. 10 g *o*-Tolylsenfö, Cu-Pulver 1 St. kochen¹⁴ oder 20 g Fe-Pulver, 100 g Paraffinöl 280°. A: 85%.¹⁵

8. *o*-Tolylisocyanid kochen.¹⁶

9. *o*-TolylMgBr, Ä + Chlorcyan.¹⁷

4. *m*-Toluylsäure

75 g H₂SO₄, 25 g Na-Pyrosulfat, 4,5 g Methanol, 5 g Benzoesäure 70° 4 Stn. schütteln.¹⁸

Nitril: 1. 10 g N.N'-Di-*m*-tolylthioharnstoff oder 10 g *m*-Tolylsenfö, 50 g Fe-Pulver, 100 g Paraffinöl 6 Stn. 290°. A: 90%.¹⁵

2. *m*-TolylMgBr, Ä + Chlorcyan.¹⁷

3. *m*-Toluidin, nach SANDMEYER.¹⁹

4. 10 g *m*-Jodtoluol, 11 g 95proz. A, 9 g KCN, 5,5 g NiCl₂. 6 aq, 25 ccm Wasser Rohr 20 Stn. 260—270°. A: 32%.⁷

¹ Siehe Note 16 auf S. 1096.

² Org.-Synth. I, 101 (1932).

³ Siehe Note 17 auf S. 1097.

⁴ KÉKULÉ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 7, 1007 (1874).

⁵ SCHOLL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 14 (1903).

⁶ MERZ, WEITH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 10, 751 (1877).

⁷ SLEBODZINSKI: Journ. prakt. Chem. (2), 143, 119 (1935).

⁸ HEIM: Ber. Dtsch. chem. Ges. 16, 1775 (1883).

⁹ FITTIG, RAMSAY: Liebigs Ann. 168, 246 (1873).

¹⁰ KORCZYNSKI, FANDRICH: Compt. rend. Acad. Sciences 183, 421 (1926).

¹¹ E. P. 326 149 (1930).

¹² Org.-Synth. I, 501 (1932).

¹³ GASIOROWSKI, MERZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 18, 1004 (1885).

¹⁴ WEITH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 6, 421 (1873).

¹⁵ D. R. P. 259 363/4 (1913).

¹⁶ WEITH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 7, 722 (1874).

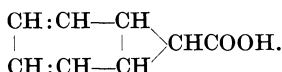
¹⁷ GRIGNARD, BELLET, COURTOT: Ann. Chim. (9), 4, 45 (1915).

¹⁸ F. P. 632 124 (1928).

¹⁹ BUCHKA, SCHACHTEBECK: Ber. Dtsch. chem. Ges. 22, 841 (1889).

5. *p*-Toluylsäure

1. 40 g Toluol, 80 g ZnCl₂, 80 g Eg 105—110° + allm. 40 g POCl₃ 1 St. 115—120° schütteln. A: 35%.¹
2. Toluol, Na, Zn(C₂H₅)₂ + CO₂.²
3. *p*-Chlortoluol, Na, Bzl, CO₂ Rohr erhitzen. A: 76%.³ Oder *p*-Bromtoluol, Na, Bzl Wb.⁴
- Aethylester*: 102 g *p*-Bromtoluol, 60 g Chlorameisensäureester, 4,5 kg 1proz. Na-Amalg. kochen. A: 10 g.⁵
- Chlorid*: 2 g Toluol, 6 g Oxalylchlorid, 10 ccm CS₂, 4 g AlCl₃ E.K. A: 65%.⁶ Oder mit COCl₂.⁷
- Amid*: 1. Toluol, Carbaminsäurechlorid, AlCl₃ i. d. K. A: sehr gut.⁸
2. Toluol, AlCl₃ + HCl, Cyansäure einl. A: gut.⁹
- Nitril*: 1. 40 g Benzolfeuchtes Knallquecksilber zu 87,5 g AlCl₃, 50 g Toluol.¹⁰ 35—45°.
2. 5 g Tri-*p*-tolylphosphat, 5 g KCN H₂-Strom 220—240°. A: gering.¹¹ Oder *p*-toluolsulfosaures K, KCN dest.¹²
3. *p*-Bromtoluol, KCN, CuCN, verd. A 20 Stn. 200°.¹³
4. 190 g kr. CuSO₄, 1 l Wasser 90—95° allm. in 210 g 96proz. KCN. + allm. 80 g *p*-Toluidin, 750 g Wasser, 155 g konz. HCl, 55 g NaNO₂ in 300 g Wasser. A: 98%.¹⁴
5. 40 g Formyl-*p*-toluidin H₂-Strom + 200 g Zinkstaub kochen, oder + konz. HCl dest. A: 6 g.¹⁵
6. *p*-Tolylsenföhl, Cu-Pulver 190°.¹⁶
7. Toluol, AlCl₃ + Chloreyan einl. Wb.¹⁷

6. *Pseudophenyllessigsäure*

- Methylester*: Diazoessigsäuremethylester, Bzl Rohr 160°.¹⁸
- Aethylester*: 1.4 ccm Diazoessigester, 20 ccm Bzl 130—135° 8 Stn. A: 15 g a. 50 g Diazoessigester.¹⁹
2. 20 g Diazoessigester, 200 g Bzl, Cu 80°. A: 4 g.²⁰

¹ FREY, HOROWITZ: Journ. prakt. Chem. (2), **43**, 116 (1891).

² SCHORIGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2726 (1908).

³ MORTON, STEVENS: Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 4028 (1931).

⁴ KEKULÉ: Liebigs Ann. **137**, 180 (1866).

⁵ WURTZ: Liebigs Ann., Suppl. **7**, 216 (1869).

⁶ LIEBERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1204 (1912).

⁷ ADOR, CRAFTS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 2176 (1877).

⁸ GATTERMANN, SCHMIDT: Liebigs Ann. **244**, 51 (1888).

⁹ GATTERMANN, ROSSOLYMO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 1195 (1890).

¹⁰ SCHOLL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 14 (1903).

¹¹ Siehe Note 8 auf S. 1098.

¹² PATERNO, SPICA: Gazz. chim. Ital. **5**, 26 (1875).

¹³ ROSENMUND, STRUCK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1752 (1919).

¹⁴ SCHERPENZEEL: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **20**, 155 (1901).

¹⁵ GASIOROWSKI, MERZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 1006 (1885).

¹⁶ Siehe Note 14 auf S. 1098.

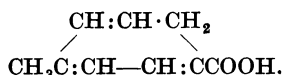
¹⁷ KARRER, REBMANN, ZELLER: Helv. chim. Acta **3**, 266 (1920).

¹⁸ CURTIUS: Hab. München 81 (1886).

¹⁹ BUCHNER, BRAUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 989 (1901).

²⁰ LOOSE: Journ. prakt. Chem. (2), **79**, 509 (1909).

7. 4-Methylcycloheptatrien-1.3.5-carbonsäure-1



Aethylester: 400 g Toluol, 50 g Diazoessigester 8 Stn. kochen.¹

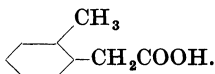
8. Hydrozimtsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

1. β -PhenaethylMgBr, $\text{Ä} + \text{CO}_2$.² A: 50%.
 2. Na-Acetessigester, Benzylchlorid 200° .³
 3. 100 g Benzylacetat, 7 g Na 20 Min. 125° . A: 3,4 g.⁴
- Nitril: β -Phenaethylchlorid, alk. KCN.⁵

9. Hydratropasäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

1. 100 ccm Aethylbenzol, 25 g Na, 50 g $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ im CO_2 -Strom Wb., dann mehrere Stunden kochen im CO_2 -Strom. A: 1 g.⁶
 2. (α -Bromaethyl)benzol, $\text{Ä} 0^\circ$, Mg. Auf -15° , CO_2 einl. A: 15%.⁷
- Nitril: α -PhenaethylMgBr, Ä , ClCN . A: 10%.⁸

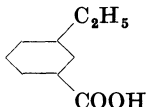
10. o-Tolylessigsäure



100 ccm o-Xylol, 12 g Na, 25 g $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ im CO_2 -Strom 80° , dann kochen. A: 2,5 g.⁹

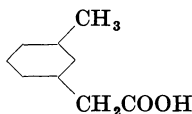
Nitril: 150 g o-Xylolbromid, Ä , 90 g KCN 4 Stn. Wb.¹⁰

11. 3-Aethylbenzoesäure



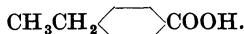
Nitril: 3-Aethylanilin in verd. H_2SO_4 diaz., + alk. $\text{Na}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_4$ Wb. A: 45%.¹⁰

12. m-Tolylessigsäure



100 ccm m-Xylol, 15 g Na, 25 g $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{CO}_2$ kochen. A: 1,2 g.⁶

13. 4-Aethylbenzoesäure



4-Brom-1-aethylbenzol, Na, CO_2 .¹¹

Amid: 15 g Aethylbenzol, 5 g AlCl_3 gelinde erwärmen, 5 g Cyansäure, HCl durchleiten.¹²

¹ BUCHNER, FELDMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 3516 (1903).

² GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 1049 (1904).

³ MERZ, WEITH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 758 (1877).

⁴ BACON: Amer. chem. Journ. **33**, 93 (1905).

⁵ E. FISCHER, SCHMITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2209 (1906).

⁶ SCHORIGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2727 (1908).

⁷ SALKIND: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 484 (1914).

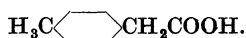
⁸ GRIGNARD, ONO: Bull. Soc. chim. France (4), **39**, 1589 (1926).

⁹ SCHORIGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1941 (1910).

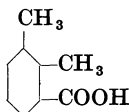
¹⁰ ATKINSON, THORPE: Journ. chem. Soc. London **91**, 1699 (1907).

¹¹ MAYER, ENGLISH: Liebigs Ann. **417**, 85 (1918).

¹² GATTERMANN, ROSSOLYMO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 1195 (1890).

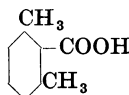
14. *p*-Tolyllessigsäure

80 g *p*-Xylol, 15 g Na, 25 g $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ kochen im CO_2 -Strom. A: 0,5 g.¹

15. *Hemellitylsäure*

Nitril: 50 g *o*-Xylol, 35 g AlCl_3 , 10 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{ aq}$, 7 g $\text{Al}(\text{OH})_3$, 30 g Knallquecksilber 45—50° 2 Stn. schütteln. A: gering.²

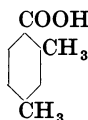
16. 2.6-Dimethylbenzoesäure



Nitril: 1. 2-Amino-*m*-Xylol nach SANDMEYER.³

2. 40 g *m*-Xylol, 24 g AlCl_3 , 5 g $\text{Al}(\text{OH})_3$, 10 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{ aq}$ + 20 g Knallquecksilber 45—50° 2 Stn. stehen. A: 5,4 g.²

17. 2.4-Dimethylbenzoesäure



1. *as.* Brom-*m*-xylol, Xylol, Na, CO_2 .⁴

2. 3 g *m*-Xylol, 6 g ZnCl_2 , 4 g Eg, 4 g POCl_3 1 St. kochen. A: 10%.⁵

3. 100 g *m*-Xylol, 160 g Acetylchlorid, 107 g FeCl_3 20 Min. Wb.⁶

4. 1.3-Dimethylbenzolsulfosaures K, Na-Formiat schmelzen.⁷

Chlorid: 1. *m*-Xylol, üb. AlCl_3 + COCl_2 einl. u. zeitw. Erw. auf 100°. ⁸

2. 2 g *m*-Xylol, 6 g Oxalylchlorid, 10 ccm CS_2 , 4 g AlCl_3 , kühlen. A: 50%.⁹

Amid: 1. 1 g *m*-Xylol, 10 g CS_2 kühlen, + 1 g AlCl_3 + 3 g Cyanursäure, HCl einl. kurz Wb. A: 0,7 g.^{10, 11}

2. *m*-Xylol, AlCl_3 , Carbaminsäurechlorid kurz Wb.¹² A: sehr gut.

Nitril: 1. 10 g 2.4-Dimethylphenylsenfö, 18 g Fe-Pulver, 60 g Paraffinöl 280°. A: 85%.¹³

2. 4-Brom-*m*-xylol, Mg (+ etwas $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$), $\ddot{\text{A}}$ + Chlorcyan.¹⁴

3. *m*-Xylol, wasserh. AlCl_3 , Knallquecksilber.²

4. 10 g Phosphorsäuretris(2.4-dimethylphenylester) + 10 g KCN dest. A: 18%.¹⁵

5. 1.3-Dimethyl-4-sulfosaures K, KCN stark erhitzen.⁷

¹ Siehe Note 9 auf S. 1100.

² SCHOLL, KACER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 327 (1903).

³ NOYES: Amer. chem. Journ. **20**, 792 (1898).

⁴ KEKULÉ: Liebigs Ann. **137**, 186 (1866).

⁵ FREY, HOROWITZ: Journ. prakt. Chem. (2), **43**, 119 (1891).

⁶ MEISSEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2419 (1899).

⁷ JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 18 (1878).

⁸ ADOR, MEIER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 1968 (1879).

⁹ LIEBERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1205 (1912).

¹⁰ Siehe Note 12 auf S. 1100.

¹¹ GATTERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1117 (1899).

¹² GATTERMANN, SCHMIDT: Liebigs Ann. **244**, 53 (1888).

¹³ D. R. P. 259364 (1913).

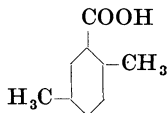
¹⁴ GRIGNARD, BELLET, COURTOT: Ann. Chim. (9), **4**, 45 (1915).

¹⁵ KREYSLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 1713 (1885).

6. 12 g 4-Amino-1.3-dimethylbenzol, 20 g HCl 1,17, 80 ccm Wasser, 7 g NaNO₂, 20 g Wasser Diaz., in K₂Cu₂(CN)₄-Lösung 90° eintragen. A: 60%.¹

7. 10 g 4-Formamino-1.3-dimethylbenzol, üb. Zinkstaub kochen, H₂-Strom. A: 1,3 g.²

18. 2.5-Dimethylbenzoesäure



p-Xylol, Eg, ZnCl₂, POCl₃.³

Aethylester: Brom-p-xylol, Chlorameisensäureester, Na-Amalg.⁴

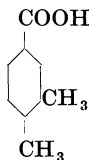
Chlorid: 2 g p-Xylol, 6 g Oxalylchlorid, 10 ccm CS₂, 4 g AlCl₃ kühlen. Rohr 48 Stn. stehen. A: fast quant.⁵

Amid: p-Xylol, CS₂, AlCl₃ + Carbaminsäurechlorid. A: gut.^{6, 7}

Nitrid: 1. 35 g p-Xylol, 24 g AlCl₃, 5 g Al(OH)₃, 7 g AlCl₃ . 6 aq + 20 g Knallquecksilber 2 Stn. 45—50°. A: 4 g.⁸

2. p-Xylidin nach SANDMEYER.⁹

19. 3.4-Dimethylbenzoesäure



1. o-Xylol, Eg, ZnCl₂, POCl₃.¹⁰

2. o-Xylolsulfosaures 4-K, Na-Formiat.¹¹

Aethylester: 4-Brom-o-xylol, Chlorameisensäureester, Na-Amalgam.¹²

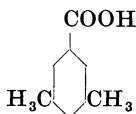
Chlorid: 2 g o-Xylol, 6 g Oxalylchlorid, 10 ccm CS₂, 4 g AlCl₃, kühlen. A: 3 g (Säure).¹³

Amid: o-Xylol, Carbaminsäurechlorid, AlCl₃. A: gut.¹⁴

Nitrid: 1. o-Xylol, wasserh. AlCl₃, Knallquecksilber.¹⁵

2. Phosphorsäuretris(-3.4-dimethylphenylester), KCN dest.¹⁶ Oder o-xylol-4-sulfosaures K, KCN dest.¹⁶

20. 3.5-Dimethylbenzoesäure



1. 42 g Na-Aethylat, 51 g Na-Acetat 205° + CO. A: gering.¹⁷

¹ BIRUKOW: Liebigs Ann. **240**, 286 (1887).

² GASIOROWSKI, MERZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 1011 (1885).

³ Siehe Note 5 auf S. 1101.

⁴ JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 2111 (1881).

⁵ Siehe Note 9 auf S. 1101.

⁶ Siehe Note 11 auf S. 1101.

⁷ Siehe Note 12 auf S. 1101.

⁸ Siehe Note 2 auf S. 1101.

⁹ SCHMID, DECKER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 938 (1906).

¹⁰ FREY, HOROWITZ: Journ. prakt. Chem. (2), **43**, 122 (1891).

¹¹ JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 23 (1888).

¹² JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 2374 (1884).

¹³ LIEBERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1204 (1912).

¹⁴ GATTERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1118 (1899).

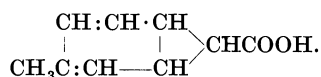
¹⁵ SCHOLL, KAČER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 328 (1903).

¹⁶ JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 23 (1878).

¹⁷ GEUTHER, FRÖLICH: Liebigs Ann. **202**, 300 (1880).

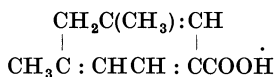
2. 34 g Na-Aethylat, 40 g Na-Acetat, 50 g Zinkstaub 240—250°. A: gering.¹
Aethyl ester: 10 g sym. Brom-m-xylol, 5,8 g Chlorameisensäureester, 50 g Ä kühlen
 + 2,5 g Na 24 Stn. stehen. A: 0,8 g.²

21. 3-Methylnorcaradien-2,4-carbonsäure-7



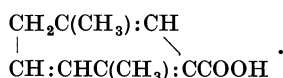
Aethyl ester: 50 g Diazoessigester, 400 g Toluol 8 Stn. kochen 118°, 12 cm Hg-
 Druck. A: 25 g.³

22. 3,5-Dimethylcycloheptatrien-1,3,5-carbonsäure-3



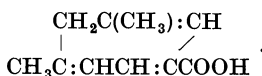
Aethyl ester: 500 g m-Xylol, 50 g Diazoessigester 4 Stn. kochen. A: 43 g.⁴

23. 1,5-Dimethylcycloheptatrien-1,3,5-carbonsäure-3



Aethyl ester: 200 g p-Xylol, 20 g Diazoessigester 4 Stn. kochen. A: 45%.⁵

24. 1,3,5-Trimethylcycloheptatrien-1,3,5-carbonsäure-3



Aethyl ester: 100 g Mesitylen, 10 g Diazoessigester 9 Stn. 135—140°. A: 40%.⁶

25. γ -Phenylbuttersäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

3,6 g Mg (akt.), 80 g Ä, etwas Phenylbrompropan kochen bis Reaktionsbeginn,
 + 30 g γ -Brompropylbenzol $\frac{1}{2}$ St. kochen, E.K., + CO_2 . A: 58%.⁷

Nitril: 1. 100 g γ -Jod(Brom)propylbenzol, 2 Mol KCN, verd. A kochen. A: fast
 quant.⁸

2. γ -PhenylpropylMgBr, Ä, Dicyan.⁹

26. β -Phenylbuttersäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$.

Crotonsäure, Bzl, AlCl_3 4 Wochen 30—40°.¹⁰

27. α -Phenylbuttersäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Nitril: 1. 30 g Benzylcyanid in 11 g NaNH_2 100 g Ä eintropfen, $\frac{1}{4}$ St. Wb.,
 + $\frac{1}{4}$ Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ $\frac{1}{4}$ St. Wb. A: 80%.¹¹

2. α -PhenylpropylMgBr, Ä, Chlorcyan. A: 8%.¹²

¹ Siehe Note 17 auf S. 1102.

² E. FISCHER, WINDAUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 1973 (1900).

³ BUCHNER, FELDMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 3513 (1903).

⁴ BUCHNER, DELBRÜCK: Liebigs Ann. **358**, 22 (1907).

⁵ BUCHNER, SCHULZE: Liebigs Ann. **377**, 272 (1910).

⁶ BUCHNER, SCHOTTENHAMMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 869 (1920).

⁷ RUPE, PROSKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1233 (1910).

⁸ RUPE: Liebigs Ann. **395**, 118 (1913).

⁹ GRIGNARD, BELLET, COURTOT: Ann. Chim. (9), **12**, 366 (1919).

¹⁰ ELJMAN: Chem. Weekbl. **5**, 655 (1908).

¹¹ BODROUX, TABOURY: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 667 (1910).

¹² GRIGNARD, ONO: Bull. Soc. chim. France (4), **39**, 1589 (1926).

28. α -Methylhydrozimtsäure $C_6H_5CH_2CH(CH_3)COOH$.*Aethylester*: Benzylmalonestersaures + essigsäures K el.¹*Benzylester*: 100 g Propionsäurebenzylester, 7 g Na 130°. A: 50 g.²29. α -Phenylisobuttersäure $C_6H_5C(CH_3)_2COOH$.1. α -Bromisobuttersäure, Bzl, $AlBr_3^3$ oder α -Bromisobuttersäureester, Bzl, $AlCl_3^4$ 2. 2-Phenylisopropyl- $K_2 + CO_2$, A: sehr gut.⁵*Nitril*: Benzylcyanid 2mal + $NaNH_2$, CH_3J^6 30. 2-Propylbenzoessäure $CH_3CH_2CH_2C_6H_4COOH$. *γ -Chlornitril*: 2-(γ -Chlorpropyl)anilin nach SANDMEYER. A: 35%.⁷31. 4-Propylbenzoessäure $CH_3CH_2CH_2C_6H_4COOH$.28 g 4-Brom-1-propylbenzol, $1\frac{1}{2}$ Mol Na, feuchtes CO_2 einl. A: 1,5 g.⁸*Nitril*: p-Propylphenylsenfö, üb. Cu-Pulver in CO_2 -Strom 220°. ⁹32. p-Cuminsäure $(CH_3)_2CHC_6H_4COOH$.1. 40 g 4-Bromisopropylbenzol, Bzl, $1\frac{1}{2}$ Mol Na, feuchtes CO_2 . A: 4,5 g.¹⁰2. p-IsopropylphenylMgBr, Ä 0°. + CO_2 . A: 40%.¹¹*Amid*: Cumol, Carbaminsäurechlorid, CS_2 , $AlCl_3$ Wb.¹²*Nitril*: K-Cuminat, A, Bromcyan stehen.¹³33. 5-Methyl-2-äthylbenzoessäure $C_2H_5C_6H_3(CH_3)COOH$.*Nitril*: p-äthyltoluolsulfosaures Na, KCN schmelzen.¹⁴34. 2.4-Dimethylphenyllessigsäure $(CH_3)_2C_6H_3CH_2COOH$.1. 2 g 2.4-Dimethylcycloheptatrien-2.5.7-carbonsäure-1, 8 g Eg Rohr 100° bis Lösung. Mehrere Tage stehen.¹⁵2. 2.4-Dimethylnorcaradien-2.4-carbonsäure-7-amid, 30proz. H_2SO_4 kochen.¹⁵35. 3.5-Dimethylphenyllessigsäure $(CH_3)_2C_6H_3CH_2COOH$.Mesitylen, Na, $Hg(C_2H_5)_2$ Wb., + CO_2 .¹⁶*Nitril*: 10 g ω -Brom(Chlor)mesitylen, A, 15 g KCN Rohr 120°. ¹⁷36. 2.5-Dimethylphenyllessigsäure $(CH_3)_2C_6H_3CH_2COOH$.2.5-Dimethylnorcaradien-2.4-carbonsäure-7-amid oder 1.5-Dimethylcycloheptatrien-1.3.5-carbonsäure-3 + 50proz. H_2SO_4 kochen.¹⁸¹ MILLER: Ztschr. Elektrochem. 4, 55 (1897).² BACON: Amer. chem. Journ. 33, 93 (1905).³ WALLACH: Akad. Göttingen, H. 2 (1899).⁴ BRANDER: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 37, 68 (1918).⁵ ZIEGLER, SCHNELL: Liebigs Ann. 487, 243 (1924).⁶ HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences 155, 1582 (1912).⁷ BRAUN, BARTSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 3388 (1912).⁸ R. MEYER: Journ. prakt. Chem. (2), 34, 102 (1886).⁹ FRANCKSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 17, 1229 (1884).¹⁰ R. MEYER: Journ. prakt. Chem. (2), 34, 100 (1886).¹¹ BERT: Bull. Soc. chim. France (4), 37, 1400 (1925).¹² GATTERMANN, SCHMIDT: Liebigs Ann. 244, 52 (1888).¹³ CAHOURS: Liebigs Ann. 108, 320 (1858).¹⁴ DUFREN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 2651 (1895).¹⁵ BUCHNER, DELBRÜCK: Liebigs Ann. 358, 22, 25, 28 (1907).¹⁶ SCHORIGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 1941 (1910).¹⁷ ROBINET: Bull. Soc. chim. France (2), 40, 316 (1883).¹⁸ BUCHNER, SCHULZE: Liebigs Ann. 377, 262 (1910).

37. 2-Aethylphenylelessigsäure $C_2H_5C_6H_4CH_2COOH$.

Nitril: 50 g o-Aethylbenzylbromid allm. in 18,8 g NaCN, 280 ccm 80proz. A Wb., + 5,5 ccm Wasser 1 St. Wb. A: 86%.¹

Analog 3-Aethylphenylelessigsäure: A: 78%.¹

38. 2.4.6-Trimethylbenzoesäure $(CH_3)_3C_6H_2COOH$.

1. 20 g Brommesitylen, 2,4 g Mg(+ CH_3J), \ddot{A} + CO_2 . A: 7,5 g.²

2. 40 g Mesitylen, 24 g $AlCl_3$, 5 g $Al(OH)_3$, 7 g $AlCl_3 \cdot 6 aq.$, 20 g Knallquecksilber 2 Stn. 45—50°. A: 5,3 g.³

3. MesitylenMgBr, \ddot{A} + Chlorcyan.⁴

Amid: Mesitylen, Carbaminsäurechlorid, CS_2 , $AlCl_3$. A: sehr gut.⁵

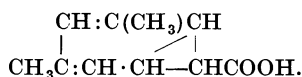
Nitril: 1. 50 g 2-Amino-1.3.5-trimethylbenzol nach SANDMEYER. A: 22 g.⁶

39. 2.4.5-Trimethylbenzoesäure $(CH_3)_3C_6H_2COOH$.

1.2.4-Trimethylbenzolsulfosaures 5-K, Na-Formiat schmelzen.⁷

Amid: Pseudocumol, Carbaminsäurechlorid, CS_2 , $AlCl_3$.⁸

Nitril: 5-Amino-1.2.4-Trimethylbenzol nach SANDMEYER. A: schlecht.⁹

40. 2.4-Dimethylnorcaradien-2.4-carbonsäure-7

Aethylester: 500 g m-Xylol, 50 g Diazoessigester 4 Stn. kochen. A: 60%.¹⁰

Analog 2.5-Dimethylnorcaradien-2.4-carbonsäure-7-ester. A: 55%.¹¹

41. δ -Phenylvaleriansäure $C_6H_5[CH_2]_4COOH$.

Nitril: δ -Jodbutylbenzol, $2\frac{1}{2}$ Mol KCN, verd. \ddot{A} 8 Stn. kochen.¹²

42. α -Phenylvaleriansäure $C_6H_5CH(CH_2CH_2CH_3)COOH$.

Nitril: 1. 20 g Benzylcyanid, 27,3 g Propyljodid, 79 g NaOH 2 Stn. kochen.¹³

2. Benzylcyanid, $NaNH_2$, \ddot{A} kochen. + Propylbromid, \ddot{A} kochen.¹⁴

43. γ -Phenylvaleriansäure $C_6H_5CH(CH_3)CH_2CH_2COOH$.

1. 60 g Bzl, 30 g γ -Methylbutyrolacton, 50 g $AlCl_3$.¹⁵

2. Allylessigsäure, viel Bzl, $AlCl_3$.¹⁵

44. α,β -Dimethylhydrozimtsäure $C_6H_5CH(CH_3)CH(CH_3)COOH$.

Tiglinsäure, Bzl, $AlCl_3$.¹⁶

45. α -Phenylisovaleriansäure $(CH_3)_2CHCH(C_6H_5)COOH$.

β,β -Dimethylacrylsäure, Bzl, $AlCl_3$.¹⁷

Nitril: Benzylcyanid, $NaNH_2$, \ddot{A} kochen. + Isopropylbromid kochen.¹⁸

¹ MAYER, ENGLISH: Liebigs Ann. 417, 71, 87 (1918).

² BAMFORD, SIMONSEN: Journ. chem. Soc. London 97, 1906 (1910).

³ SCHOLL, KAČER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 331 (1903).

⁴ GRIGNARD, BELLET, COURTOT: Ann. Chim. (9), 4, 46 (1915).

⁵ MICHAEL, OECHSLIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 329 (1909).

⁶ KÜSTER, STALLBERG: Liebigs Ann. 278, 212 (1893).

⁷ REUTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 11, 31 (1878).

⁸ GATTERMANN: Liebigs Ann. 244, 54 (1888).

⁹ HALLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 18, 93 (1895).

¹⁰ Siehe Note 15 auf S. 1104. ¹¹ BUCHNER, SCHULZE: Liebigs Ann. 377, 272 (1910).

¹² BRAUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 2847 (1910).

¹³ PICKARD, YATES: Journ. chem. Soc. London 95, 1016 (1909).

¹⁴ BODROUX, TABOURY: Bull. Soc. chim. France (4), 7, 668 (1910).

¹⁵ EIJKMAN: Chem. Weekbl. 1, 421 (1904).

¹⁶ EIJKMAN: Chem. Weekbl. 5, 655 (1908).

¹⁷ EIJKMAN: Chem. Weekbl. 5, 655 (1908).

¹⁸ BODROUX, TABOURY: Bull. Soc. chim. France (4), 7, 668 (1910).

46. α,α -Dimethylhydrozimtsäure $C_6H_5CH_2C(CH_3)_2COOH$.
Amid 2.2-Dimethylindanon-1, $NaNH_2$, Bzl kochen.¹
47. *p*-tert.-Butylbenzoesäure $(CH_3)_3CC_6H_4COOH$.
Nitril: 1. 10 g Tris-(4-tert.-butylphenyl)phosphat, 10 g KCN allm. auf 250°, dest.²
 2. 10 g N-(4-tert.-Butylphenyl)formamid, Zinkstaub $\frac{1}{2}$ St. kochen. A: 1,3 g.³
 3. 10 g 4-tert.-Butylphenylsenföhl, 40 g Cu-Pulver 200° CO_2 -Strom. A: 25%.⁴
48. Dimethyl-*p*-tolylessigsäure $CH_3C_6H_4C(CH_3)_2COOH$.
 Toluol, α -Bromisobuttersäure, $AlBr_3$.⁴
Aethylester: 20 g α -Bromisobuttersäureester auf 80 g Toluol, 40 g $AlBr_3$
 Wb. tropfen. 5 Stn. kochen oder 14 T im Sonnenlicht stehen. A: 63% (Säure).⁸
49. Mesitylessigsäure $(CH_3)_3C_6H_2CH_2COOH$.
 10 g Trimethylcycloheptatriencarbonsäureester Rohr 18 Stn. 200°. A: 4 g.⁹
50. *p*-Homocuminsäure $(CH_3)_2CHC_6H_4CH_2COOH$.
 1. CumylMgCl (mit Brom akt.), Ä + CO_2 , schütteln.¹⁰
 2. 100 g *p*-Cymol, 25 g Na, 50 g $Hg(C_2H_5)_2$ Wb. + CO_2 , A: 2,8 g.¹¹
Nitril: 1-Chlorcymol, A, üb. KCN Rohr 24 Stn. 100°. ¹²
51. *p*-Cymolcarbonsäure-2 $(CH_3)_2CHC_6H_3(CH_3)COOH$.
 8,6 g 2-Bromcymol, 1 g Mg(+ C_2H_5J), Ä + CO_2 unter Druck. A: 35%.¹³
Nitril: 1. Tricarvacrylphosphat, üb. KCN dest.¹⁰
 2. 1-Methyl-4-isopropylbenzolsulfosaures 2-K, KCN dest.¹¹
52. *p*-Cymolcarbonsäure-3 $(CH_3)_2CHC_6H_3(CH_3)COOH$.
 119 g 3-Bromcymol, 13,6 g Mg, 300 ccm Ä E.K. + 16 Stn. CO_2 unter Druck.
 A: 55%.¹¹
53. 2.4-Dimethylaethylbenzoesäure $CH_3CH_2C_6H_2(CH_3)_2COOH$.
Amid: 1 g 1.3-Dimethyl-5-aethylbenzol, 3 g Carbaminsäurechlorid, 15 ccm CS_2 ,
 4 g $AlCl_3$ 40°. A: 84%.¹²
54. Prehnitolsocarbonsäure $(CH_3)_4C_6HCOOH$.
Amid: 10 g Prehnitol, 10 g Carbaminsäurechlorid, 50 g CS_2 , 20 g $AlCl_3$ E.K.
 1 St. 20°. ¹³
55. Isodurolocarbonsäure $(CH_3)_4C_6HCOOH$.
Amid: 2 g 1.2.3.5-Tetramethylbenzol, 20 ccm CS_2 , 6 g $AlCl_3$ 40° + 4 g Cyanur-
 säure, HCl einl. A: gut.¹⁴
Nitril: 2.3.4.6-Tetramethylphenylisonitril 240°, dann dest.¹⁵

¹ HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences 150, 1474 (1910).

² KREYLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 18, 1704 (1855).

³ GASIOROWSKI, MERZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 18, 1010 (1885).

⁴ PAHL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 17, 1236 (1884).

⁵ WALLACH: Ges. Wiss. Göttingen, H. 2 (1899).

⁶ RUPE, BÜRGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 1222 (1911).

⁷ BUCHNER, SCHOTTENHAMMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 870 (1920).

⁸ BERT: Bull. Soc. chim. France (4), 37, 1578 (1925).

⁹ SCHORIGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 1942 (1910).

¹⁰ ROSSI: Liebigs Ann., Suppl. 1, 139 (1861).

¹¹ BOGERT, TUTTLE: Journ. Amer. chem. Soc. 38, 1353 (1916).

¹² GATTERMANN, FRITZ, BECK: Ber. Dtsch. chem. Ges. 32, 1126 (1899).

¹³ V. MEYER, MOLZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 30, 1279 (1897).

¹⁴ GATTERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 32, 1118 (1899).

¹⁵ HOFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 17, 1914 (1884).

56. *Durolesocarbonsäure* $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{HCOOH}$.

Chlorid: 70 g Durol, 50 g COCl_2 , 10 g AlCl_3 bei -10° . 14 T bei 0° schütteln.¹

Amid: 5 g Durol, 25 g CS_2 , 5 ccm Carbaminsäurechlorid + allm. 15 g AlCl_3 . 1 T stehen. A: gut.^{2, 3}

57. *2-Phenylcapronsäure* $\text{C}_6\text{H}_5[\text{CH}_2]_5\text{COOH}$.

Nitril: ϵ -Jodamylbenzol, 2fach. Üb. KCN, wäss. A mehrere Stunden kochen. A: 90%.⁴

58. α -Methyl- δ -phenylvaleriansäure $\text{C}_6\text{H}_5[\text{CH}_2]_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Nitril: δ -Bromamylbenzol, KCN, verd. A mehrere Tage kochen.⁵

59. *Isobutylphenylelessigsäure* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{COOH}$.

Nitril: Benzylcyanid, NaNH_2 Ä, Isobutylbromid.⁶

60. γ -Tolylvaleriansäure $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Toluol, γ -Valerolacton, AlCl_3 .⁷

61. α -Methyl- α -p-tolylbuttersäure $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$.

20 g α -Brom- α -methylbuttersäureester, Toluol, AlBr_3 5 Stn. kochen. A: 12 g.⁸

62. *4-tert.-Amylbenzoesäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

Nitril: 10 g Phosphorsäure-tris-(4-tert.-amylphenylester), 10 g KCN im N_2 -Strom $240-260^\circ$. A: 40%.⁹

63. *Isopropyltolylelessigsäure* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

β . β -Dimethylacrylsäure, Toluol, AlCl_3 .¹⁰

64. *6-tert.-Butyl-o-tolylsäure* $(\text{CH}_3)_3\text{CC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Nitril: 2-Formamino-1-methyl-3-tert.-butylbenzol, viel Zn-Staub $\frac{1}{2}$ St. erhitzen, dest. A: 30%, oder das entspr. Senföl + Cu-Pulver mehrere Stunden 180° . A: 20%.¹¹

65. *4-tert.-Butyl-o-tolylsäure* $(\text{CH}_3)_3\text{CC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Nitril: 6-Formamino-1-methyl-3-tert.-butylbenzol, viel Zinkstaub dest. A: 60%, oder das entspr. Senföl + üb. Cu-Pulver mehrere Stunden im Leuchtgasstrom 220° , dann dest.¹¹

66. *Carvacrylessigsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$.

Aethylester: Carvon, Bromessigester, Zinkspäne.¹²

67. *4-Methyl-2.6-diaethylbenzoesäure* $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Amid: 12 g 1-Methyl-3.5-diaethylbenzol, 10 ccm Carbaminsäurechlorid, 30 ccm CS_2 , 14 g AlCl_3 0° . 1 St. stehen.¹³

¹ JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 1223 (1889).

² Siehe Note 14 auf S. 1106.

³ V. MEYER, WÖHLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 2570 (1896).

⁴ BRAUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2873 (1911).

⁵ BRAUN, DEUTSCH, SCHMATTLOCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1257 (1912).

⁶ Siehe Note 18 auf S. 1105. ⁷ EIJKMAN: Chem. Weekbl. **1**, 421 (1904).

⁸ RUPE, BÜRGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1224 (1911).

⁹ KREYSLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 1709 (1885).

¹⁰ EIJKMAN: Chem. Weekbl. **5**, 655 (1908).

¹¹ EFFRONT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 2333, 2343 (1884).

¹² WALLACH: Liebigs Ann. **314**, 162 (1900).

¹³ GATTERMANN, FRITZ, BECK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1123 (1899).

68. Pentamethylbenzoesäure $(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{COOH}$.

1. 70 g Pentamethylbenzol, 50 g COCl_2 -10° . + 10 g AlCl_3 14 Tage E.K. A: sehr gut.¹

2. Brompentamethylbenzol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, 1 l Ä + 25% Üb. Mg $1\frac{1}{2}$ Stn. Wb.; + CO_2 einl. A: 82%.²

Amid: 20 g Pentamethylbenzol, 60 g CS_2 , 20 g Carbaminsäurechlorid, + allm. 24 g AlCl_3 Wb. A: 80%.¹

Nitril: Pentamethylbenzolsäureisotrinitril dest.³

69. Isoamylphenyllessigsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

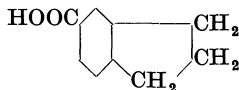
Nitril: 13 g Benzylcyanid, 23 g Isoamyljodid, 4,5 g NaOH 2 Stn. kochen.⁴

70. ζ -Phenylönanthsäure $\text{C}_6\text{H}_5[\text{CH}_2]_6\text{COOH}$.

Nitril: ζ -Jod- α -phenylhexan, 2 Mol KCN , wäss. A mehrere Stunden kochen. A: über 95%.⁵

71. β -Aethyl- α -phenylvaleriansäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}[\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{COOH}$.

Nitril: Benzylcyanid-Na, 3-Brompentan.⁶

71a. β -Hydrindencarbonsäure

Chlorid: 10 g Hydrinden, 15 g Oxalylchlorid, 150 g CS_2 E.K. + 20 g AlCl_3 12 Stn. 0° , mehrere Stunden 20° . A: über 60%.⁷

72. 2,6-Dimethyl-4-tert.-butylbenzoesäure $(\text{CH}_3)_3\text{CC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.

Nitril: 2-Amino-1,3-dimethyl-5-tert.-butylbenzol nach SANDMEYER.⁸

73. 2,4,6-Triaethylbenzoesäure $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COOH}$.

Amid: 12 g 1,3,5-Triaethylbenzol, 10 ccm Carbaminsäurechlorid, 30 ccm CS_2 0° + 14 g AlCl_3 1 St. stehen. A: 15 g.⁹

74. Sek. Hexylphenyllessigsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{COOH}$.

Nitril: 11 g Benzylcyanid, 4 g NaOH , 20 g sek. Hexyljodid 2 Stn. kochen.⁴
Analog α -Phenylpelargonsäurenitril⁴ und Octylphenyllessigsäurenitril.⁴

75. Dipropylphenyllessigsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{COOH}$.

Nitril: Benzylcyanid- Na_2 , Propylbromid, Ä.¹⁰ Analog Diisobutylphenyllessigsäurenitril. A: 65%.¹⁰

76. Propylisobutylphenyllessigsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{COOH}$.

Nitril: α -Phenylvaleriansäurenitril-Na, Isobutylbromid, Ä.¹¹

¹ JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 1219 (1889).

² CLÉMENT: Compt. rend. Acad. Sciences **198**, 665 (1934).

³ HOFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 1825 (1885).

⁴ ROSSOLYMO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 1236 (1889).

⁵ BRAUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2877 (1911). ⁶ D. R. P. 249241 (1912).

⁷ BRAUN, KIRSCHBAUM, SCHUHMAN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 1161 (1920).

⁸ BAUR-THURGAU: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 2567 (1900).

⁹ Siehe Note 13 auf S. 1107.

¹⁰ BODROUX, TABOURY: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 734 (1910).

¹¹ BODROUX, TABOURY: Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 672 (1910).

77. 4-Octylbenzoesäure $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_7\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

Nitril: 10 g 4-Formylamino-1-octylbenzol, 50 g Zinkstaub im H_2 -Strom dest.¹

78. 10-Phenylstearinsäure.

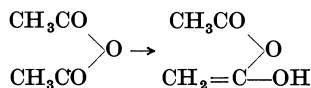
Ölsäure, Benzol, AlCl_3 .²

III. Ungesättigte Säuren.

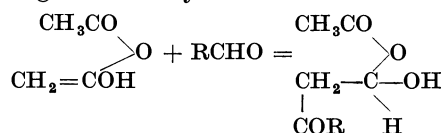
Reaktion von PERKIN.³

Phenylelefincarbonsäuren, deren Carboxyl in der ungesättigten Seitenkette steht, werden durch Einwirkung eines Salzes und des Anhydrids einer Fettsäure auf einen aromatischen Aldehyd erhalten. Dabei tritt das α -ständige C-Atom der Säure mit dem C-Atom des Aldehyds in Bindung. Zum Verständnis der PERKINschen Reaktion muß man sich vor Augen halten, daß *das Wesen der Kondensationen von Carbonylverbindungen in der Anlagerung der Ketoform der einen Komponente an die Enolform der andern Komponente besteht*.^{4, 5} Die PERKINschen Synthesen verlaufen dementsprechend folgendermaßen.⁵

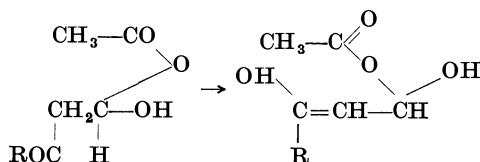
1. Phase: Enolisierung des Säureanhydrids⁶ unter dem Einfluß von Na-Acetat, Pyridin usw.:



2. Phase: Anlagerung von Aldehyd:



3. Phase: Enolisierung des Anlagerungsproduktes unter dem Einfluß von Na-Acetat usw.:



¹ BRAUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 18, 138 (1885).

² MARCUSSON: Ztschr. angew. Chem. 33, 231, 234 (1920). — NICOLET, MILT: Journ. Amer. chem. Soc. 49, 1103 (1927). — SCHMIDT: Journ. Amer. chem. Soc. 52, 1172 (1930).

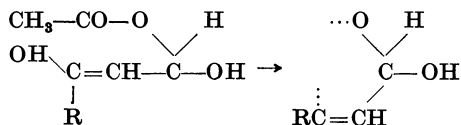
³ PERKIN: Jahresber. Chem. 1877, 789.

⁴ K. H. MEYER: Liebigs Ann. 398, 54 (1913). — SCHEIBLER, VOSS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 395 (1920). — SCHEIBLER, ZIEGNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 792 (1922). — SCHEIBLER: Ztschr. angew. Chem. 36, 6 (1923). — SCHEIBLER, SCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1191 (1925). — SCHEIBLER, FRIESE: Liebigs Ann. 445, 141 (1925). — SCHEIBLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1022 (1926); 60, 554 (1927). — SCHEIBLER, MAHBOUB: Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 558, 564 (1927).

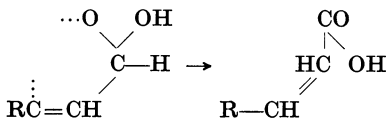
⁵ KALNIN: Helv. chim. Acta 11, 983 (1928). — MÜLLER: Liebigs Ann. 491, 252 (1931); 515, 97 (1935).

⁶ Ersatz des Acetanhydrids durch Benzoesäureanhydrid BAKUNIN: Rend. Accad. Napoli (4), 2, 20 (1932). Ersatz des Acetats durch Butyrat, Isobutytrat, Isovalerianat PERKIN: Journ. chem. Soc. London 49, 321 (1886). Ersatz des Acetanhydrids durch Acetylchlorid, EDELEANU, BUDISTHEANU: Bull. Soc. chim. France (3), 3, 192 (1890); des Propionsäureanhydrids durch Propionylchlorid, MACLEOD: Amer. chem. Journ. 44, 339 (1910). Ersatz des Anhydrids durch Essigsäure, FITTIG: Ber. Dtsch. chem. Ges. 16, 1437 (1883). — HANS MEYER, BEER: Monatsh. Chem. 34, 651 (1913). Benzaldehyd, Acetylchlorid, Triäthylamin im Rohr gibt 11,9%, Zimtsäure mit Diaethylamin 2,2%, mit Piperidin 1,8%, Pyridin 0,7%. KATON: Chem. Ztrbl. 1936 I, 2323.

4. Phase: Zerfall des enolisierten Anlagerungsproduktes unter Abspaltung von Säure:



5. Phase: Umlagerung der entstandenen Rumpfmolekel unter Wanderung von Wasserstoff:

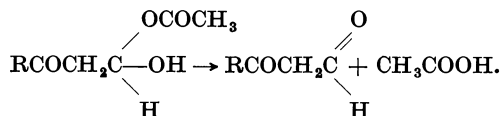


Bei der Reaktion spielt das Salz nur die Rolle eines Katalysators. Es enolisiert das Säureanhydrid und das im Prozesse entstehende Anlagerungsprodukt und bewirkt schließlich die Säureabspaltung.

Man kann das Salz durch eine *tertiäre* Base ersetzen, deren Wirkung ihrer Stärke proportional ist.¹ Die Ausbeute ist von der Menge der Base abhängig. Je stärker die Base, um so weniger derselben ist zur Erreichung der maximalen Ausbeute nötig. Bei weiterer Vergrößerung dieser Menge sinkt die Ausbeute.²

Die Ausbeute hängt auch von der Beweglichkeit des Wasserstoffs der Aldehydgruppe ab. Infolgedessen kann man die Aldehyde durch Aldehydanile ersetzen.

Die Abspaltung der Säuremolekel kann als Säure- oder Aldehydspaltung erfolgen. Die Aldehydspaltung erklärt die Entstehung von Verharzungsprodukten. Die Aldehydspaltung tritt namentlich dann ein, wenn der Katalysator zu schwach basisch ist, um die Enolisierung des Additionsproduktes zu ermöglichen:



Mit Triäthylamin beobachtet man daher viel geringere Verharzung als mit Pyridin. Freie Säure schwächt die Basizität des Katalysators und beeinträchtigt damit die Möglichkeit der Kondensation.³

Auch die Löslichkeit des Salzes in der Reaktionsmasse spielt eine große Rolle. So erhält man gute Resultate mit Bleiacetat und verhältnismäßig schlechte mit Lithiumacetat.⁴

Als Katalysatoren können auch Salze anorganischer Säuren dienen. Pottasche steht an Wirksamkeit zwischen K- und Na-Acetat. Mit Pottasche erhält man in 15 Min. fast dieselbe Ausbeute an Zimtsäure, wie mit Na-Acetat in 8 Stn.⁵

Bei höherer Temperatur (240°) bildet sich Anhydrid aus Essigsäure bzw.

¹ Über die Anwendung von Pyridin und Triäthylamin Journ. Amer. chem. Soc. 50, 3333 (1928). JOHIKAWA, KATON: Sci. rep. Tokyo Bunrika Daigaku Sect. A, 1, 51 (1934). — BACHARACH, BROGAN: Zusatz von etwas Pyridin zu Acetat und Anhydrid: A. P. 1853030 (1932).

² Unter gleichen Reaktionsbedingungen wurden folgende Ausbeuten an Zimtsäure erhalten: Mit Triäthylamin 38%, K-Acetat 28,2%, Pyridin 1,21%, Chinolin 0,44%, Piperidin, Diaethylamin 0%. Der Einfluß der Base ist also nicht nur von ihrer Basizität, sondern auch von ihrer chemischen Struktur abhängig.

³ MICHAEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 10, 1552 (1877).

⁴ HANS MEYER, BEER: Monatsh. Chem. 34, 653 (1913). Hier auch weitere ausführliche Angaben über den Verlauf der Reaktion unter verschiedenen Bedingungen.

⁵ Versuche mit 20 g Benzaldehyd, 30 g Acetanhydrid, 10 g Na-Acetat oder äquivalenten Mengen anderer Katalysatoren bei 180°.

Acetat. Daher kann man dann (unter Abdestillieren des entstandenen Wassers) auch ohne ursprünglich zugesetztes Anhydrid bzw. mit freier Säure arbeiten.

Die Reaktion (mit Benzaldehyd) gelingt *nicht* in indifferenten Lösungsmitteln.¹ α -Vinylzimtsäure^{2, 3} entsteht aus Benzaldehyd und Crotonsäureanhydrid *nur* bei Gegenwart tertiärer Basen (Triäthylamin), auch nicht mit dem sonst⁴ sehr brauchbaren *Bleioxyd* (41).

Die Darstellung von 3,5-Dioxyzimtsäure mittels der PERKINSchen Reaktion gelingt überhaupt nicht.

Die Ausbeute ist auch von der Reaktionsdauer sehr abhängig. An Zimtsäure erhält man bei 180° (beste Temperatur) nach 24 Stn. 72%; dann keine wesentliche Steigerung mehr. Großer Überschuß an Acetat, Mangel an Anhydrid ist sehr nachteilig. Überschuß an Benzaldehyd ist ohne Einfluß. Das geeignetste Verhältnis der Komponenten ist 1:1:1.

Von Substituenten wirkt Chlor in o- und m-Stellung beschleunigend, ist aber aus der p-Stellung ohne Einfluß. Noch schneller (bei 150°) reagieren Nitrobenzaldehyde.⁵

CH₃ wirkt hemmend. 2,6-Dimethylbenzaldehyd reagiert überhaupt nicht, 2,4,6-Trimethylbenzaldehyd ergab nach 50 Stn. 7—8% Ausbeute.⁶

Zimtsäure: nach allen angeführten Methoden. *2-Chlorderivat*: am besten mit *Rubidiumacetat*. *2-Nitroderivat*: o-Nitrobenzaldehyd, Acetanhydrid, Na-Acetat; *3- und 4-Nitroderivat*: analog (1).

Styrylessigsäure: Benzaldehyd, Na-Succinat, Acetanhydrid (4).

α -*Phenylcrotonsäure*: Paraldehyd, Na-Phenylacetat, Acetanhydrid (7).

α -*Methylzimtsäure*: Benzaldehyd mit Acetanhydrid oder Essigsäure, Na-Propionat oder Propionsäureanhydrid, Na-Acetat oder Propionsäureanhydrid, Na-Propionat oder mit isobornsteinsäurem Na, Acetanhydrid (8).

2-Methylzimtsäure: o-Toluylaldehyd, Acetanhydrid, Na-Acetat (9).

3-Methylzimtsäure: analog (10).

4-Methylzimtsäure: analog (11).

α -*Aethylzimtsäure*: Benzaldehyd, Buttersäureanhydrid mit Na-Butyrat oder Acetat oder mit Acetanhydrid, Na-Butyrat oder mit Butyrylchlorid (16).

4-Isopropylzimtsäure: Cuminol, Acetanhydrid, Na-Acetat (24).

2,4,5-Trimethylzimtsäure, *6-Nitroderivat*: 6-Nitro-2,4,5-Trimethylbenzaldehyd, Acetanhydrid, Na-Acetat (25).

α -*Butylzimtsäure*: Benzaldehyd, Capronsäureanhydrid, Na-Acetat oder Na-Capronat, Acetanhydrid (28).

α -*Isobutylzimtsäure*: Benzaldehyd, Acetanhydrid, isobutylelessigsaures Na (29).

α -*Methyl-4-isopropylzimtsäure*: Cuminol, Propionsäureanhydrid, Na-Acetat (30).

α -*Cuminalbuttersäure*: Cuminol, Buttersäureanhydrid, Na-Acetat (31).

α -*Benzalpalmitinsäure*: Benzaldehyd, Palmitinsäureanhydrid, Na-Palmitat (35).

Cinnamalelessigsäure: Zimtaldehyd, Acetanhydrid, Na-Acetat (39).

¹ BOULEZ: Bull. Fédérat. Ind. chim. Belg. (2), 4, 197 (1933).

² KUHN, ISHIKAWA: Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 2347 (1931).

³ Unter Verschiebung der Doppelbindung. MORTON, STEVENS: Journ. Amer. chem. Soc. 53, 4028 (1931).

⁴ KUHN, WINTERSTEIN: Helv. chim. Acta 11, 87 (1908).

⁵ Das Gemisch mit 2,4,6-Trinitrobenzaldehyd verpufft bei 80°.

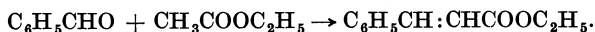
⁶ BÖCK, LOCK, SCHMIDT: Monatsh. Chem. 54, 399 (1934).

β-Cinnamalpropionsäure: Zimtaldehyd, Na-Succinat, Acetanhydrid (44).

α-Cinnamalpropionsäure: Zimtaldehyd, Na-Propionat mit Propionsäureanhydrid oder Propionylchlorid (45).

Methode von CLAISEN.¹

Dieses Verfahren besteht in der Kondensation von aromatischen Aldehyden und Fettsäureestern mittels Natrium oder Na-Aethylat in der Kälte:



Zimtsäureaethylester: Benzaldehyd, Essigester, Na (1).

α-Methylzimtsäureester: Benzaldehyd, Propionsäureester, Na (8).

2-Methylzimtsäureester: o-Tolylaldehyd, Essigester, Na (9).

4-Methylzimtsäureester: p-Tolylaldehyd, Essigester, Na (11).

α-Aethylzimtsäuremethylester: Benzaldehyd, Buttersäuremethylester, Na (16).

4-α-Dimethylzimtsäuremethylester: p-Tolylaldehyd, Propionsäuremethylester, Na (17).

2.5-Dimethylzimtsäureester: 2.5-Dimethylbenzaldehyd, Essigester, Na (18).

3.4-Dimethylzimtsäureester: 3.4-Dimethylbenzaldehyd, Essigester, Na (20).

Reaktion von KNOEVENAGEL.²

Aromatische Aldehyde und Säuren (Ester) mit reaktionsfähiger Methyleneinheit (Malonsäure, Malon- und Acetessigester usw.) werden durch NH_3 oder organische Basen kondensiert. Malonsäure spaltet im Verlauf der Reaktion CO_2 ab und liefert sofort ungesättigte einbasische Säuren.

Das Amin liefert mit dem Aldehyd ein Zwischenprodukt



indem das Hydroxyl durch den Stickstoff aktiviert wird. Die Reaktion wird durch geringe Mengen Säure katalysiert, größere Mengen Säure oder Alkali verzögern stark.

Man kann daher annehmen, daß nicht die Base (Piperidin) selbst, sondern daß ihre Salze die Kondensation bewirken (positive Ionen). Besonders geeignet ist in vielen Fällen ein äquimolekulares Gemisch von Piperidin und Eisessig mit etwas Alkohol.³

Zimtsäure: Benzaldehyd, Malonsäure mit NH_3 oder Aminen; *4-Nitroderivat*: 4-Nitrobenzaldehyd, Malonsäure mit NH_3 oder Anilin (1).

Styrylessigsäure: Phenylacetaldehyd, Malonsäure, Diaethylamin (4).

γ-Phenylcrotonsäure: Phenylacetaldehyd, Malonsäure, Pyridin (5).

2.5-Dimethylzimtsäure: 2.5-Dimethylbenzaldehyd, Malonsäure, Anilin (18).

2.4-Dimethylzimtsäure: 2.4-Dimethylbenzaldehyd, Malonsäure mit NH_3 oder Anilin (19).

3.4-Dimethylzimtsäure: 3.4-Dimethylbenzalanilin, Malonsäure (20).

¹ CLAISEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 976 (1890); **38**, 1953 (1905); **51**, 640 (1918). — Liebigs Ann. **445**, 141 (1925).

² KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 2596 (1898); **33**, 2140 (1900). — MUNDICI: Gazz. chim. Ital. **34 II**, 117 (1904). — GATTERMANN: Liebigs Ann. **347**, 370 (1906).

³ MANNICH, GANZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 3486 (1922). — DILTHEY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1609 (1929). — RADIONOW, POSTOVSKAJA: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 841 (1929). — BLANCHARD, KLEIN, DONALD: Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 2809 (1931). — FISCHER, MARSCHALL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2825 (1931). — DROBNICK: Diss. Prag (1933). — SMITH, WELCH: Journ. chem. Soc. London **1934**, 1136. — KUHN, BADSTÜBNER, GRUNDMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 98 (1936). — BERNHAUER, IRRGANG: Liebigs Ann. **525**, 45 (1936).

4-Isopropylzimtsäure: Cuminol, Malonsäure, Anilin (24).
Cinnamalessigsäure: Cinnamalanil, Malonsäure oder Zimtaldehyd, Malonsäure mit Pyridin oder Chinolin (39).

Methode von GRIGNARD.

Zimtsäure: ω -BromstyrolMg, Ä mit CO₂ (1).
 β -Phenylcrotonsäure: α -Brom- β -phenylpropylenMg, Ä, CO₂ (6).
3-Phenylcyclopentancarbonsäure-1: 3-Brom-1-phenylcyclopentanMg, Ä (26).
 γ -Methyl- γ -p-tolylisocrotonsäure, *Aethylester*: β -p-Toluypropionsäureester, CH₃MgJ, Ä (27).
Phenylpropionsäure: PhenylacetylenylMgBr, Ä, CO₂; *Aethylester*: PhenylacetylenylMgBr, Ä, Chlorkohlensäureester; *Nitril*: PhenylacetylenylMgBr, Ä, Chlorcyan oder Dicyan (37).
 γ -Phenylmethylvinylsäure: β -Benzoylpropionsäureester, CH₃MgJ, Ä (42).

Methode von REFORMATSKI.

Kondensation von α -Halogenfettsäureestern und Aldehyden oder Ketonen mit Zink oder Magnesium, evtl. Destillation.

4-Isopropylzimtsäureester: Cuminol, Bromessigester, Zink (24).
Cinnamalessigsäuremethylester: Zimtaldehyd, Bromessigsäuremethylester, Zink (39).
Hydrindyliden-1-essigester: Hydrindon-1, Bromessigester, Zink (40).
 β -Tert. Butylcinnamalessigsäuremethylester: tert. Butylstyrylketon, Bromessigsäuremethylester, Zink (49).
 β -Propylzimtsäureester: Butyrophenon, Jodessigester, Mg (23).

Durch Ringsprengung.

Styrol-o-carbonsäure, *Dichlorderivat*: 2.2.3-Trichlorhydrindon-1, Lauge (2).
2-Vinylphenylsäure, *Trichlorderivat*: Hexachlor-2-oxotetralin, KOH (14).
 α -Benzyl- α -campholensäure, *Nitril*: 3-Benzylcampheroxim mit HCl oder Acetylchlorid (50).
Aethylbenzylcampholsäure, *Amid*: 3-Aethyl-3-benzylcampher, NaNH₂ (34).

Methode von SANDMEYER.

Styrolcarbonsäure, *Nitril*: 3-Aminostyrol nach SANDMEYER (2).
ar. Tetrahydro- α -naphthoesäure, *Nitril*: ar. Tetrahydro- α -naphthylamin diazotieren, mit K₂Cu₂(CN)₄ verkochen (22).

Durch Sonnenlicht.

4-Isopropenylbenzoesäure: p-Cymol, Wasser, Sauerstoff belichten (13).

Methode von BUCHNER.

2-Phenylcyclopropancarbonsäure-1, *Aethylester*: Styrol, Diazoessigester (15).
2-Styrylcyclopropancarbonsäure-1, *Aethylester*: α -Phenyl- α - γ -butadien, Diazoessigester (46).

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

Phenyl-dihydroisolauronolsäure: Isolauronolsäure, Benzol, AlCl₃ (32).
Phenylcampholsäure: α -Campholid, Benzol, AlCl₃ (33).

Durch Ringschluß.

Dimethyltetralincarbonsäure: p-Xylylallylessigsäure, H_2SO_4 (36).

1-Methylindencarbonsäure-2: α -Benzylacetessigester, H_2SO_4 (43).

Weitere Synthesen.

Zimtsäure: Benzalchlorid(bromid), Na(K)-Acetat (1). Aus Styryl-Li und CO_2 entstehen trans. Zimtsäure und Phenylpropionsäure im Verhältnis 4:1. Die Bildung der letzteren wird nicht erklärt.¹

α -Methylzimtsäure: Benzylpropionat, Na (8).

2-Isopropenylbenzoesäure: 3.3-Dimethylphthalid, KCN (12).

2.5-Dimethylatropasäure: p-Xylo, Brenztraubensäure, H_2SO_4 (21).

Phenylpropionsäure: Phenylacetylen-Na oder ω -Bromstyrol, Na mit CO_2 ;
Aethylester: Phenylacetylen-Na, CO_2 (37).

Indencarbonsäure-2: Inden, Oxalylchlorid (38).

α -Indencarbonsäure: α -IndenylMgBr, Ä, CO_2 (37 a).

Indencarbonsäure-1: Inden-1-MgBr, Ä, CO_2 (37 b).

Indencarbonsäure-3: Inden-3-MgBr, Ä, CO_2 (38 a).

Cyclohexyldenphenyllessigsäure, Nitril: Phenylacetnitril, Cyclohexan, Na (48).

Naphthalincarbonsäuren.

Die Methoden zur Synthese von Säuren der Naphthalinreihe entsprechen vollkommen jenen, die für die Benzolreihe in Anwendung sind.

Methode von GRIGNARD.²

α -Naphthoesäure: α -NaphthylMgBr, Ä, CO_2 ; *Nitril*: α -NaphthylMgBr, Ä, ClCN; *Aethylester*: $C_{10}H_7MgBr$, Ä mit Diaethylcarbonat (51).

β -Naphthoesäure: analog (52).

1-Methylnaphthalin-4-carbonsäure: MethylnaphthylMgBr, Ä, CO_2 (56).

2-Methylnaphthalin-1-carbonsäure: analog (56).

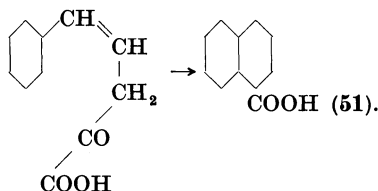
Acenaphthoesäure: 5-AcenaphthylMgBr, Ä, CO_2 ; *Nitril*: mit ClCN (63).

Schmelzen von sulfosauren Salzen mit Formiat.

α -Naphthoesäure: naphthalin-1-sulfosaures K, Na-Formiat (51).

Durch Ringschluß.

α -Naphthoesäure: Beim Erhitzen von Cinnamalhippursäure mit HCl entsteht Styrylbrenztraubensäure und daraus α -Naphthoesäure:



¹ WRIGHT: Journ. org. Chemistry 1, 457 (1936).

² 5.6.7.8-Tetrahydro-2-methylnaphthoesäure: 5.6.7.8-Tetrahydro-2-methyl-1-naphthylMgBr, Ä mit CO_2 . MAYER, SCHÄFER, ROSENBACH: Arch. Pharmaz. 267, 571 (1929).

Nitrile.

Ersatz der Sulfogruppe durch die Cyangruppe liefert in dieser Reihe gute Ausbeuten.

α-Naphthoesäurenitril: *α*-naphthalinsulfosaures Na, KCN (51).

β-Naphthoesäurenitril: *β*-naphthalinsulfosaures Na, K-Ferrocyanid (52).

Substitution des Phosphorsäurerestes durch Cyan.

α-Naphthonitril: Tri-*α*-naphthylphosphat, KCN (51).

β-Naphthonitril: Tri-*β*-naphthylphosphat, KCN (52).

Ersatz von Halogen durch die Cyangruppe.

α-Naphthonitril: *α*-Bromnaphthalin, K-Ferrocyanid glühen. Besser 1-Chlor-(Brom)naphthalin, $K_2Cu_2(CN)_4$, Wasser 200°. Oder mit Kupfereisencyanid, Pyridin (51).¹

α-Naphthylelessigsäurenitril: 1'-Brom(Chlor)-1-methylnaphthalin, NaCN (53).

β-Naphthylelessigsäurenitril: 2'-Brom-2-methylnaphthalin, KCN (54).¹

Methode von SANDMEYER.

α-Naphthonitril: diazotiertes *α*-Naphthylamin mit Kaliumkupfercyanür oder noch besser Kaliumnickelcyanür (51).

β-Naphthonitril: analog (52).

Methoden, die auf der Umlagerung von Isonitrilen beruhen.

α-Naphthonitril: Formyl-*α*-naphthylamin, Zn. N.N'-Di-*α*-naphthylthioharnstoff, Cu (51).

β-Naphthonitril: analog (52).

Weitere Methoden.

α-Naphthonitril: Naphthalin, Dicyan durch ein glühendes Rohr (51).

Acenaphthoesäurenitril: Acenaphthen, Bromcyan (63).

Amide.

Methode von GATTERMANN.

α-Naphthoesäureamid: Naphthalin, $AlCl_3$, Carbaminsäurechlorid oder mit K-Cyanat, HCl (51).

4-Aethylnaphthoesäure-1-amid: 1-Aethylnaphthalin, Carbaminsäurechlorid, $AlCl_3$ (57).

Acenaphthoesäureamid: Acenaphthen, Carbaminsäurechlorid, $AlCl_3$ oder mit Cyansäure, HCl (63).

Chloride.

α-Naphthoesäurechlorid: Naphthalin, Oxalylchlorid, $AlCl_3$ (51).

β-Naphthoesäurechlorid: analog (52).

Ester.

α-Naphthoesäureaethylester: *α*-Bromnaphthalin, Chlorkohlensäureester, Na-Amalgam (51).

Norcaradien-2.4-carbonsäure-7, Aethylester: Naphthalin, Diazoessigester (55).

¹ Oder mit KCN, CuCN, Spur Cu in 10proz. Glykol als hochsiedendem Lösungsmittel kochen. LOEVENICH, LOESER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 322 (1927).

Naphthylacrylsäuren.

Methode von PERKIN.

β -(Naphthyl-1-)acrylsäure: α -Naphthaldehyd, Na-Acetat, Acetanhydrid; 4-Bromderivat: analog (61).

β -(Naphthyl-2-)acrylsäure: analog (62).

α -Methyl- β -(naphthyl-1-)acrylsäure: α -Naphthaldehyd, Na-Propionat, Propionsäureanhydrid (68).

Methode von KNOEVENAGEL.

β -(Naphthyl-2-)acrylsäure: β -Naphthaldehyd, Malonsäure mit NH_3 oder Anilin (62).

α -Naphthylpropionsäure: α -Naphthylacetylen-K, CO_2 (88).

IV. Verbindungen mit zwei Benzolringen.

Diphenylcarbonsäuren.

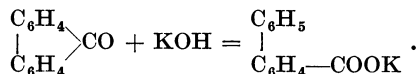
Durch Pyrokondensation.

3-Phenylbenzoesäure, Methylester: Benzoesäuremethylester am glühenden Draht (59).

4-Phenylbenzoesäure, Methylester: ebenso (60).

Durch Ringsprengung.

2-Phenylbenzoesäure: Fluoren, KOH, PbO_2 :



Amid: Fluorenon, NaNH_2 (58).

2'-Isopropylidiphenylcarbonsäure-2: Dimethylphenanthron, KOH (82).

Durch Kalischmelze.

3-Phenylbenzoesäure: Benzoesäure, KOH (59).

4-Phenylbenzoesäure: ebenso (60).

Weitere Synthesen.

2-Phenylbenzoesäure: Triphenylphosphat, Na-Salicylat dest. (58).

4-Phenylbenzoesäure, Chlorid: Diphenyl, Oxalylechlorid, AlCl_3 ; Amid: Diphenyl, Cyanursäure, AlCl_3 ; Nitril: Diphenylsulfosäure 4-K mit KCN oder Ferrocyanalkalium dest. 4-Aminodiphenyl nach SANDMEYER (60).

Diphenylmethanderivate.

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

Diphenyllessigsäure: Phenylbromessigsäure, Benzol, AlCl_3 (64).

2-Benzylbenzoesäure: Phthalid, Benzol, AlCl_3 ;¹ Nitril: o-Cyanbenzylchlorid, Benzol, AlCl_3 (65).

3-Benzylbenzoesäure: 3-Brommethylbenzoesäure, Benzol, AlCl_3 (66).

4-Benzylbenzoesäure, Chlorid: Ditan, Oxalylechlorid, AlCl_3 ; Nitril: p-Cyanbenzylchlorid, Benzol, AlCl_3 (67).

β -Phenylhydrozimtsäure: Zimtsäure oder β -Brom- β -phenylpropionsäure oder Zimtsäurechlorid, Benzol, AlCl_3 (71).

¹ Siehe auch KING: Proceed. Trans. Roy. Soc. Canada (3), 19 III, 29 (1925).

α -Phenylhydratropasäure: Atropasäure, Benzol, AlCl_3 (72).

β -Benzhydrylpropionsäure: γ -Phenylbutyrolocton, Benzol, AlCl_3 (78).

β -Diphenylisobuttersäure: α -Methylzimtsäure, Benzol, AlCl_3 (77).

γ -Diphenylvaleriansäure: α -Angelicalacton, Benzol, AlCl_3 (84).

Methode von GRIGNARD.

β -Phenylhydrozimtsäure: Zimtsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä; *Methylester*: Zimtsäuremethylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä; *Aethylester*: α - β -Dibrom- β -phenylpropionsäureester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (71).

Methode von ZINCKE.¹

Diphenyllessigsäure: Phenylbromessigsäure, Benzol, Zinkstaub (64).

Phenyl-o-tolylelessigsäure: Phenylbromessigsäure, Toluol, Zinkstaub (73).

Phenyl-p-tolylelessigsäure: ebenso (Hauptprodukt) (73).

Kondensationen mittels Schwefelsäure.

β -Phenylhydrozimtsäure: Zimtsäure, Benzol, H_2SO_4 (71).

α -Phenylhydratropasäure: Brenztraubensäure, Benzol, H_2SO_4 (72).

α - α -Bis-(3,4-dimethylphenyl)propionsäure: Brenztraubensäure, o-Xylol, H_2SO_4 (87).

β -Phenyl- β -(2,4-dimethylphenyl)propionsäure: Zimtsäure, m-Xylol, H_2SO_4 (85).

Weitere Synthesen.

Diphenyllessigsäure, Nitril: Diphenylbrommethan, $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Mandelsäurenitril, Benzol, P_2O_5 ; 2,4,2',4'-Tetranitroaethylester: 2,4-Dinitromalonester-Na, 4-Brom-1,3-dinitrobenzol oder 4-Brom-1,3-dinitrobenzol, Na-Acetessigester (64).

β -Phenylhydrozimtsäure: Benzhydrylacetat, Benzhydrol-Na. Benzilsäure, Acetanhydrid, Na-Acetate, Zinkstaub (71).

α -Phenylhydratropasäure: 1,1-Diphenyläthyl-K, CO_2 (72).

Phenyl-p-tolylelessigsäure: Mandelsäure, Toluol, SnCl_4 (73).

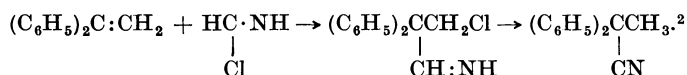
Aethyldiphenyllessigsäure, Nitril: Diphenylacetonitril, NaNH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (79).

Di-m-tolylelessigsäure, 4,6,4',6'-Tetranitroaethylester: 4,6-Dinitro-3-methylphenyllessigester, 5-Chlor-2,4-dinitrotoluol, Na-Aethylat (81).

Dimethylbenzhydrylessigsäure: Benzophenon, Na-Isobutylat oder Benzhydrol-Na, Isobuttersäurebenzhydrylester (83).

Methode von GATTERMANN.

α - α -Diphenylpropionsäure, *Nitril*: Diphenyläthylen, HCN , HCl , AlCl_3 :



Dibenzylderivate.

Methode von GRIGNARD.

α - β -Diphenylbuttersäure, *Nitril*: α -Phenylzimtsäurenitril, CH_3MgJ , Ä (80).

α -Aethyl- α - β -diphenylvaleriansäure, *Nitril*: α -Phenylzimtsäurenitril, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä³ (86).

¹ ZINCKE, SYMONS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 6, 1188 (1873). — Liebigs Ann. 171, 122 (1874). — ZINCKE, TANISCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 10, 996 (1877).

² WIELAND, DORRER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 819 (1925); 63, 404 (1930).

³ Mit überschüssigem $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$.

Mit Benzylchlorid.

α -Phenylhydrozimtsäure, Aethylester: Benzylchlorid, Chlorameisensäureester, Na-Amalgam; Nitril: Benzylchlorid, Benzylcyanid, NaOH (69).

α -Benzylhydratropasäure, Nitril: Hydratropasäurenitril, Benzylchlorid, NaOH (75).

o-Tolylbenzylelessigsäure, Nitril: *o*-Tolylacetonitril, Benzylchlorid, Na-Aethylat (76).

m-Tolylbenzylelessigsäure, Nitril: analog (76).

p-Tolylbenzylelessigsäure, Nitril: analog (76).

Weitere Synthesen.

4- β -Phenaethylbenzoesäure, Chlorid: Dibenzyl, Oxalylchlorid, AlCl₃; Nitril: 4-Aminodibenzyl nach SANDMEYER (70).

Weitere Verbindungen.

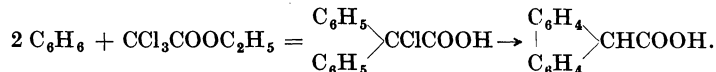
Dibenzylelessigsäure, Aethylester: Benzylchlorid, Na-Acetessigester (74).

Fluorencarbonsäuren.

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

Fluorencarbonsäure-9: Trichloressigsäureester, Benzol, AlCl₃ (90).

Wahrscheinlich bildet sich zunächst Diphenylchloressigsäure, welche dann analog umgewandelt wird, wie Triphenylchlormethan beim Übergang in 9-Phenylfluoren:



Benzilsäure oder Benzoylameisensäure, Bzl, AlCl₃; Nitril: Benzoylcyanid, Benzol, AlCl₃, HCl (90).

3-Methylfluorencarbonsäure-9: Benzoylameisensäure, Toluol, AlCl₃ (97).

Methode von GRIGNARD.

Fluorencarbonsäure-9: Fluorenyl-9-MgBr, Ä, CO₂ (90).

Methode von SANDMEYER.

Fluorencarbonsäure-2, Nitril: 2-Aminofluoren nach SANDMEYER (89).

Weitere Synthesen.

Fluorencarbonsäure-2: 2-Bromfluoren, Chlorameisensäureester, Na-Amalgam (89).

Fluorencarbonsäure-9: Fluoren-Na, CO₂; Chlorid: Fluoren, Oxalylchlorid; 9-Chlorchlorid: Diphenylendiazomethan, COCl₂ (90).

α - α -Diphenylenpropionsäure, Aethylester: Diphenylenessigester-K, CH₃J (96).

α - α -Diphenylenbuttersäure, Aethylester: analog (104).

γ - γ -Diphenylenbuttersäure, Aethylester: Fluorenyl-9-glyoxylsäureester, β -Jodpropionsäureester, Na (103).

Anthracenderivate.

9.10-Dihydroanthracencarbonsäure-9: 9.10-Dihydroanthracen-Na₂, CO₂ (95).

Anthracencarbonsäure-1, Nitril: anthracensulfosaures 1-Na, KCN dest. (110).

Anthracencarbonsäure-2, Nitril: anthracensulfosaures 2-Na, Ferrocyankalium dest. (111).

Anthracencarbonsäure-9, Chlorid: Anthracen, COCl_2 . Oder mit Oxalylchlorid (und AlCl_3);¹ *Nitril:* Anthracen, BrCN , AlCl_3 (112).

Phenanthrencarbonsäuren.

Durch *Destillation der sulfosauren Salze mit Ferrocyankalium:*

Phenanthrencarbonsäure-2, Nitril: phenanthrensulfosaures-2 K, Ferrocyankalium (113).

Phenanthrencarbonsäure-3, Nitril: analog (113).

Phenanthrencarbonsäure-9, Nitril: analog (114).

Nach der Methode von PSCHORR.

1.4-Dimethylphenanthren-10-carbonsäure: α (p-Xylol-, o-aminozimtsäure diaz. mit Amylnitrit, alk. HCl und zers. mit Cu-Pulver.²

Weitere Synthesen.

Phenanthrencarbonsäure-9: 2-Aminophenylzimtsäure diaz., mit Cu verkochen; *6-Chlorderivat:* analog; *Nitril:* 9-Bromphenanthren, $\text{K}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_4$ (114).

Naphthalinderivate.

4-Phenyltetrahydronaphthoesäure-2: α . δ -Diphenyl- γ -butylen- β -carbonsäure, Eg- H_2SO_4 (108).

2- α -Naphthylbenzoesäure: 3.4-Benzofluoren, KOH (115).

Ungesättigte Verbindungen.

Reaktion von PERKIN.

α -Phenylzimtsäure: Benzaldehyd, phenylelessigsäures Na, Acetanhydrid (91).

α -Benzylzimtsäure: hydrozimtsäures Na, Acetanhydrid, Benzaldehyd (98).

α -m-Tolylzimtsäure, 6-Nitroderivat: 6-nitro-3-methylphenylelessigsäures K, Benzaldehyd, Acetanhydrid, ZnCl_2 (99).

β . γ -Diphenylvinylelessigsäure: phenylbernsteinsaures Na, Benzaldehyd, Acetanhydrid (100).

α -o-Tolylzimtsäure, 2-Nitroderivat: o-tolylessigsäures Na, 2-Nitrobenzaldehyd, Acetanhydrid (101).

α -p-Tolylzimtsäure, 2-Nitroderivat: analog (101).

γ -Phenyl- γ -benzalbuttersäure: α -phenylglutarsäures Na, Benzaldehyd, Acetanhydrid (105).

α -(Naphthyl-1-)zimtsäure, 2-Nitroderivat: α -naphthylelessigsäures Na, 2-Nitrobenzaldehyd, Acetanhydrid (116).

α -(Naphthyl-2-)zimtsäure, 2-Nitroderivat: analog (116).

Methode von CLAISEN.

α -Phenylzimtsäure, Methylester: Phenylelessigsäuremethylester, Benzaldehyd, Na (91).

¹ Ohne AlCl_3 , A: 80%, mit AlCl_3 , A: 30%, daneben 60% *Aceanthrenchinon*.

² AKIN, STAMATOFF, BOGERT: Journ. Amer. chem. Soc. 59, 1268 (1937).

Kondensationen mittels Piperidin.

α-Phenylzimtsäure, Nitril: Benzaldehyd, Benzylcyanid, Piperidin (91).

Stilbencarbonsäure-2, 4-Nitroderivat: 5-Nitrotoluylsäureester, Benzaldehyd, Piperidin; *2',4'-Dinitroderivat*: Phthalonsäure, 2,4-Dinitrotoluol, Piperidin; *4-Nitronitril*: 5-Nitro-2-methylbenzonitril, Benzaldehyd, Piperidin (92).

Stilbencarbonsäure-3, 4-Nitroderivat: 6-Nitro-3-methylbenzonitril, Benzaldehyd, Piperidin (93).

Stilbencarbonsäure-4, 2-Nitronitril: 3-Nitro-4-methylbenzonitril mit Benzaldehyd oder Benzoylameisensäure, Piperidin (94).

Methode von GRIGNARD.

δ,δ-Diphenyl-γ-butylen-α-carbonsäure, Methylester: Glutarsäuredimethylester, C_6H_5MgBr , Ä (106).

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

γ,γ-Diphenylcrotonsäure, α,β-Dichlorderivat: Mucochlorsäure(chlorid), Benzol, $AlCl_3$ (102).¹

Weitere Synthesen.

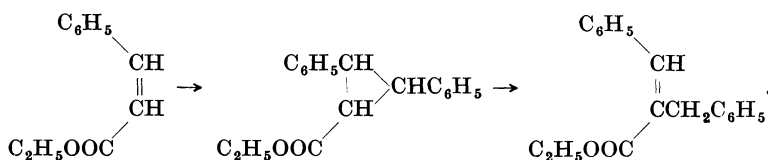
α,α-Diphenylheptylsäure: Li-Butyl, as. Diphenyläthylen, CO_2 (107).

Weitere Verbindungen.

2-(o-Carboxybenzyl)hydrinden: Bis-hydrindon-1-spiran-2,2', HJ (109).

Methode von FÖLDI.²

α-Benzylzimtsäure: 25 g Benzolsulfobenzylester, 46 g Zimtsäureester $\frac{1}{2}$ St. 130° . A: 12,5%.



Polyencarbonsäuren.

Methode von REFORMATSKI.

0,5 Mol Keton, 0,5 Mol Bromessigsäuremethylester, 0,5 Grammatome gaspeltetes Zink in 150 ccm Benzol werden vorsichtig am Rückflußkühler zum Sieden gebracht und noch 2—3 Stn. gekocht. Nach dem Erkalten wird mit Eis und der erforderlichen Menge verd. H_2SO_4 zersetzt, die Benzolschicht mit Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum destilliert.³

β-Styrylcrotonsäuremethylester: Benzalaceton, Bromessigsäuremethylester, Zink (117).

β-Styrylacrylcrotonsäuremethylester: Cinnamylidenaceton, Bromessigester, Zink (118).

13-Phenyltridecahexaensäure: 11-Phenylundecapentaenal, Malonsäure, Pyridin, Piperidin (39a).

¹ Im Sonnenlicht.

² FÖLDI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1615 (1928).

³ KUHN, HOFFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 655 (1932).

Beschreibung der Synthesen.

1. *Zimtsäure* $C_6H_5CH:CHCOOH$.

1. Benzaldehyd, 0,7 Mol *K*-Acetat, 2,1 Mol Acetanhydrid 8 Stn. 180—200°. A: 64%.¹
2. 20 g Benzaldehyd, 30 g Acetanhydrid, 10 g Na-Acetat, 8 Tr. Pyridin 8 Stn. kochen. A: 85%.²
3. Benzaldehyd, Acetylchlorid, 3 Mol Na-Acetat 24 Stn. 160°. A: fast quant.³
4. Benzaldehyd, Acetanhydrid, Na-Butyrat (Isobutyrat, Isovalerianat) 180° (160—170°) 6 Stn. A: 84%.⁴
5. Benzaldehyd, Malonsäure + NH_3 oder Amine Wb.⁵
6. Benzalchlorid (bromid), 2—3 T. Na-(K)Acetat Rohr 10—20 Stn. 180—200°. A: 82,4% + 13,9% Säure.⁹
7. ω -Bromstyrol-Mg, \ddot{A} + CO_2 .⁷
Aethylester: 460 ccm Essigester + 3—4 ccm A + 29 g Na-Pulver 0° + in 2 Stn. 106 g Benzaldehyd 0—5°, 1 St. weiterrühren. A: 74%.⁸ Oder 42,4 g Benzaldehyd, 52,8 g Essigester, 9,2 g Na. Wb. A: 82,4% + 13,9% Säure.⁹
Phenylester: Fumarsäurediphenylester langsam dest. A: gering.¹⁰
- 2-Chlorderivat: 1. o-Chlorbenzaldehyd, 2 Mol *Rb*-Acetat, 3 Mol Eg unter Abdest. des Wassers kochen. A: 88,4%.¹
2. 100 g o-Chlorbenzaldehyd, 150 g Acetanhydrid, 50 g *Rb*-Acetat 150°, dann 8 Stn. 180—190°. A: 82,3%.¹
- 2-Nitroderivat: 10 g o-Nitrobenzaldehyd, 15 g Acetanhydrid, 5 g Na-Acetat 16 Stn. 190°. A: 95%.¹¹
- 3-Nitroderivat: 50 g m-Nitrobenzaldehyd, 40 g Na-Acetat, 70 g Acetanhydrid 13 Stn. 180°. A: 77%.¹²
- 4-Nitroderivat: 1. 22 g p-Nitrobenzaldehyd, 30 g Acetanhydrid, 10 g Na-Acetat 8 Stn. 180°. A: 90%.¹³
2. 1,5 g 4-Nitrobenzaldehyd, wenig A + 1,3 g Malonsäure, wenig A, 1 Mol alk. NH_3 2 Stn. Wb. A: 90%, oder mit 0,9 g Anilin 20 Min. Wb. A: 75%.¹⁴

2. *Styrol-o-carbonsäure* $CH_2:CHC_6H_4COOH$.

Dichlorderivat: 2.2.3-Trichlorhydrindon-1 in Lauge lösen.¹⁵

3. *Styrol-n-carbonsäure* $CH_2:CHC_6H_4COOH$.

Nitril: 3-Aminostyrol nach SANDMEYER.¹⁶

4. *Styrylessigsäure* $C_6H_5CH:CHCH_2COOH$.

1. 50 g Malonsäure, 60 g Phenylacetaldehyd, 130 ccm A, 10 Tr. Diaethylamin 6 Stn. kochen. A: 60%.¹⁷
2. Benzaldehyd, Na-Succinat, Acetanhydrid 5 Stn. 125—130°. A: 20%.¹⁸

¹ HANS MEYER, BEER: Monatsh. Chem. **34**, 651 (1913).

² BACHARACH, BROGAN: Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 3333 (1928).

³ EDELEANU, BUDISTHEANU: Bull. Soc. chim. France (3), **3**, 192 (1890).

⁴ PERKIN: Journ. chem. Soc. London **49**, 321 (1886).

⁵ D. R. P. 164296 (1905). — DAKIN: Journ. biol. Chemistry **7**, 54 (1909).

⁶ D. R. P. 17467 (1880).

⁷ TIFFENEAU: Compt. rend. Acad. Sciences **135**, 1347 (1902).

⁸ Org.-Synth. I, 246 (1932). ⁹ SCHEIBLER, FRIESE: Liebigs Ann. **445**, 141 (1925).

¹⁰ ANSCHÜTZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 1948 (1885).

¹¹ TANASESCU: Bull. Soc. chim. France (4), **41**, 1075 (1927).

¹² Org.-Synth. I, 391 (1932).

¹³ ALWAY, BONNER: Amer. chem. Journ. **32**, 392 (1904).

¹⁴ KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 2612 (1898).

¹⁵ ZINCKE, FRÖLICH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 2895 (1887).

¹⁶ KOMPPA: Diss. Helsingfors 30 (1893).

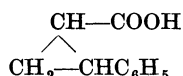
¹⁷ LINSTAD, WILLIAMS: Journ. chem. Soc. London **1926**, 2741.

¹⁸ FITTIG, JAYNE: Liebigs Ann. **216**, 98 (1882).

5. *γ-Phenylcrotonsäure* $C_6H_5CH_2CH:CHCOOH$.
25 g Phenylacetaldehyd, 25 g Malonsäure, 25 g Pyridin 4 Stn. kochen. A: 55%.¹
6. *β-Phenylcrotonsäure* $C_6H_5C(CH_3):CHCOOH$.
 α -Brom- β -phenyl- α -propylen-Mg, \ddot{A} + CO_2 .²
7. *α-Phenylcrotonsäure* $CH_3CH:C(C_6H_5)COOH$.
52 g Phenylelessigsäures Na, 25 g Paraldehyd, 100 g Acetanhydrid 60° 125°. A: gut.³
8. *α-Methylzimtsäure* $C_6H_5CH:C(CH_3)COOH$.
1. Benzaldehyd, Acetanhydrid, Na-Propionat Rohr 142 Stn. 100°. A: sehr gut.⁴
2. Benzaldehyd, Na-Acetat, Propionsäureanhydrid 30 Stn. 130—135°. A: 82%.³
3. 20 g Benzaldehyd, 30 g Propionsäureanhydrid, 10 g Na-Propionat 180°. A: sehr gut.⁵
4. Benzaldehyd, Na-Propionat, 3 Mol Eg 200°. ⁶
5. Benzaldehyd, isobornsteinsäures Na, Acetanhydrid i. d. K. mehrere Tage stehen. ⁶
6. 100 g Benzylpropionat, 7 g Na 130°. A: 50 g.⁷
Aethylester: 32 g Benzaldehyd, 30 g Propionsäureester, 6,9 g Na, \ddot{A} mehrere Stunden stehen.⁸ A: 30 g.
9. *2-Methylzimtsäure* $CH_3C_6H_4CH:CHCOOH$.
5 g o-Toluyaldehyd, 12 g Acetanhydrid, 6 g Na-Acetat 5 Stn. 145—150° Rohr.⁹
Aethylester: 10 g o-Toluyaldehyd E.K. in 2 g Na, üb. Essigester stehen, für je 1 at Na + 1 Mol Eg, sofort mit Wasser verd. A: 11 g.¹⁰
10. *3-Methylzimtsäure* $CH_3C_6H_4CH:CHCOOH$.
10 g m-Toluyaldehyd, 30 g Acetanhydrid, 10 g Na-Acetat 8 Stn. kochen.¹¹
11. *4-Methylzimtsäure* $CH_3C_6H_4CH:CHCOOH$.
2 g p-Toluyaldehyd, 1 g Na-Acetat, 3 g Acetanhydrid 24 Stn. 160—170°. ¹²
Aethylester: p-Toluyaldehyd, Essigester, Na.¹³
12. *2-Isopropenylbenzoesäure* $CH_2:C(CH)C_6H_4COOH$.
10 g 3.3-Dimethylphthalid, 10 g KCN 2 Stn. 250—260°. ¹⁴
13. *4-Isopropenylbenzoesäure* $CH_2:C(CH_3)C_6H_4COOH$.
p-Cymol, Wasser, Sauerstoff belichten.¹⁵
14. *2-Vinylphenylelessigsäure* $CH:CHC_6H_4CH_2COOH$.
α,α-2-Trichlorderivat: Hexachlor-2-oxotetralin, A + konz. KOH.¹⁶

¹ FICHTER: Journ. prakt. Chem. (2), 74, 339 (1906).² TIFFENEAU: Compt. rend. Acad. Sciences 138, 986 (1904).³ RUPE, BUSOLT: Liebigs Ann. 369, 320, 332 (1909).⁴ FITTIG, SLOCUM: Liebigs Ann. 227, 57 (1885).⁵ KOHLER: Amer. chem. Journ. 36, 532 (1914).⁶ FITTIG: Ber. Dtsch. chem. Ges. 16, 1437 (1883).⁷ CONRAD, HODGKINSON: Liebigs Ann. 193, 312 (1878).⁸ ASSER: Diss. Rostock 23 (1906). — STOERMER, VOHT: Liebigs Ann. 409, 50 (1915).⁹ KRÖBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 23, 1029 (1890).¹⁰ AUWERS: Liebigs Ann. 413, 265 (1917).¹¹ MÜLLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 20, 1213 (1887).¹² HANZLÍK, BIANCHI: Ber. Dtsch. chem. Ges. 32, 1289 (1899).¹³ GATTERMANN: Liebigs Ann. 347, 357 (1906).¹⁴ KOTHE: Liebigs Ann. 248, 64 (1889).¹⁵ CIAMICIAN, SILBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 42 (1912).¹⁶ ZINCKE, KEGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 21, 3382, 3558 (1888).

15. 2-Phenylcyclopropan-carbonsäure-1



Aethylester: Styrol, Diazoessigester Rohr 15 Stn. 100°.¹

16. α -Aethylzimtsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$.

1. 2 g Benzaldehyd, 3 g Buttersäureanhydrid + 1 g Na-Butyrat Rohr 180°.²
Oder + 1 g Na-Acetat Rohr 225 Stn. 100°. A: 3,4 g.³

2. 200 g Benzaldehyd, 200 g Acetanhydrid, 200 g Na-Butyrat 240 Stn. 100°. A: 35 g.⁴

3. Benzaldehyd, Butyrylchlorid Rohr 40 Stn. 120—125°.⁵

Methylester: 300 g Buttersäuremethylester 0° + 11,5 g Na, 53 g Benzaldehyd 12 Stn. 0—20°. A: 35 g.⁴

17. 4- α -Dimethylzimtsäure $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4:\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Methylester: p-Toluylaldehyd, Propionsäuremethylester, Na kühlen. A: gut.⁶

18. 2.5-Dimethylzimtsäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHCOOH}$.

2.5-Dimethylbenzaldehyd, Anilin 6 Stn. Wb., + Malonsäure, A 1 T stehen, A abdest., 3 Stn. Wb. A: gering.⁷

Aethylester: 2.5-Dimethylbenzaldehyd, Essigester, Na, kühlen.⁸

19. 2.4-Dimethylzimtsäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHCOOH}$.

2.4-Dimethylbenzaldehyd, alk. NH_3 , Malonsäure Wb.⁹ Oder 2,5 g 2.4-Dimethylbenzaldehyd, 1,25 g Anilin 3 Stn. Wb., + 1 g Malonsäure, A 12 Stn. stehen, A abdest., 3 Stn. Wb.⁷

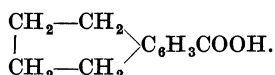
20. 3.4-Dimethylzimtsäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHCOOH}$.

3.4-Dimethylbenzalanilin, Malonsäure, A, 1 St. Wb.⁹ A: gut.

Aethylester: 3.4-Dimethylbenzaldehyd, Essigester, Na. A: 70%.⁹

21. 2.5-Dimethylatropasäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(:\text{CH}_2)\text{COOH}$.

25 g p-Xylol, 80 ccm H_2SO_4 5° + 10 g Brenztraubensäure 2 Stn. 10° rühren. A: 7 g.¹⁰

22. ar. Tetrahydro- α -naphthoesäure

Nitril: ar-Tetrahydro- α -naphthylamin diaz., mit Soda neutr., in sied. Lösung von CuSO_4 , KCN .¹¹

23. β -5-Propylzimtsäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5):\text{CHCOOH}$.

Aethylester: 50 g Butyrophenon, 200 ccm Bzl, 72 g Jodessigester, 8 g Mg.¹²

¹ BUCHNER, GERONIMUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 3783 (1903).

² PERKIN: Jahresber. Chem. **1877**, 789.

³ MICHAEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 927 (1901).

⁴ POSNER: Journ. prakt. Chem. (2), **82**, 436 (1910).

⁵ EDELEANU: Bull. Soc. chim. France (3), **5**, 171 (1891).

⁶ AUWERS: Liebigs Ann. **418**, 268 (1917).

⁷ MUNDICI: Gazz. chim. Ital. **34 II**, 117 (1904).

⁸ GATTERMANN: Liebigs Ann. **398**, 220 (1912).

⁹ GATTERMANN: Liebigs Ann. **347**, 370 (1906).

¹⁰ BISTRZYCKI, REINTKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 844 (1905).

¹¹ BAMBERGER, BORDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 628 (1889).

¹² SCHROETER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 1600 (1907).

24. 4-Isopropylzimtsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHCOOH}$.

1. 10 g Cuminol + 15 g Acetanhydrid, 5 g Na-Acetat Rohr 6 Stn. 175°, besser + 15 g Acetanhydrid, 10 g Na-Acetat 10 Stn. kochen.¹

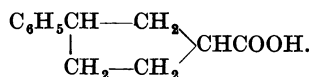
2. 2 g Cuminol, 1,8 g Malonsäure, 1,3 g Anilin Wb. A: 50%.²

Aethylester: 31 g Zn, wenig Bzl Wb. + 55 g Cuminol, 61 g Bromessigester, 200 ccm Bzl. A: 51 g.³

25. 2.4.5-Trimethylzimtsäure $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}:\text{CHCOOH}$.

6-Nitroderivat: 1 g 6-Nitro-2.4.5-trimethylbenzaldehyd, 0,6 g Na-Acetat, 2 g Acetanhydrid Rohr 6 Stn. 135°. ⁴

26. 3-Phenylcyclopentancarbonsäure-1



6,8 g 3-Brom-1-phenylcyclopentan, 25 ccm Ä, 0,72 g Mg E.K. + CO₂. A: 70%.⁵

27. γ -Methyl- γ -p-tolylisocrotonsäure $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHCH}_2\text{COOH}$.

Aethylester: β -p-Toluypropionsäureester, CH_3MgJ , Ä.⁶

28. α -Butylzimtsäure $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{C}:\text{CHC}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

6 g Benzaldehyd + Capronsäureanhydrid, Na-Acetat 140—150° Rohr 25 Stn. A: 2,9 g.⁷ Oder 5 g Benzaldehyd + Na-Capronat, Acetanhydrid Rohr 25 Stn. 140—150°. A: 2 g.⁷

29. α -Isobutylzimtsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(:\text{CHC}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

Benzaldehyd, Acetanhydrid, isobutylelessigsaures Na Rohr 100 Stn. 100°, 130 Stn. 180°. ⁷

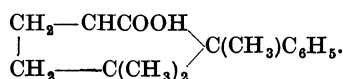
30. α -Methyl-4-isopropylzimtsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

5 g Cuminol, 15 g Propionsäureanhydrid, 5 g Na-Acetat Rohr 6 Stn. 180°. ⁸

31. α -Cuminalbuttersäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$.

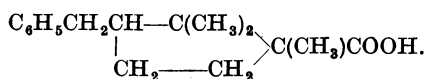
Cuminol, Buttersäureanhydrid, Na-Acetat Rohr 6 Stn. 180°. ⁸

32. Phenyl-dihydroisolaurenolsäure



Isolaurenolsäure, Bzl, AlCl_3 20°. ⁹

33. Phenylcampholsäure



α -Campholid, Bzl, AlCl_3 .¹⁰

¹ WIDMAN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 255 (1886).

² KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 2615 (1898).

³ RUZICKA, STOLL: Helv. chim. Acta **5**, 933 (1922).

⁴ GATTERMANN: Liebigs Ann. **347**, 379 (1906).

⁵ BORSCHKE, MENZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 207 (1908).

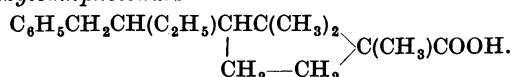
⁶ RUPE, STEINBACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 584 (1911).

⁷ MICHAEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 929 (1901).

⁸ PERKIN: Journ. chem. Soc. London **31**, 401 (1877).

⁹ ELJKMAN: Chem. Weekbl. **4**, 735 (1907).

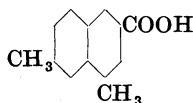
¹⁰ ELJKMAN: Chem. Weekbl. **4**, 191 (1907).

34. *Aethylbenzylcampholsäure*

Amid: 3-Aethyl-3-benzylcampher, NaNH_2 , Xylol 170° .¹

35. α -Benzalpalmitinsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C}(\text{COOH})[\text{CH}_2]_{13}\text{CH}_3$.

6 g Na-Palmitat, 4 g Benzaldehyd, 20 g Palmitinsäureanhydrid 36 Stn. $85-170^\circ$
A: 55%.²

36. *Dimethyltetralincarbonsäure*

1 g p-Xylylallylessigsäure, 2,5 g 78proz. H_2SO_4 unter 45° 5 T stehen.³

37. *Phenylpropionsäure* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{CCOOH}$.

- 30 g ω -Bromstyrol, 3 Vol $\ddot{\text{A}}$ + Na + CO_2 . A: 5 g.⁴
- Styroidibromid, alk. KOH kochen, + Na, $\ddot{\text{A}}$ + CO_2 .⁵
- Phenylacetylen-Na + CO_2 .⁶
- PhenylacetylenMgBr, $\ddot{\text{A}}$ + CO_2 .⁷

Aethylester: 1. PhenylacetylenylMgBr, $\ddot{\text{A}}$ + Kohlensäureester.⁸

2. 10 g Phenylacetylen, 2,2 g Na, 50 g $\ddot{\text{A}}$ + 10,6 g Chlorameisensäureester 20 Stn. stehen. A: 5,8 g.⁹

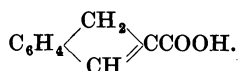
Nitril: PhenylacetylenylMgBr, $\ddot{\text{A}}$ auf Chlorcyan(Dicyan), $\ddot{\text{A}}$. Mehrere Stunden im H_2 -Strom schütteln. A: 61%.¹⁰

37 a. α -Indencarbonsäure.

α -IndenylMgBr, $\ddot{\text{A}}$, CO_2 .¹¹

37 b. *Indencarbonsäure-1.*

Inden-1-MgBr, $\ddot{\text{A}}$, CO_2 .¹²

38. *Indencarbonsäure-2*

1 g Inden, 2,5 g Oxalylchlorid Rohr 8 Stn. $140-145^\circ$. A: 15%.¹³

38 a. *Indencarbonsäure-3.*

Inden-3-MgBr, $\ddot{\text{A}}$, CO_2 .¹²

39. *Cinnamalessigsäure* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCH}:\text{CHCOOH}$.

1. 2 g Zimtaldehyd, 3 g Acetanhydrid, 1 g Na-Acetat Rohr $160-170^\circ$.¹⁴

¹ HALLER, LOUVRIER: Ann. Chim. (9), 9, 227 (1918).

² KRAFFT, ROSING: Ber. Dtsch. chem. Ges. 33, 3578 (1900).

³ DARZENS, HEINZ: Compt. rend. Acad. Sciences 184, 33 (1927).

⁴ NEF: Liebigs Ann. 308, 268 (1899).

⁵ ERLÉNMEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 16, 152 (1883).

⁶ GLASER: Liebigs Ann. 154, 140 (1870).

⁷ TIFENEAU: Compt. rend. Acad. Sciences 185, 1347 (1902).

⁸ JOZITSCH, SESTAWIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 42, 1491 (1910).

⁹ NEF: Liebigs Ann. 308, 280 (1899).

¹⁰ GRIGNARD, COURTOT: Bull. Soc. chim. France (4), 17, 230 (1915).

¹¹ GRIGNARD, COURTOT: Compt. rend. Acad. Sciences 152, 272 (1911).

¹² JACOBI: Journ. prakt. Chem. (2), 129, 55 (1931).

¹³ LIEBERMANN, ZUFFA: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 206 (1911).

¹⁴ PERKIN: Journ. chem. Soc. London 81, 403 (1877).

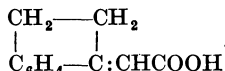
2. 2,1 g Cinnamalanilin, 1 g Malonsäure, 4 g A 2 $\frac{1}{2}$ Stn. Wb. A: 70%.¹
 3. 300 g Zimtaldehyd, 300 g Malonsäure, 250 g Pyridin 6 Stn. kochen. A: 40%.²
 Oder mit Chinolin 130°.³

Methylester: Zimtaldehyd, 10% üb. Bromessigsäuremethylester, Bzl, ber. Menge Zn Wb. Bei 20 mm (185°) dest.⁴

39a. 13-Phenyltridecahexaensäure C₆H₅(CH:CH)₆COOH.

0,5 g 11-Phenylundecapentaenal, 2,5 g Malonsäure, 15 ccm Pyridin, 2 Tr. Piperidin 1 $\frac{1}{2}$ Stn. erhitzen, 12 Stn. 0° stehen.⁵

40. Hydrindyliden-1-essigsäure



Aethylester: Hydrindon-1, Bromessigsäureester, Zn, 5 T. Bzl Wb. A: = Gew. d. Hydrindons.⁶

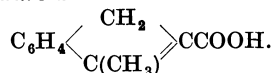
41. α -Vinylzimtsäure.

2 Mol Benzaldehyd, Crotonsäureanhydrid, 2 Mol Triäthylamin 2 $\frac{1}{2}$ Stn. 125°. A: 40%.⁷

42. γ -Phenyl- γ -methylvinylessigsäure.

33 g β -Benzoylpropionsäureester + 33,2 g CH₃J, 5,6 g Mg, 100 g Ä $\frac{3}{4}$ Stn. Wb. A: 7,3 g.⁸

43. 1-Methylindencarbonsäure-2



α -Benzylacetessigester, 8 T. H₂SO₄, einige Tropfen Wasser mehrere Stunden stehen.⁹

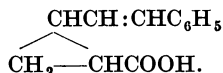
44. β -Cinnamalpropionsäure C₆H₅CH:CHCH:CHCH₂COOH.

Zimtaldehyd, bernsteinsaures Na, Acetanhydrid, kühlen. 20 Stn. Wb.¹⁰

45. α -Cinnamalpropionsäure C₆H₅CH:CHCH:C(CH₃)COOH.

1. Zimtaldehyd, Propionsäureanhydrid, Na-Propionat Rohr 160—165°. A: 84%.¹¹
 2. 42 g Zimtaldehyd, 50 g Na-Propionat 160° + 40 g Propionylchlorid. A: 58%.¹²

46. 2-Styrylcyclopropancarbonsäure-1



Aethylester: 11,4 g α -Phenyl- α - γ -butadien, 13 g Diazoessigester 30 Stn. 70—90°. A: 85%.¹³

- ¹ KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 2617 (1898).
² RIEDEL: Liebigs Ann. **361**, 99 (1908).
³ DOEBNER, STAUDINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 4322 (1903).
⁴ KOHLER, HERITAGE: Amer. chem. Journ. **48**, 485 (1912).
⁵ KUHN, WALLENFELS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1331 (1937).
⁶ BRAUN, DANZIGER, KOEHLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 57 (1917).
⁷ MORTON, STEVENS: Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 4028 (1931). — KUHN, ISHIKAWA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2347 (1931).
⁸ MAYER, STAMM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 1430 (1923).
⁹ ROSER: Liebigs Ann. **247**, 157 (1889).
¹⁰ FITTIG, BATT: Liebigs Ann. **331**, 160 (1904).
¹¹ PERKIN: Journ. chem. Soc. London **31**, 406 (1877).
¹² MACLEOD: Amer. chem. Journ. **44**, 339 (1910).
¹³ VON DER HEIDE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2104 (1904).

48. *Cyclohexylidenphenylelessigsäure* $C_6H_{10}:C(C_6H_5)COOH$.

Nitril: 12 g Phenylacetonitril + 2,3 g Na, A + 10 g Cyclohexan 15 Min. Wb.¹

49. β -*Tert. Butylcinnamalessigsäure* $C_6H_5CH:CHC[C(CH_3)_3]:CHCOOH$.

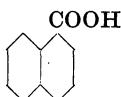
Methylester: tert. Butylstyrylketon auf Bromessigsäuremethylester, Bzl, Zink. Dest. im Vak.²

50. α -*Benzyl- α -campholensäure*



Nitril: 3-Benzylcampheroxim + konz. HCl oder Acetylchlorid Wb.³

51. α -*Naphthoesäure*



1. 1-Bromnaphthalin-Mg, Ä, Bzl $-2^\circ + 1\frac{1}{2}$ Stn. CO_2 einl. A: 70%.^{4, 5}

2. 10 g Cinnamalhippursäure Rohr + 20 g 24proz. HCl 18 Stn. 120° .⁶

3. 10 g naphthalin-1-sulfosaures K, 10 g Na-Formiat zieml. lang schmelzen.⁷

Aethylester: α -Bromnaphthalin, Chlorameisensäureester, 1proz. Na-Amalgam mehrere Stunden $105-110^\circ$.⁸ Oder 5 Mol α - $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{MgBr}$, 2,5 l Ä in 7,5 g Mol Diaethylcarbonat, 500 ccm Ä. langs. eintr., mit 30proz. H_2SO_4 zers. A: 70%.⁹

Amid: 1. Naphthalin, CS_2 , Carbaminsäurechlorid, AlCl_3 stehen. A: fast quant.¹⁰

2. Naphthalin, CS_2 , K-Cyanat, $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ einl.¹¹

Nitril: 1. Naphthalin, Dicyan durch schwach glüh. Rohr. A: gut.¹²

2. α -Bromnaphthalin üb. glüh. K-Ferrocyanid, Sand.¹²

3. 10 g Tri- α -naphthylphosphat, 10 g KCN im H_2 -Strom dest. A: 20%.¹³

4. 100 g α -Naphthalinsulfosaures Na, 50 g KCN langs. dest. A: 57%.¹⁴

5. 20 g Formyl- α -naphthylamin, Zinkstaub im H_2 -Strom $\frac{1}{2}$ St. kochen. A: 2,3 g.¹⁵

6. N.N'-Di- α -naphthylthioharnstoff, Cu-Pulver.¹⁶

7. 1-Naphthylamin diaz., $\text{K}_2\text{Ni}_2(\text{CN})_4$ -Lösung. A: 65%.¹⁷ Auch mit $\text{K}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_4$ A: gut.¹⁸

8. 1-Bromnaphthalin, $\text{Cu}_2\text{K}_2(\text{CN})_4$ Wasser, A Rohr 20 Stn. 200° .¹⁹ Oder 1-Chlor-naphthalin, $\text{Cu}_2\text{K}_2(\text{CN})_4$ 25proz. A 210° .²⁰

9. 18 g 1-Chlornaphthalin, 8 g Cu-Ferrocyanid, 60 g Pyridin 18 Stn. 270° .²¹

¹ HARDING, HAWORTH: Journ. chem. Soc. London 97, 497 (1910).

² KOHLER, HERITAGE: Amer. chem. Journ. 43, 487 (1910).

³ HALLER, LOUVRIER: Ann. Chim. (9), 9, 247 (1913).

⁴ GILMAN, ST. JOHN, ST. JOHN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 594 (1929).

⁵ Org.-Synth. 11, 80 (1931).

⁶ ERLNMEYER, MATTER: Liebigs Ann. 337, 275 (1904).

⁷ V. MEYER: Liebigs Ann. 156, 274 (1870).

⁸ EGHIS: Liebigs Ann. 154, 250 (1870).

⁹ LODER, WHITMORE: Journ. Amer. chem. Soc. 57, 2727 (1935).

¹⁰ GATTERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 32, 1117 (1899).

¹¹ D. R. P. 584142 (1933).

¹² MERZ, WEITH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 10, 748, 755 (1877).

¹³ HEIM: Ber. Dtsch. chem. Ges. 16, 1779 (1883).

¹⁴ WEST: Journ. Amer. chem. Soc. 42, 1664 (1920).

¹⁵ GASTOROWSKI, MERZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 18, 1007 (1885).

¹⁶ WEITH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 6, 967 (1873).

¹⁷ MCRAE: Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4550 (1930).

¹⁸ RICHTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 22, 2449 (1889).

¹⁹ ROSENMUND, STRUCK: Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 1755 (1919).

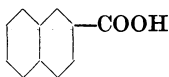
²⁰ D. R. P. 327049 (1920).

²¹ D. R. P. 293094 (1918).

10. α -NaphthylMgBr, Ä, Chlorcyan.¹

Chlorid: 10 g Naphthalin, 150 ccm CS₂, 25 g Oxalylchlorid, 15 g AlCl₃ kühlen.²

52. β -Naphthoesäure



β -NaphthylMgBr, Ä mit CO₂.³

Chlorid: 10 g Naphthalin, 150 ccm CS₂, 15 g AlCl₃ kühlen, + 25 g Oxalylchlorid.⁴

Nitril: 1. 10 g Tri- β -naphthylphosphat, 10 g KCN im CO₂-Strom 320°. A: 20%.⁵

2. 625 g β -Naphthalinsulfosaures Na, 625 g K-Ferrocyanid im Vak. dest. A: über 120 g.⁶

3. 10 g N.N'-Di- β -naphthylthioharnstoff, 15 g Eisenpulver, 10 g Paraffinöl allm. auf 280°. A: 75%.⁷

4. 20 g Formyl- β -naphthylamin, 20 g Zinkstaub, H₂-Strom 1/2 St. kochen, dest. A: 2,3 g.⁸

5. β -Naphthylamin nach SANDMEYER. A: 35%.⁹

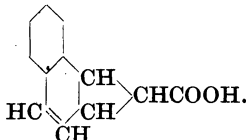
53. α -Naphthylelessigsäure C₁₀H₇CH₂COOH.

Nitril: 55 g 1'-Brom(Chlor)-1-methylnaphthalin, 100 g A heiß + 20 g NaCN, 50 g Wasser, 25 g A heiß kurz stehen. A: fast quant.^{10, 11}

54. β -Naphthylelessigsäure C₁₀H₇CH₂COOH.

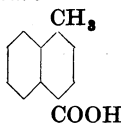
Nitril: 20 g 2'-Brom-2-methylnaphthalin, 10 g KCN, 20 ccm Wasser, 60 ccm A 3 Stn. kochen. A: 15 g.¹¹

55. 2.3-Norcaradien-2.4-carbonsäure-7



Aethylester: 20 g Diazoessigester in 8 Stn. auf 60 g Naphthalin 140—145°. A: 12 g.¹²

56. 1-Methylnaphthalin-4-carbonsäure



25 g 1-Methyl-4-bromnaphthalin, 3 g Mg, 45 ccm Ä, einige Tropfen C₂H₅J 2 Stn. Wb. 4 Stn. CO₂ einl. 0°. A: 42%.¹³

Analog 2-Methylnaphthalin-1-carbonsäure. A: 60%.¹³

¹ GRIGNARD, BELLET, COURTOT: Ann. Chim. (9), 4, 51 (1915).

² LIEBERMANN, ZSUFFA: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 208 (1911).

³ GILMAN, JOHN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 743 (1929).

⁴ LIEBERMANN, ZSUFFA: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 207 (1911).

⁵ HEIM: Ber. Dtsch. chem. Ges. 16, 1777 (1883).

⁶ DERICK: Journ. Amer. chem. Soc. 38, 407 (1916). ⁷ D. R. P. 259363 (1913).

⁸ GASIOROWSKI, MERZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 18, 1008 (1885).

⁹ RICHTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 22, 2449 (1887).

¹⁰ WISLICENUS, ELVERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 49, 2822 (1916).

¹¹ MAYER, OPPENHEIMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 49, 2139 (1916).

¹² BUCHNER, HEDIGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 3504 (1903).

¹³ MAYER, SIEGLITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 1839 (1922).

57. 4-Aethylnaphthoesäure-1 $C_{12}H_{14}O_2$.

Amid: 1-Aethylnaphthalin, Carbaminsäurechlorid, $AlCl_3$.¹

58. 2-Phenylbenzoesäure $C_{15}H_{12}O_2$.

1. Triphenylphosphat, Na-Salicylat dest. A: gut.²

2. 5 g Fluoren, 25 g KOH, 10 ccm Wasser, 15 g PbO_2 , 1½ Stn. 200°. A: 28,5%.³

Amid: Fluorenon, Toluol, $NaNH_2$, Spur Wasser 4 Stn. kochen. A: quant.⁴

59. 3-Phenylbenzoesäure $C_{15}H_{12}O_2$.

10 g Benzoesäure, 60 g KOH schmelzen.⁵

Methylester: Benzoesäuremethylester am glüh. Draht.⁶

60. 4-Phenylbenzoesäure $C_{15}H_{12}O_2$.

10 g Benzoesäure; 60 g KOH schmelzen.⁵

Methylester: Benzoesäuremethylester am glüh. Draht.⁶

Chlorid: Diphenyl, CS_2 , $AlCl_3$ + Oxalylchlorid kochen. A: 75%.⁷

Amid: 5 g Diphenyl, 3 g Cyanursäure, 8 g $AlCl_3$, 40°. ⁸

Nitril: 1. 10 g Diphenylsulfosäure 4-K, 20 g KCN (K-Ferrocyanid) CO_2 -Strom dest. A: gut.⁹

2. 13 g 4-Aminodiphenyl nach SANDMEYER 90—100°. A: 8 g.¹⁰

61. β -(Naphthyl-1-)acrylsäure $C_{10}H_7CH:CHCOOH$.

20 g α -Naphthaldehyd, 10 g Na-Acetat, 100 g Acetanhydrid im CO_2 -Strom 50 Stn. 150—180°. A: 50%.¹¹

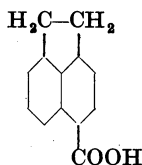
4-Bromderivat: 5 g 4-Brom-1-naphthaldehyd, 3,2 g Acetanhydrid, 1,1 g Na-Acetat 16 Stn. 160—165°. A: quant.¹²

62. β -(Naphthyl-2-)acrylsäure $C_{10}H_7CH:CHCOOH$.

1. 1 g β -Naphthaldehyd, 3 g Acetanhydrid, 1 g Na-Acetat, 3 T 180°. A: gering.¹¹

2. β -Naphthaldehyd, Malonsäure + NH_3 oder Anilin.¹³

63. Acenaphthoesäure



5-Bromacenaphthen, Mg, \ddot{A} + CO_2 .¹⁴

Chlorid: Acenaphthen, Oxalylchlorid Rohr 14 Stn. 140°. ¹⁵

Amid: Acenaphthen, CS_2 , Carbaminsäurechlorid, $AlCl_3$.¹ Oder 1 g Acenaphthen, 3 g $AlCl_3$ Wb. + 2 g Cyansäure, HCl .¹⁶

¹ GATTERMANN, HARRIS: Liebigs Ann. 244, 57 (1888).

² RICHTER: Journ. prakt. Chem. (2), 28, 305 (1883).

³ GRAEBE, KRAFT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 801 (1906).

⁴ HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences 147, 826 (1908).

⁵ BARTH, SCHREDER: Monatsh. Chem. 3, 800 (1882).

⁶ HANS MEYER, HOFMANN: Monatsh. Chem. 38, 353 (1917).

⁷ LIEBERMANN, ZUFFA: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 857 (1911).

⁸ GATTERMANN, KJELLBOM: Ber. Dtsch. chem. Ges. 32, 1120 (1899).

⁹ SCHLENK, WEICKEL: Liebigs Ann. 368, 304 (1909).

¹⁰ KAISER: Liebigs Ann. 257, 100 (1890).

¹¹ ROUSSET: Bull. Soc. chim. France (3), 17, 813 (1897).

¹² Siehe Note 13 auf S. 1128.

¹³ MONIER-WILLIAMS: Journ. chem. Soc. London 89, 277 (1906).

¹⁴ GRIGNARD, BELLET, COURTOT: Ann. Chim. (9), 4, 52 (1915).

¹⁵ Siehe Note 4 auf S. 1128.

¹⁶ GATTERMANN, ROSSOLYMO: Ber. Dtsch. chem. Ges. 23, 1198 (1890).

Nitril: 1. 31 g Acenaphthen, 150 ccm CS₂ + allm. 21 g Bromcyan kurz 60—70°, dann Wb. mehrere Stunden stehen.¹

2. 5-Bromacenaphthen, Mg, Ä + Chlorcyan.²

64. Diphenyllessigsäure (C₆H₅)₂CHCOOH.

10 g Phenylbromessigsäure, 20 g Bzl Wb. + Zinkstaub bis Aufh. d. Reakt.³
Oder + AlCl₃.⁴

Nitril: 1. 5 g Diphenylbrommethan, Hg(CN)₂ 165°. A: 1 g.⁵

2. 10 g Mandelsäurenitril, 20 g Bzl, 10 g P₂O₅ 5 Stn. Wb.⁶

2.4.2'.4'-Tetranitroäthylester: 1. 2,4-Dinitrophenyllessigester, 4-Brom-1.3-dinitrobenzol, alk. Na-Aethylat. A: fast quant.⁷

2. Üb. 4-Brom-1.3-dinitrobenzol, Na-Acetessigester.⁷

3. 2,3-Dinitrophenylmalonester-Na, 4-Brom-1.3-dinitrobenzol. A: 65%.⁷

65. 2-Benzylbenzoesäure C₆H₅CH₂C₆H₄COOH.

5 g Phthalid, 18 ccm Bzl, 10 g AlCl₃ 1/2 St. stehen. 25 Stn. 60—70°. A: 50%.⁸

Nitril: 1. 10 g Cyanbenzylchlorid, 50 ccm Bzl, 10 g AlCl₃ 12 Stn. kochen. A: quant.⁹

2. 25 g 2-Aminodiphenylmethan-HCl nach SANDMEYER 90°. A: 10 g.¹⁰

66. 3-Benzylbenzoesäure C₆H₅CH₂C₆H₄COOH.

10 g 3-Brommethylbenzoesäure, 80 g Bzl, wenig AlCl₃ Wb. A: 50%.¹¹

67. 4-Benzylbenzoesäure C₆H₅CH₂C₆H₄COOH.

Chlorid: Diphenylmethan, Oxalylchlorid, AlCl₃. A: mäßig.¹²

Nitril: 7 g p-Cyanbenzylchlorid, 50 ccm Bzl in 1 St. auf 10 g AlCl₃, CS₂. Mehrere Tage stehen, 4 Stn. 60°. ¹³

68. α-Methyl-β-(naphthyl-1-)acrylsäure C₁₀H₇CH:C(CH₃)COOH.

α-Naphthaldehyd, Propionsäureanhydrid, Na-Propionat. A: gering.¹⁴

69. α-Phenylhydrozimtsäure C₆H₅CH₂CH(C₆H₅)COOH.

Äthylester: 252 g Benzylchlorid, 108 g Chlorameisensäureester, 8 kg 1proz. Na-Amalgam im Salzbad.¹⁵

Nitril: Benzylcyanid, Benzylchlorid, NaOH mehrere Stunden Wb. A: 55%.¹⁶

70. 4-β-Phenaethylbenzoesäure C₆H₅CH₂CH₂C₆H₄COOH.

Chlorid: 10 g Dibenzyl, 25 g Oxalylchlorid, 150 ccm CS₂, 17,5 g AlCl₃ Rohr. A: 12 g.¹⁷

Nitril: 4-Aminodibenzyl nach SANDMEYER.¹⁸

¹ KARRER, REBMANN, ZELLER: Helv. chim. Acta **3**, 266 (1920).

² Siehe Note 14 auf S. 1129.

³ SYMONS, ZINCKE: Liebigs Ann. **171**, 122 (1874).

⁴ EIJKMAN: Chem. Weekbl. **5**, 655 (1908).

⁵ ANSCHÜTZ, ROMIG: Liebigs Ann. **233**, 349 (1886).

⁶ MICHAEL, JEANPRÉTRE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 1615 (1892).

⁷ RICHTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 2471 (1888).

⁸ KING: Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 563 (1927).

⁹ CASSIRER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 3021 (1892).

¹⁰ FISCHER, SCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 2788 (1894).

¹¹ SENFF: Liebigs Ann. **220**, 248 (1883).

¹² MITTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1207 (1912).

¹³ MOSES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 2627 (1900).

¹⁴ ROUSSET: Bull. Soc. chim. France (3), **17**, 813 (1897).

¹⁵ WURTZ: Liebigs Ann., Suppl. **8**, 51 (1872).

¹⁶ JANSSEN: Liebigs Ann. **250**, 129 (1889).

¹⁷ LIEBERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1209 (1912).

¹⁸ BRAUN, DEUTSCH, KOSCIELSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1516 (1913).

71. β -Phenylhydrozimtsäure $(C_6H_5)_2CHCH_2COOH$.

1. 10 g Benzhydriylacetat, 20 g Benzhydrol-Na Rohr 6 Stn. 300—310°. A: 7,5 g.¹
2. 25 g Zimtsäure, 50 g Bzl, 125 g H_2SO_4 schütteln, 2 Stn. 50°. A: 12 g.²
3. 30 g Zimtsäure (oder β -Brom- β -phenylpropionsäure), 350 g Bzl, 50 g $AlCl_3$ unter 10°. A: fast quant.^{3, 4}
4. 10 g Zimtsäurechlorid, 50 ccm Bzl, 10 g $AlCl_3$ Wb, 12 Stn. stehen. A: 5,1 g.⁵
5. Benzilsäure, Acetanhydrid, Na-Acetat, Zinkstaub 1 St. kochen.⁶
6. Zimtsäure, 8 Mol C_6H_5MgBr , Ä.⁷

Methylester: Etwas üb. 1 Mol Zimtsäuremethylester, viel Ä tropfen auf 2 Mol C_6H_5MgBr , Ä, 2 Stn. —10°, 1 St. 20°.⁸

Aethylester: α - β -Dibrom- β -phenylpropionsäureester, C_6H_5MgBr , Ä 5 Stn. —15° stehen.⁹

72. α -Phenylhydratropasäure $(C_6H_5)_2C(CH_3)COOH$.

1. 1 Vol Brenztraubensäure, 10 Vol H_2SO_4 , Bzl —10° schütteln, dann 0—10° stehen.¹⁰
2. Atropasäure, Bzl, $AlCl_3$.¹¹
3. 1.1-Diphenylaethyl-K, Ä + CO_2 . A: 90%.¹²

73. Phenyl-*p*-tolylelessigsäure $CH_3C_6H_4CH(C_6H_5)COOH$.

1. Phenylbromessigsäure, Toluol, Zinkstaub.¹³ Daneben *Phenyl-*o*-tolylelessigsäure*.
2. 50 g Mandelsäure, 250 ccm Toluol kochen, + allm. 130 g $SnCl_4$. 2 $\frac{1}{2}$ Stn. kochen. A: 32 g.¹⁴

74. Dibenzylelessigsäure $(C_6H_5CH_2)CHCOOH$.

Aethylester: Na-Acetessigester, Benzylchlorid 200°.¹⁵

75. α -Benzylhydratropasäure $C_6H_5CH_2C(CH_3)(C_6H_5)COOH$.

Nitril: Hydratropasäurenitril, Benzylchlorid, $NaOH$.¹⁶

76. *o*-Tolylbenzylelessigsäure $CH_3C_6H_4CH(CH_2C_6H_5)COOH$.

Nitril: *o*-Tolylacetonitril, alk. Na-Aethylat Wb. + allm. 1 $\frac{1}{2}$ Mol Benzylchlorid. 1 St. stehen.¹⁷

Analog *m*- und *p*-Tolylbenzylelessigsäure.¹⁷

77. β - β -Diphenylisobuttersäure $(C_6H_5)_2CHCH(CH_3)COOH$.

α -Methylzimtsäure, Bzl, $AlCl_3$.¹⁸

¹ BACON: Amer. chem. Journ. **33**, 86 (1905).

² LIEBERMANN, HARTMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 960, 2124 (1892).

³ WISLICENUS, EBLE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 253 (1917).

⁴ CZENSNY: Diss. Halle 19 (1912).

⁵ MCKENZIE, BARROW: Journ. chem. Soc. London **119**, 72 (1921).

⁶ HERZIG, SCHLEIFFER: Liebigs Ann. **422**, 327 (1921).

⁷ PETERS, GRIFFITH, BRIGGS, FRENCH: Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 454 (1925).

⁸ KOHLER, HERITAGE: Amer. chem. Journ. **33**, 25 (1905).

⁹ KOHLER, JOHNSTIN: Amer. chem. Journ. **33**, 43 (1905).

¹⁰ BÖTTINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 1595 (1881).

¹¹ ELJKMAN: Chem. Weekbl. **5**, 655 (1908).

¹² ZIEGLER, SCHNELL: Liebigs Ann. **437**, 243 (1924).

¹³ ZINCKE, TANISCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 996 (1877).

¹⁴ MCKENZIE, WIDDOWS: Journ. chem. Soc. London **107**, 708 (1915).

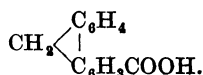
¹⁵ FITTIG, CHRIST: Liebigs Ann. **268**, 124 (1892).

¹⁶ V. MEYER, JANSSEN: Liebigs Ann. **250**, 137 (1889).

¹⁷ PÄPCKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 1332 (1888).

¹⁸ ELJKMAN: Chem. Weekbl. **5**, 655 (1908).

78. *β-Benzhydrylpropionsäure* $(C_6H_5)_2CHCH_2CH_2COOH$.
30 g *γ*-Phenylbutyrolacton (oder *β*-Benzalpropionsäure), 60 g Bzl, 50 g $AlCl_3$.¹
79. *Aethylidiphenyllessigsäure* $C_2H_5C(C_6H_5)_2COOH$.
Nitril: 4 Mol $NaNH_2$ allm. auf Diphenylacetonitril, 4 Mol C_2H_5J , A kochen.²
80. *α,β-Diphenylbuttersäure* $CH_3CH(C_6H_5)CH(C_6H_5)COOH$.
Nitril: *α*-Phenylzimtsäurenitril allm. in koch. CH_3MgJ , Ä.³
81. *Di-m-tolylelessigsäure* $(CH_3C_6H_4)_2CHCOOH$.
4.6.4'.6'-Tetranitroäthylester: 2,5 g 4.6-Dinitro-3-methylphenylelessigester, 50 ccm A, 2,2 g 5-Chlor-2.4-dinitrotoluol, in 0,23 g Na, A mehrere Tage 20°. ⁴
82. *2'-Isopropylidiphenylcarbonsäure-2* $(CH_3)_2CHC_6H_4C_6H_4COOH$.
1,3 g Dimethylphenanthron, 5 g KOH $\frac{1}{2}$ St. 220—240°. A: sehr gut.⁵
83. *Dimethylbenzhydrylessigsäure* $(C_6H_5)_2CHC(CH_3)_2COOH$.
1. 28,4 g Benzophenon, 15 g Na-Isobutylat 5 Stn. 190—220°. A: 1,75 ccm.⁶
2. 15 g Benzhydrol-Na, 15 g Isobuttersäurebenzhydrylester $2\frac{1}{2}$ Stn. Rohr 270—275°. A: 2,7 g.⁷
84. *γ,γ-Diphenylvaleriansäure* $CH_3C(C_6H_5)_2CH_2CH_2COOH$.
10 g *α*-Angelicalacton, üb. Bzl, 15 g $AlCl_3$ mehrere Wochen stehen.⁸
85. *β-Phenyl-β-(2.4-dimethylphenyl)propionsäure* $(CH_3)_2C_6H_3CH(C_6H_5)CH_2COOH$.
5 g Zimtsäure, 100 g m-Xylol + allm. 5 g H_2SO_4 4 Stn. Wb.⁹
86. *α-Aethyl-α,β-diphenylvaleriansäure* $C_6H_5CH(C_2H_5)C(C_2H_5)(C_6H_5)COOH$.
Nitril: *α*-Phenylzimtsäurenitril, C_2H_5MgBr , Ä + etwas üb. C_2H_5J mehrere Stunden kochen. A: 98%.¹⁰
87. *α,α-Bis-(3.4-dimethylphenyl)propionsäure* $[(CH_3)_2C_6H_3]_2C(CH_3)COOH$.
10 g Brenztraubensäure, 26 g o-Xylol in 80 ccm 90proz. H_2SO_4 —10° einrühren, $\frac{1}{2}$ Stn. rühren.¹¹
88. *α-Naphthylpropionsäure* $C_{10}H_7C:CCOOH$.
α-Naphthylacetylen-K, Ä + CO_2 unter geringem Überdruck.¹²
89. *Fluorencarbonsäure-2*



2-Bromfluoren, Chlorameisensäureester, Na-Amalgam.¹³

¹ EIJKMAN: Chem. Weekbl. 1, 421 (1904).

² RAMART-LUCAS: Ann. Chim. (8), 80, 417 (1913).

³ RAMART-LUCAS: Compt. rend. Acad. Sciences 155, 40 (1912).

⁴ BORSCHKE, FIEDLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 2126 (1913).

⁵ MEERWEIN: Liebigs Ann. 396, 249 (1913).

⁶ NEF: Liebigs Ann. 318, 183 (1901).

⁷ BACON: Amer. chem. Journ. 33, 89 (1905).

⁸ EIJKMAN, Chem. Weekbl. 4, 733 (1907).

⁹ KARSTEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 26, 1581 (1893).

¹⁰ KOHLER: Amer. chem. Journ. 35, 393 (1906).

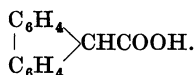
¹¹ BISTRZYCKI, REINTKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 843 (1905).

¹² LEROY: Bull. Soc. chim. France (3), 7, 645 (1892).

¹³ BECKER, SCHRÖDER: Journ. prakt. Chem. (2), 127, 248 (1930).

Nitril:

Diazoniumchlorid-Lösung aus 10 g 2-Aminofluoren in sied. Lösung von 22 g CuSO_4 , 24 g KCN .¹

90. *Fluorencarbonsäure-9*

1. 10 g Trichloressigsäureester, 100 g Bzl, 30 g AlCl_3 12 Stn. stehen, Wb. bis Ende der HCl -Entw.²

2. Fluoren-Na, CO_2 .³

3. Fluorenyl-9-MgBr, $\text{Ä} + \text{CO}_2$ 100°. A: gut.

4. 20 g Benzilsäure (oder Benzoylameisensäure), 350 ccm Bzl Wb. + allm. 40 g AlCl_3 . 3 Stn. Wb. A: fast quant.⁵

Nitril: Benzoylcyanid, Bzl, AlCl_3 20° HCl einl. A: 10%.⁶

Chlorid: Fluoren, Oxalylechlorid, Rohr 160—170°. ⁷

9-Chlorchlorid: 3 g Diphenyldiazomethan, 2 g COCl_2 , 10 ccm Petroläther Rohr 3 T stehen. A: 3,5 g.⁸

91. *α -Phenylzimtsäure* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

16 g Benzaldehyd, 26 g phenylessigsäures Na, 60 g Acetanhydrid CO_2 -Strom 6 Stn. 190—200°. A: 95%.⁹

Methylester: 114 g Phenylessigsäuremethylester, 30 g Benzaldehyd, 7 g Na 12 Stn. stehen.¹⁰

Nitril: 5 g Benzaldehyd, 6 g Benzylcyanid, 25 Tr. Piperidin 6 Stn. Wb., 1 St. 120°. A: 90%.¹¹

92. *Stilbencarbonsäure-2* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

4-Nitroderivat: 3 g 5-Nitrotoluylsäuremethylester, 1,7 g Benzaldehyd, 20 Tr. Piperidin 4 Stn. 200°. ¹²

2,4-Dinitroderivat: 2 g Phthalonsäure, 2 g 2,4-Dinitrotoluol, 20 Tr. Piperidin 4 Stn. 150°. A: 0,7 g.¹²

4-Nitronitril: 3 g 5-Nitro-2-methylbenzonitril, 2 g Benzaldehyd, 5 Tr. Piperidin 1 St. 125—140°. A: 75%.¹³

93. *Stilbencarbonsäure-3* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

4-Nitronitril: 3 g 6-Nitro-3-methylbenzonitril, 2,5 g Benzaldehyd, einige Tropfen Piperidin 150°, dann 140°. A: 2,8 g.¹⁴

94. *Stilbencarbonsäure-4* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

2-Nitronitril: 1. 2 g 3-Nitro-4-methylbenzonitril, 1,5 g Benzaldehyd, 3 Tr. Piperidin 1 St. 140—160°. A: 75%.¹³

¹ FORTNER: Monatsh. Chem. 25, 447 (1904).

² DELACRE: Bull. Soc. chim. France (3), 27, 875 (1902).

³ WEISSGERBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 2771 (1913).

⁴ GRIGNARD, COURTOT: Compt. rend. Acad. Sciences 152, 1493 (1911).

⁵ VORLÄNDER, PRITZSCHE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 1794 (1913).

⁶ VORLÄNDER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 2468 (1911).

⁷ LIEBERMANN, ZUFFA: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 206 (1911).

⁸ STAUDINGER, GAULE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 49, 1959 (1916).

⁹ BAKUNIN: Gazz. chim. Ital. 31 II, 77 (1901).

¹⁰ POSNER: Journ. prakt. Chem. (2), 82, 437 (1910).

¹¹ BRAND, LÖHR: Journ. prakt. Chem. (2), 109, 365 (1925).

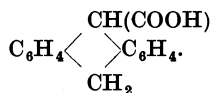
¹² PFEIFFER, MATTON: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 1116 (1911).

¹³ ULLMANN, GSCHWIND: Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 2294 (1908).

¹⁴ PFEIFFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 51, 560 (1918).

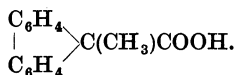
2. 0,6 g 3-Nitro-4-methylbenzonitril, 0,7 g Benzoylameisensäure, einige Tropfen Piperidin 1 St. 120—140°. A: 0,8 g.¹

95. 9.10-Dihydroanthracencarbonsäure-9



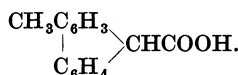
9.10-Dihydroanthracen-Na₂ + CO₂ bis zum Verschwinden der blauen Farbe.²

96. α - α -Diphenylpropionsäure



Aethylester: Diphenylenessigester-K, A, Ä, CH₃J. A: fast quant.³

97. 3-Methylfluorencarbonsäure-9



3 g Benzoylameisensäure, 30 ccm Toluol, 15 g AlCl₃ 70—80°. A: 2 g.⁴

98. α -Benzylzimtsäure C₆H₅CH:C(CH₂C₆H₅)COOH.

1. Benzaldehyd, hydrozimtsaures Na, Acetanhydrid 6 Stn. 160°.⁵

2. 58 g hydrozimtsaures Na, 60 g Benzaldehyd, 70 g Acetanhydrid 70 Stn. CO₂-Strom 120°.⁶

99. α -*m*-Tolylzimtsäure C₆H₅CH:C(C₆H₄CH₃)COOH.

6-Nitroderivat: 4,6 g 6-nitro-3-methylphenylessigsäures K, 2,1 g Benzaldehyd, 0,5 g ZnCl₂, 20 ccm Acetanhydrid. A: 20%.⁷

100. β - γ -Diphenylvinylessigsäure C₆H₅CH:C(C₆H₅)CH₂COOH.

21,8 g phenylbernsteinsäures Na, 10,6 g Benzaldehyd, 10,2 g Acetanhydrid 15 Stn. 125—130°.⁸

101. α -*o*-Tolylzimtsäure C₆H₅CH:C(C₆H₄CH₃)COOH.

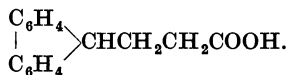
2-Nitroderivat: 5 g *o*-tolylessigsäures Na, 4,5 g 2-Nitrobenzaldehyd, 30 g Acetanhydrid 24 Stn. 100°. A: 80%.⁹

Analog 2-Nitro- α -*p*-tolylzimtsäure. A: 55%.⁹

102. γ - γ -Diphenylcrotonsäure (C₆H₅)₂CHCH:CHCOOH.

α - β -Dichlorderivat: 5 g Mucocochlorsäure(chlorid), 10 g CS₂, 20 g Bzl + 15 g AlCl₃ im Sonnenlicht.¹⁰

103. γ - γ -Diphenylbuttersäure



¹ Siehe Note 12 auf S. 1133.

² SCHLENK, APPENROHT, MICHAEL, THAL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 480 (1914).

³ WISLICENUS, MOCKER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 2779 (1913).

⁴ VORLÄNDER, PRITZSCHE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 1795 (1913).

⁵ OGLIALORO: Gazz. chim. Ital. 20, 163 (1890).

⁶ RUPE: Liebigs Ann. 395, 106 (1913).

⁷ MAYER, BOLLE: Liebigs Ann. 403, 193 (1914).

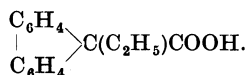
⁸ FICHTER, LATZKO: Journ. prakt. Chem. (2), 74, 330 (1906).

⁹ PSCHORR: Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 3110 (1906).

¹⁰ DUNLAP: Amer. chem. Journ. 19, 642 (1897).

Aethylester: 13,3 g Fluorenyl-9-glyoxylsäureester, 11,4 g β -Jodpropionsäureester + 1,15 g Na, A 3 Stn. Wb.¹

104. α,α -Diphenylbuttersäure



Aethylester: Diphenylenessigester-K, Ä, A + C₂H₅J^{1/4} St. A: sehr gut.²

105. γ -Phenyl- γ -benzalbuttersäure C₆H₅CH : C(C₆H₅)CH₂CH₂COOH.

α -Phenylglutarsäures Na, Benzaldehyd, Acetanhydrid 50 Stn. 155°.³

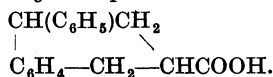
106. δ,δ -Diphenyl- γ -butylen- α -carbonsäure (C₆H₅)₂C : CHCH₂CH₂COOH.

Methylester: Glutarsäuredimethylester, groß. Üb. C₆H₅MgBr, Ä.⁴

107. α,α -Diphenylheptylsäure.

Li-Butyl, as. Diphenylaethylen, mehrere Tage stehen, CO₂ einl.⁵

108. 4-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthoesäure-2



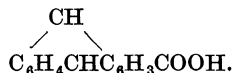
3 g α,δ -Diphenyl- γ -butylen- β -carbonsäure, 10 g Eg, 3 g H₂SO₄ 7 Stn. kochen. A: mäßig.⁶

109. 2-(*o*-Carboxybenzyl)hydrinden



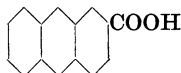
6 g Bis-hydrindon-1-spiran-2.2', 40 ccm HJ 1,96, 1,5 g rot. P Rohr in 2 Stn. auf 125°, 3 Stn. 130°. A: 0,8 g.⁷

110. Anthracencarbonsäure-1



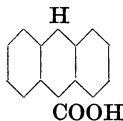
Nitril: 10 g anthracensulfosaures-1-Na, 30 g Cyankalium dest. A: 5,5 g.⁸

111. Anthracencarbonsäure-2



Nitril: 10 g anthracensulfosaures 2-Na, 10 g Ferrocyankalium dest. A: 40%.⁹

112. Anthracencarbonsäure-9



¹ MAYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2587 (1913).

² WISLICENUS, MOCKER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2780 (1913).

³ FICHTER, MERCKENS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 4177 (1901).

⁴ FECHT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2985 (1908).

⁵ ZIEGLER, CRÖSSMANN, KLEINER, SCHÄFER: Liebigs Ann. **473**, 31 (1929).

⁶ THIELE, MEISENHEIMER: Liebigs Ann. **306**, 233 (1899).

⁷ LEUCHS, LOCK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 1442 (1915).

⁸ LIEBERMANN, PLEUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 648 (1904).

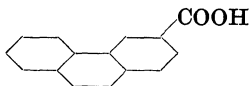
⁹ LIEBERMANN, BISCHOF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**, 47 (1880).

Chlorid: 1. Anthracen, üb. COCl_2 12 Stn. 200° .¹ Oder mit Oxalylchlorid $160\text{--}170^\circ$. A: 80%.²

2. 10 g Anthracen, 25 ccm Oxalylchlorid, 75 ccm CS_2 , 0° + 5 g AlCl_3 1 St. rühren, + 10 g AlCl_3 , 75 ccm CS_2 , 4 Stn. rühren.² A: 30%.

Nitril: 9,5 g Anthracen, 750 g CS_2 , 14 g Bromcyan + allm. 40 g AlCl_3 3 Stn. Wb., 12 Stn. stehen.³

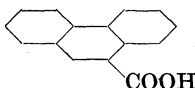
113. *Phenanthrencarbonsäure-2*



Nitril: 20 g phenanthrensulfosaures 2-K + 20 g K-Ferrocyanid rasch dest.⁴

Analog *Phenanthrencarbonsäure-3-nitril*. A: 11,5 g.⁵

114. *Phenanthrencarbonsäure-9*



12 g 2-Aminophenylzimtsäure, 160 g Wasser + 120 g H_2SO_4 1,19, 4 g NaNO_2 , 20 g Wasser + 14 g abgepr. Cu-Paste andauernd schütteln oder 75° . A: fast quant.⁶

Nitril: 1. 14 g phenanthrensulfosaures K, 26 g K-Ferrocyanid. A: 5 g.⁷

2. 50 g 9-Bromphenanthren, 30 g CuCN , 75 g KCN , 100 ccm Methanol, 40 ccm Wasser 8 Stn. Rohr 210° . A: 83%.⁸

6-Chlorderivat: α -(p-Chlorphenyl)- α -aminozimtsäure diaz., mit Cu-Pulver schützen. A: 58%.⁹

115. *2- α -Naphthylbenzoesäure* $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

5 g 3,4-Benzofluorenol, 40 g KOH 45 Min. $230\text{--}235^\circ$. A: 2,2 g.¹⁰

116. *α -(Naphthyl-1-)zimtsäure* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C}(\text{C}_{10}\text{H}_7)\text{COOH}$.

2-Nitroderivat: 5 g α -naphthylelessigsäures Na, 4 g 2-Nitrobenzaldehyd, 40 ccm Acetanhydrid 9 Stn. 130° .¹¹

Analog *2-Nitro- α -(Naphthyl-2-)zimtsäure*. A: 70%.^{11, 12}

117. *β -Styrylcrotonsäure* $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_3):\text{CHCOOH}$.

Methylester: 72 g Benzalaceton, Bromessigsäuremethylester, Zink, Benzol 3 Stn. kochen. Mit Eis und verd. H_2SO_4 zersetzen. A: 30 g.¹³

118. *β -Styrylacrylcrotonsäure* $\text{C}_6\text{H}_5[\text{CH}:\text{CH}]_2\text{C}(\text{CH}_3):\text{CHCOOH}$.

Methylester: Cinnamylidenaceton, Bromessigsäuremethylester, Benzol, Zink 3 Stn. kochen. A: 12%.¹³

¹ GRAEBE, LIEBERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **2**, 678 (1869).

² LIEBERMANN, ZUFFA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 202 (1911).

³ KARRER, ZELLER: Helv. chim. Acta **2**, 485 (1919).

⁴ WERNER, NEY: Liebigs Ann. **321**, 329 (1902).

⁵ WERNER, KUNZ: Liebigs Ann. **321**, 333 (1902).

⁶ STOERMER, PRIGGE: Liebigs Ann. **409**, 24 (1915).

⁷ WERNER, KUNZ: Liebigs Ann. **321**, 327 (1902).

⁸ MOSETTIG, VAN DE KAMP: Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 3335 (1932).

⁹ NYLEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 162 (1920).

¹⁰ SCHAARSCHMIDT, GEORGEACOPOL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 1085 (1918).

¹¹ WEITZENBÖCK, LIEB: Monatsh. Chem. **35**, 557 (1912).

¹² MAYER, OPPENHEIMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 513 (1918).

¹³ KUHN, HOFFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 658 (1932).

V. Verbindungen mit drei oder vier Benzolringen.

Tritylderivate.

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

Triphenylelessigsäure: Diphenylchloroessigsäure, Benzol, AlCl_3 ; *Nitril*: Benzoylcyanid, Benzol, AlCl_3 (1).

2-Benzhydrylbenzoesäure: 3-p-Tolylphthalid, Benzol, AlCl_3 ; *Nitril*: o-Cyanbenzalchlorid, Benzol, AlCl_3 (2).

4-Benzhydrylbenzoesäure, *Nitril*: p-Cyanbenzalchlorid, Benzol, AlCl_3 (3).

Phenyldi-p-tolylessigsäure, *Nitril*: Toluol, Benzoylcyanid, AlCl_3 (9).

Tetraphenylmethancarbonsäure-2: Phthalylechlorid oder 3.3-Diphenylphthalid, AlCl_3 , Benzol (31).

Methode von GRIGNARD.

Triphenylelessigsäure: TritylMgCl , Ä , CO_2 (1).

Methode von SANDMEYER.

4-Benzhydrylbenzoesäure, *Nitril*: 4-Aminotritan nach SANDMEYER. (2).

Methode von BISTRZYCKI.

Triphenylelessigsäure: Benzilsäure, Benzol, SnCl_4 (1).

4-Methyltriphenylelessigsäure: Benzilsäure, Toluol, SnCl_4 (8).

Weitere Synthesen.

Triphenylelessigsäure: Tritan-Na, CO_2 (1).

β . β . β -*Triphenylpropionsäure*: Triphenylcarbinol, Malonsäure (7).

Weitere Verbindungen.

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

Phenylbenzhydrylessigsäure: α -Phenylzimtsäure, Benzol, AlCl_3 (5).

α . β . β -*Triphenylpropionsäure*: Zimtsäuredibromid, Benzol mit AlCl_3 oder FeCl_3 (6).

Methode von GRIGNARD.

Phenylbenzhydrylessigsäure, *Methylester*: α -Phenylzimtsäuremethylester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$, Ä ; *Nitril*: α -Phenylzimtsäurenitril, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (5).

α . β -*Diphenyl- α -benzylvaleriansäure*, *Nitril*: α -Phenylzimtsäurenitril, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$, Ä , Benzylbromid (10).

Durch Ringsprengung.

α . α . γ -*Triphenylbuttersäure*: Triphenylcyclobutanon-2, NaOH (11).

α . α -*Diphenyl- γ -p-tolylbuttersäure*: 1.1-Diphenyl-3-p-tolylcyclobutanon-2, NaOH (12).

Weitere Synthesen.

Diphenylbenzylelessigsäure, *Nitril*: Diphenylacetonitril, Benzylchlorid, Na-Aethylat (4).

α . β . γ -*Triphenyl- γ -methylvaleriansäure*: 2-Phenylisopropyl-K, Stilben, CO_2 (16).

Naphthalinderivate.

β -*Naphthylmethylbenzoesäure*: Naphthalin, Phthalid, AlCl_3 (14).

β -*Naphthylphenylmethylbenzoesäure*: Naphthalin, Phenylphthalid, AlCl_3 (15).

α . α -*Dinaphthylelessigsäure*: Di- α -naphthylmethylMgJ, Ä , CO_2 (25).

β . β -*Dinaphthylelessigsäure*: analog (25).

8-Benzhydrylnaphthoesäure-1: Diphenylacenaphthenon, KOH (28).

α,β -Diphenyl- β -(naphthyl-1-)propionsäure, Methylester: α -NaphthylMgBr, Ä, α -Phenylzimtsäureester (29).

Chrysenearbonsäure-1: 2-Amino- α -(naphthyl-1-)zimtsäure diaz., mit Cu verkochen (19).

3.4-Benzophenanthrencarbonsäure-1: 2-Amino- α -(naphthyl-2-)zimtsäure analog (20).

1.1'-Dinaphthylcarbonsäure-8-ester: 1-Chlornaphthoesäureester-8, 1-Bromnaphthalin, Cu. A: schlecht.¹

1.2'-Dinaphthylcarbonsäure-8-ester: 8-Chlornaphthoesäureester, 2-Bromnaphthalin, Cu.¹

1.2-Benzanthracencarbonsäure-10: 1.2-Benzanthracen, CS₂, 0° + Oxalylchlorid, AlCl₃. 1 St. 20°, 4—5 Stn. rühren, kochen.²

Fluorenderivate.

Phenyldiphenylessigsäure: 9-Oxyfluorencarbonsäure-9, Benzol, AlCl₃. 2.4-Dinitroaethylester: Diphenylessigester-K, 4-Brom-1.3-dinitrobenzol (21).

Benzylidiphenylessigsäure: Diphenylessigester-K, Benzylchlorid (22).

3-Phenyl-1.1-diphenylcyclopropanearbonsäure-2, Aethylester: Zimtsäureester, Diphenylendiazomethan (26).

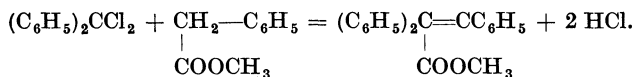
2'-(Fluorenyl-9-)diphenylcarbonsäure-2: Tetraphenylpinakolin, KOH (32).

Weitere Verbindungen.

1.1.3-Triphenylcyclopropanearbonsäure-2, Aethylester: Zimtsäureester, Diphenylendiazomethan (23).

Ungesättigte Verbindungen.

Triphenylacrylsäure, Methylester: Benzophenonchlorid, Phenylessigsäuremethylester:



Nitril: Benzoylcyanid, Diphenylketen-Chinolin. Benzophenon, Benzylcyanid-Na. Benzophenonchlorid, Benzylcyanid (17).

2-(α,β -Diphenylvinyl)benzoesäure: Diphenylindon, NaOH (18).

α -Phenyl- β -benzylzimtsäure, Nitril: Benzylcyanid, Desoxybenzoin, Na (24).

β,β -Diphenyl- α -styrylacrylsäure, Nitril: Diphenylketen-Chinolin, Cinnamoylcyanid (27).

α,β -Diphenyl- β -(naphthyl-1-)acrylsäure, Nitril: Phenyl- α -naphthylketon, Benzylcyanid-Na (30).

Beschreibung der Synthesen.

1. Triphenylessigsäure (C₆H₅)₃CCOOH.

1. 2 g Benzilsäure, 1 ccm SnCl₄, 30 ccm Bzl 3 Stn. kochen. A: 2,5 g.³

2. 5 g Diphenylchloroessigsäure, 55 ccm Bzl, 5 g AlCl₃ 1 St. kochen. A: 25%.⁴

3. Triphenylmethan-Na, Ä, CO₂.⁵

¹ MEISENHEIMER, BEISSWENGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 38, 41 (1932).

² DANSI: Gazz. chim. Ital. **67**, 85 (1937).

³ BISTRZYCKI, MAURON: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4062 (1907).

⁴ BISTRZYCKI, HERBST: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 146 (1903).

⁵ SCHLENK, MARCUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 1666 (1914).

4. 10 g Triphenylmethylchlorid, 50 ccm Ä, 2 g Mg, 1 g Jod im CO₂-Strom. A: 90%.¹
5. Triphenyl, Bzl, + MgJ₂, 2 C₄H₁₀O, Ä + CO₂. A: 80%.²
- Nitril*: 1. 5 g Benzoylcyanid, 25 ccm Bzl, 25 ccm CS₂, 20 g AlCl₃ 1 St. Wb. A: 2g.³
2. Triphenylchlor(brom)methan, üb. Hg(CN)₂ 1 St. 150—170°. A: fast quant.⁴
2. 2-Benzhydrylbenzoesäure (C₆H₅)₂CHC₆H₄COOH.
- 3 p-Tolylphthalid, üb. Bzl, AlCl₃.⁵
- Nitril*: 10 g o-Cyanbenzalchlorid, 40 g Bzl, 7 g AlCl₃ 1 St. Wb. A: 50%.⁶
3. 4-Benzhydrylbenzoesäure (C₆H₅)₂CHC₆H₄COOH.
- Nitril*: 1. 50 g 4-Aminotriphenylmethan-HCl, 77 g 40proz. HCl, 800 ccm Wasser + 15 g NaNO₂, 40 ccm Wasser diaz., langsam in 120 g KCN, 100 g KCN, 100 g CuSO₄. 5 aq + 600 g Wasser 90°.⁷
2. 10 g p-Cyanbenzalchlorid, 50 g Bzl, 12 g AlCl₃ 12 Stn. Wb. A: 8 g.⁸
4. Diphenylbenzylelessigsäure C₆H₅CH₂C(C₆H₅)₂COOH.
- Nitril*: 2 g Diphenylacetonitril, Benzylchlorid, alk. Na-Aethylat Wb. A: 2,4 g.⁹
5. Phenylbenzhydrylessigsäure (C₆H₅)₂CHCH(C₆H₅)COOH.
- α-Phenylzimtsäure, Bzl, AlCl₃.¹⁰
- Methylester*: 2,5 g Mg, C₆H₅Br, Ä kochen + 24 g α-Phenylzimtsäuremethylester, Ä 1/2 St. kochen.¹¹
- Nitril*: C₆H₅MgBr, Ä, α-Phenylzimtsäurenitril 4—6 Wochen stehen. A: 80%.¹²
6. α.β.β-Triphenylpropionsäure (C₆H₅)₂CHCH(C₆H₅)COOH.
1. 73 g Zimtsäuredibromid, Bzl, 96 g AlBr₃, Bzl 7 Stn. Wb. + 10proz. NaOH kochen.¹³
2. 20 g Zimtsäuredibromid, Bzl, 14 g FeCl₃ 6 Stn. kochen.¹³
7. β.β.β-Triphenylpropionsäure (C₆H₅)₃CCH₂COOH.
- Triphenylcarbinol, Malonsäure schmelzen.¹⁴
8. 4-Methyltriphenylelessigsäure CH₃C₆H₄C(C₆H₅)₂COOH.
- 4 g Benzilsäure, 80 ccm Toluol, 3 g SnCl₄ 6 Stn. kochen. A: 80%.¹⁵
9. Phenyl-di-p-tolylelessigsäure (CH₃C₆H₄)₂C(C₆H₅)COOH.
- Nitril*: 25 g Toluol, 15 g AlCl₃, 3 g Benzoylcyanid 0° 24 Stn. A: 3,7 g.¹⁶
10. α.β-Diphenyl-α-benzylvaleriansäure C₆H₅CH(C₂H₅)C(C₆H₅)(CH₂C₆H₅)COOH.
- Nitril*: α-Phenylzimtsäurenitril, C₂H₅MgBr, Ä + Benzylbromid. A: fast quant.¹⁷

¹ SCHMIDLIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 426 (1908).² GORSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 45, 1458 (1913).³ VORLÄNDER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 2468 (1911).⁴ BOUVEAULT: Bull. Soc. chim. France (3), 9, 374 (1893).⁵ GUYOT: Bull. Soc. chim. France (3), 17, 979 (1897).⁶ DRORY: Ber. Dtsch. chem. Ges. 24, 2573 (1891).⁷ FISCHER, ALBERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 26, 3079 (1893).⁸ MOSES: Ber. Dtsch. chem. Ges. 33, 2630 (1900).⁹ NEURE: Liebigs Ann. 250, 143 (1889).¹⁰ ELJMAN: Chem. Weekbl. 5, 655 (1908).¹¹ KOHLER, HERITAGE: Amer. chem. Journ. 33, 156 (1905).¹² KOHLER: Amer. chem. Journ. 35, 401 (1906).¹³ EARL, WILSON: Proceed. Roy. Soc. New South Wales 65, 178 (1932).¹⁴ FOSSE: Bull. Soc. chim. France (3), 35, 1016 (1906).¹⁵ BISTRZYCKI, WEHRBEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 3080 (1901).¹⁶ VORLÄNDER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 2469 (1911).¹⁷ KOHLER: Amer. chem. Journ. 35, 396 (1906).

11. α,α,γ -Triphenylbuttersäure.

5 g 1.1.3-Triphenylcyclobutanon-2 + kl. Üb. methylalk. NaOH 8 Stn. Wb.
A: 4 g.¹

12. α,α -Diphenyl- γ -p-tolylbuttersäure.

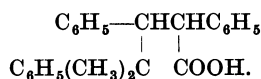
1.1-Diphenyl-3-p-tolylcyclobutanon-2, alk. NaOH 8 Stn. Wb.¹

14. β -Naphthylmethylbenzoesäure $C_{10}H_7CH_2C_6H_4COOH$.

4 g Phthalid, 10 g Naphthalin, 25 ccm CS_2 , 12 g $AlCl_3$ 2 $\frac{1}{2}$ Stn. Wb. 'A: gering.²

15. β -Naphthylphenylmethylbenzoesäure $C_{10}H_7(C_6H_5)CHC_6H_4COOH$.

5 g Phenylphthalid, 5 g Naphthalin, 25 ccm CS_2 , 5 g $AlCl_3$ 20 Min. stehen.²

16. α,β,γ -Triphenyl- γ -methylvaleriansäure

2-Phenylisopropyl-K, Ä, Stilben, Ä + CO_2 einl.³

17. Triphenylacrylsäure $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)COOH$.

Methylester: Benzophenonchlorid, Phenyllessigsäuremethylester, 220—230°.
A: gering.⁴

Nitril: 1. 3 g Benzoylcyanid, 6,5 g Diphenylketenchinolin 5 Stn. 150°.⁵

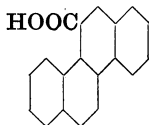
2. Benzophenon, Benzylecyanid-Na.⁶

3. Benzophenonchlorid, Benzylecyanid 10 Stn. 215—220°.⁷

18. 2-(α,β -Diphenylvinyl)benzoesäure $C_6H_5CH:C(C_6H_5)C_6H_4COOH$.

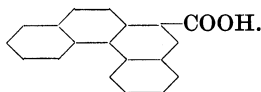
5 g Diphenylindon, 20 g NaOH, etwas Wasser vorsichtig 3—5 Min. schmelzen.⁸
A: 1,4 g.⁴

19. Chrysen-carbonsäure-1



1 g 2-Amino- α -(naphthyl-1)-zimtsäure diaz., + 1,5 g Cu-Pulver 8 Stn. schütteln.
A: 20%⁹

20. 3.4-Benzophenanthren-carbonsäure-1



2,8 g 2-Amino- α -(naphthyl-2)-zimtsäure diaz., + 3 g Cu-Pulver 2 T schütteln.
A: 1,5 g.¹⁰

¹ STAUDINGER, SUHR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 1097 (1920).

² KING: Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 563 (1927).

³ ZIEGLER, BÄHR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 260 (1928).

⁴ DAHL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 2841 (1896).

⁵ STAUDINGER, KON: Liebigs Ann. **384**, 116 (1911).

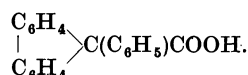
⁶ BODROUX: Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 1596 (1911).

⁷ HEYL, V. MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2785 (1895).

⁸ V. MEYER, WEIL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1282 (1897).

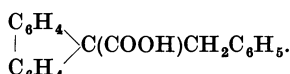
⁹ WEITZENBÖCK, LIEB: Monatsh. Chem. **33**, 559 (1912).

¹⁰ MAYER, OPPENHEIMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 514 (1918).

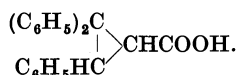
21. *Phenyldiphenylenessigsäure*

1 g 9-Oxyfluorencarbonsäure-9, Bzl, AlCl₃. A: 0,15 g.¹

2.4-Dinitroäthylester: Diphenylenessigester-K, 4-Brom-1.3-dinitrobenzol, A, Ä.
A: 60%²

22. *Benzylidiphenylenessigsäure*

Benzylchlorid, Diphenylenessigester-K, A, Ä. A: 85%²

23. *1.1.3-Triphenylcyclopropan-carbonsäure-2*

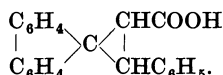
Äthylester: Zimtsäureester, Diphenyldiazomethan Wb.³

24. *α-Phenyl-β-benzylzimtsäure* C₆H₅CH₂C(C₆H₅):C(C₆H₅)COOH.

Nitril: 5 g Benzylcyanid, 8,4 g Desoxybenzoin, 3 T. A + 0,1 g Na, A mehrere Stunden stehen.⁴

25. *α,α-Dinaphthylessigsäure* (C₁₀H₇)₂CHCOOH.

8,5 g Di-α-naphthylchlormethan, wenig Bzl, 400 ccm Ä, 9 g Mg, 1 g Jod Wb., CO₂ einl. 1½ Stn., + 1 g Jod, CO₂ 1½ Stn. Wb. A: 5 g.⁵
Analog β,β-Dinaphthylessigsäure.⁶

26. *3-Phenyl-1.1-diphenylcyclopropan-carbonsäure-2*

Äthylester: Zimtsäureester, Diphenylendiazomethan, Ä 3 Wochen stehen.⁷

27. *β,β-Diphenyl-α-styrylacrylsäure* C₆H₅CH:CHC(COOH):C(C₆H₅)₂.

Nitril: 10 g Diphenylketen-Chinolin, 6,5 g Cinnamoylecyanid, H₂-Strom 130°.⁸

28. *8-Benzhydrylnaphthoesäure-1* (C₆H₅)₂CHC₁₀H₆COOH.

1 g Diphenylacenaphthenon + 10 g KOH, 10 ccm Wasser, 90 ccm A kochen.⁹

29. *α,β-Diphenyl-β-(naphthyl-1-)propionsäure* C₁₀H₇CH(C₆H₅)CH(C₆H₅)·COOH.

Methylester: α-NaphthylMgBr, Ä + α-Phenylzimtsäuremethylester, Ä kochen.¹⁰

¹ VORLÄNDER, PRITZSCHE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1795 (1913).

² WISLICENUS, MOCKER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2787 (1913).

³ STAUDINGER, ANTHES, PFENNINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 1938 (1916).

⁴ RIEDEL: Journ. prakt. Chem. (2), **54**, 547 (1896).

⁵ SCHMIDLIN, MASSINI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 2385 (1909).

⁶ SCHMIDLIN, HUBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 2834 (1910).

⁷ STAUDINGER, GAULE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 1958 (1916).

⁸ STAUDINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4257 (1909).

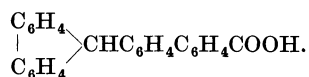
⁹ BESCHKE: Liebigs Ann. **369**, 202 (1909).

¹⁰ KOHLER, HERITAGE: Amer. chem. Journ. **33**, 160 (1905).

30. α,β -Diphenyl- β -(naphthyl-1-)acrylsäure $C_{10}H_7C(C_6H_5):C(C_6H_5)COOH$.
Nitril: Phenyl- α -naphthylketon, Benzylcyanid-Na. A: 8%¹

31. Tetraphenylmethancarbonsäure-2 $(C_6H_5)_3CC_6H_4COOH$.
50 g Phthallylchlorid (oder 3.3-Diphenylphthalid), 350 ccm Bzl, 50 g $AlCl_3$.
A: gering.²

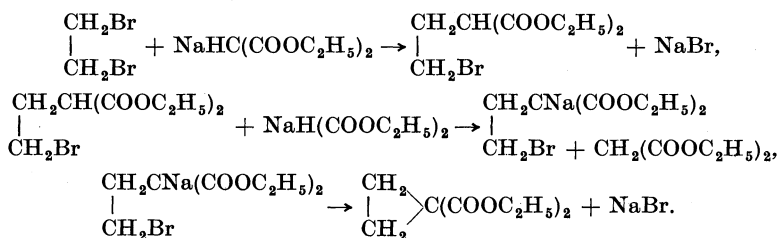
32. 2'-(Fluorenyl-9-)diphenylcarbonsäure-2



Tetraphenylpinakolin kurz + alk. KOH kochen.³

VI. Alicyclische Dicarbonsäuren.

Einwirkung von Alkylenbromiden auf Natriummalonsäureester.⁴



Analog verlaufen die Reaktionen mit Cyanessigester.

cis-Cyclopropandicarbonsäure-1.2, Diaethylester: Aethylenbromid, Na-Malonester (1).

Cyclobutandicarbonsäure-1.1, Diaethylester: Trimethylenbromid, Na-Malonester. Aethylesternitril: Trimethylenbromid, Na-Cyanessigester (4).

2-Methylcyclopropandicarbonsäure-1.1, Aethylester: Propylenbromid, Na-Malonester (7).

Cyclopentandicarbonsäure-1.1, Diaethylester: 1.4-Dibrombutan, Na₂-Malonester (8).

2-Methylcyclobutandicarbonsäure-1.1, Diaethylester: 1.3-Dibrombutan, Na-Malonester (9).

2-Methylcyclopentandicarbonsäure-1.1, Diaethylester: 1.4-Dibrombutan, Na-Malonester (13).

3-Methylcyclopentandicarbonsäure-1.1, Diaethylester: 1.4-Dibrom-2-methylbutan, Na-Malonester (14).

2-Methoethylcyclopropandicarbonsäure-1.1, Diaethylester: 3.4-Dibrom-2-methylbutan, Na-Malonester (16).

2-Methylcyclohexandicarbonsäure-1.1, Diaethylester: 1.5-Dibromhexan, Na-Malonester (18).

2.5-Dimethylcyclopentandicarbonsäure-1.1, Diaethylester: 2.5-Dibromhexan, Na-Malonester (19).

¹ BODROUX: Compt. rend. Acad. Sciences 152, 1596 (1911).

² COPISAROW: Journ. chem. Soc. London 111, 17 (1917).

³ KLINGER, LONNES: Ber. Dtsch. chem. Ges. 29, 2155 (1896).

⁴ PERKIN: Journ. chem. Soc. London 1929, 1347.

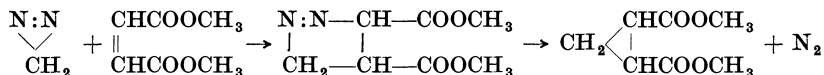
Einwirkung von Halogencycloparaffinen auf
Natriummalonsäureester.

- Cyclopentylmalonsäure, Diaethylester*: Jodcyclopentan, Na-Malonester (12).
Cyclohexylmalonsäure, Diaethylester: Bromcyclohexan, Na-Malonester. *Aethylesternitril*: Jodcyclohexan, Na-Cyanessigester (17).
Hexahydrobenzylmalonsäure, Diaethylester: Hexahydrobenzyljodid, Na-Malonester (20).
3-Methylcyclohexylmalonsäure, Diaethylester: 3-Brom-1-methylcyclohexan, Na-Malonester (21).
4-Methylcyclohexylmalonsäure, Diaethylester: analog (21).

Bei der Umsetzung von Na-Malonester mit Terpenhalogeniden und bei der Einführung eines zweiten Alkylrestes (Geranyl, Citronellyl, Dihydrocitronellyl) treten starke sterische Hinderungen auf. Die Einführung des zweiten Alkyls kann mit befriedigender Ausbeute nur in Alkohol bei 140° im Autoklaven oder in siedendem Xylol bewirkt werden. Der bei der Einführung von Allylresten vorteilhafte Zusatz von Cu als Katalysator ist bei den Umsetzungen mit Geranyl- und Citronellylbromid wirkungslos.¹

Methode von BUCHNER.²

trans-Cyclopropan-1.2-dicarbonsäure, Dimethylester:
Fumarsäureester und Diazomethan liefern Pyrazolindicarbonsäure-3.5-dimethylester, der beim Erhitzen nach dem Schema



zerfällt.

cis-1.2-Dimethylcyclopropan-1.2-dicarbonsäure, Dimethylester: Pyrocinchon-säuredimethylester, Diazomethan erhitzen (10).

trans-1.2-Dimethylcyclopropan-1.2-dicarbonsäure, Dimethylester: Dimethyl-fumarsäuredimethylester, Diazomethan (10).

3.3-Dimethylcyclopropan-1.2-dicarbonsäure, Caronsäure: Fumarsäureester, Dimethyldiazomethan. Analog *Homocaronsäure* aus Glutaconsäureester.³

Weitere Synthesen durch Ringschluß.

3.3-Diaethylcyclopropan-1.2-dicarbonsäure: α,α' -Dibrom- β,β -diaethylglutar-säureester, Kalischmelze (10 a).⁴

Cyclopropandicarbonsäure-1.1: β -Bromaethylbrommalonester, Zinkstaub (3).

cis-trans-Cyclopropandicarbonsäure-1.2: α -Bromglutarsäureester mit KOH oder Diaethylanilin (2).

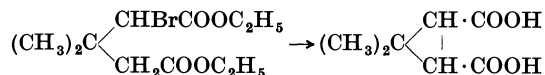
Cyclobutandicarbonsäure-1.2: α -Chlor(Brom)adipinsäureester, KOH (5).

¹ WAGNER-JAUREGG, ARNOLD: Liebigs Ann. 529, 274 (1937).

² BUCHNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 27, 1888 (1894).

³ GUHA, SANKARAN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 70, 1688 (1937).

⁴ Analog *Caronsäure* mit alk. KOH:



PERKIN, THORPE: Journ. chem. Soc. London 75, 48 (1899).

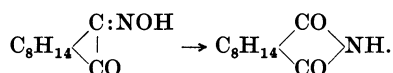
Cyclobutandicarbonsäure-1.3: α,α' -Dibrom- α -brommethylglutarsäuredimethylester, Zinkstaub, Eg. δ -Oxybutan- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäure, KOH. Methylenmalonester, KOH (6).

1.1-Dimethylcyclopropanedicarbonsäure-2.3: α -Brom- β,β -dimethylglutarsäure- α -monoester, KOH (11).

3-Methylcyclopentandicarbonsäure-1.2: Aethantetracarbonsäureester, α,γ -Dibrombutan, Na-Aethylat. Verseifen, erhitzen (15).

Ringsprengungen.

Camphersäure: Campher, HNO_3 , Bornylen, KMnO_4 . α -Amid: α -Isonitrosocampher wird durch H_2SO_4 unter Ringaufspaltung zu Camphersäureimid isomerisiert:



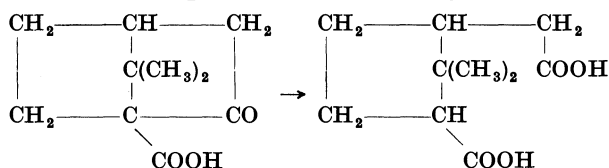
α -Nitril: α -Isonitrosocampher durch Erhitzen oder mit PCl_5 oder Acetanhydrid (22).

Fenchocamphersäure: Fenchon, HNO_3 . Isofenchon oder Isofenchylalkohol, KMnO_4 (23).

1.1-Dimethylcyclobutancarbonsäure-2-(α -propionsäure)4: Pinocamphon mit KMnO_4 oder Eg- CrO_3 (24).

Camphensäure: Camphen, KMnO_4 (25).

Pinophansäure: aus Ketopinsäure mit Na-Methylat:¹

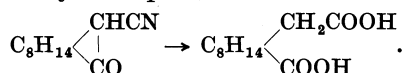


Nitril: Apocampholid, KCN (26).

Isocamphocamphersäure: Isocamphon, KMnO_4 (27).

3-Methylcamphersäure: 4-Methylcampher, KMnO_4 (28).

Homocamphersäure: α -Cyancampher, KOH:



Mononitril: α -Cyancampher, KOH. α -Campholid, KCN (29).

Methode von GRIGNARD.

p-Menthandicarbonsäure-1.8: Dipenten MgCl , Ä , CO_2 (30).

Weitere Synthesen.

Sym. Spiroheptandicarbonsäure, Dimethylester: Pentaerythrittetrabromhydrin, Na-Malonester (39).

Cyclohexanspirocyclopropanedicarbonsäure: saurer Bromcyclohexandiessigester, KOH (40).

Bis-(3-methylcyclohexyl)malonsäure, Diaethylester: 3-Brom-1-methylcyclohexan, Malonester, Na-Aethylat (42).

¹ BREDT-SAVELSBERG, ZAUNBRECHER, KNIEKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1801 (1927).

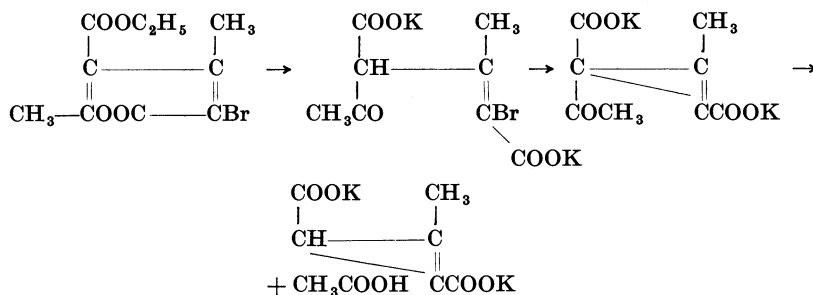
Allocamphotetinsäure, Diaethylester: Camphersäureallomonoaethylester-K, el. (43).

β-Dicamphandisäure: α-Bromcampher, Na (47).

Ungesättigte Verbindungen.

Durch Ringschluß.

2-Methylcyclopropen-1-dicarbonsäure-1.3: Bromisohydracetsäureester, KOH (31):



2-Methylcyclopenten-1-dicarbonsäure-1.3: α,α'-Diacetyladipinsäureester, KOH. *Aethylester*: α,α'-Diacetyladipinsäureester destillieren (33).

2.4-Dimethylcyclopenten-1-dicarbonsäure-1.3, Diaethylester: β-Methyl-α,α'-diacetyladipinsäureester im Vakuum destillieren (38).

4-Methylcyclopentadien-1.3-carbonsäure-1-(β-propionsäure)2: Lävulinsäureester, NaOH (45).

(Alkyl)Cyclopentylidenmalonester entstehen aus (Alkyl)cyclopentanonen und Malonester mit Acetanhydrid oder ZnCl₂-Anilin¹ und analog die entsprechenden Cyanessigester.² Δ²-Cyclopentenylmalonester aus Δ²-Cyclopentenylchlorid und Na-Malonester.³

(Cyclopenten-2-yl)malonsäure, *Diaethylester*: 3-Chlorcyclopenten-1, Na-Malonester (32).

Cyclopentylidenmalonsäure, *Mononitril*: Cyclopentanon, Na-Cyanessigester (34).

(Cyclopenten-1-yl)bernsteinsäure: Cyclopentanon, Bernsteinsäureester, Na-Aethylat (35).⁴

(Cyclohexenyl-1)malonsäure, *Mononitril*: Cyclohexanon, Cyanessigsäure, Piperidin (36).

(Cyclohexen-2-yl)malonsäure, *Diaethylester*: 1.2-Dibromcyclohexan, Di-Na-Malonester (37).

(3-Methylcyclohexyliden)bernsteinsäure, *Diaethylester*: 1-Methylcyclohexanon-3, Bernsteinsäureester, Na-Aethylat (41).

(3-Methylcyclohexen-2-yliden)malonsäure, *Aethylesternitril*: 1-Methylcyclohexen-1-on-3, Cyanessigester, Diaethylamin (44).

(3.5-Dimethylcyclohexen-2-yliden)malonsäure, *Aethylesternitril*: 1.3-Dimethylcyclohexen-3-on-5, Cyanessigester, Diaethylamin (46).

¹ KON, SPEIGHT: Journ. chem. Soc. London 1926, 2727.

² VOGEL: Journ. chem. Soc. London 1928, 2010.

³ NOLLER, ADAMS: Journ. Amer. chem. Soc. 48, 2444 (1926). — KOW, LINSTAD, MACLENNAN: Journ. chem. Soc. London 1932, 2454. — Alkylsubstituierte Homologe: E. P. 348 140 (1931).

⁴ Daneben Cyclopentylidenbernsteinsäure.

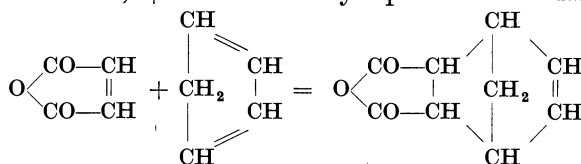
Dien-Synthesen.^{1, 2, 3}

Maleinsäure(anhydrid), Citracon- und Itaconsäureanhydrid addieren sich glatt an Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen. Die doppelte Bindung der ungesättigten Anhydride öffnet sich und es kommt in allen Fällen zu einer Angliederung der freien Valenzen in 1.4-Stellung an die Kohlenwasserstoffe, wobei sich eine neue Doppelbindung in 2.3-Stellung bildet.

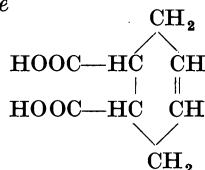
Auch die Darstellung einbasischer Säuren (mit Acrylsäure),⁴ von Aldehyden (mit Acrolein usw.)⁵ ist möglich.

Acetylendicarbonsäurediaethylester ist im allgemeinen nicht für Diensynthesen brauchbar, gibt aber bei 130—140° mit trans-trans-1.4-Diphenylbutadien 3.6-Diphenyldihydrophthalsäureester. A: sehr gut.⁶

Endomethylen-3.6-tetrahydro-Δ⁴-phthalsäureanhydrid: 1 Mol Maleinsäureanhydrid, 5 T. Benzol kühlen, + allm. 1 Mol Cyclopentadien. A: fast quant.¹

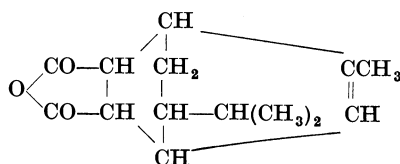


Cis-Δ⁴-Tetrahydrophthalsäure



2,5 g Butadien, 10 ccm Benzol, 4 g Maleinsäureanhydrid mehrere Stunden stehen. A: quant.¹

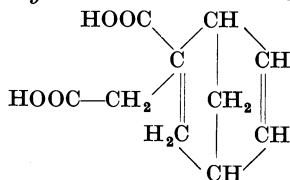
Verbindung



7 g Maleinsäureanhydrid, 10 ccm Benzol, 10 g α-Phellandren mehrere Stunden stehen im Rohr.¹

Methylen-1-endomethylen-3.6-Δ⁴-tetrahydrophthalsäureanhydrid: 5 g Citraconsäureanhydrid, 5 ccm Benzol, 3 g Cyclopentadien 3 T stehen.¹

Endomethylen-2.5-Δ³-tetrahydrobenzol-1-carbon-1-essigsäure



4 g Itaconsäureanhydrid, 4 g Benzol, 4,5 ccm Cyclopentadien.¹

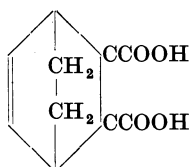
¹ DIELS, ALDER: Liebigs Ann. 460, 111 (1928).

² DIELS, ALDER: Liebigs Ann. 470, 81 (1929). — Siehe auch BACON, FARMER: Journ. chem. Soc. London 1937, 1065.

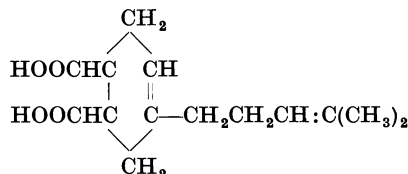
³ Über andersartige Addition von Maleinsäureanhydrid siehe E. P. 277342 (1927). RICE: Journ. Amer. chem. Soc. 53, 3153 (1931).

⁵ S. 737.

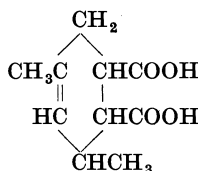
⁶ LOHAUS: Liebigs Ann. 516, 295 (1935).

Endoaethyldihydrophthalsäure

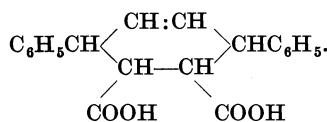
1 g $\Delta^{1,3}$ -Dihydrobenzol, 3 ccm Benzol, 1,2 g Maleinsäureanhydrid mehrere Stunden stehen. A: quant.¹

Isohexenyl-4-cis- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure

2 g Maleinsäureanhydrid, 2,7 g Myrcen erwärmen. A: quant.²

Dimethyl-3.5- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure

1.3-Dimethylbutadien, Maleinsäureanhydrid, Benzol.²

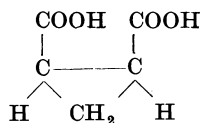
3.6-Diphenyl-cis- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure

5 g *trans-trans*-1.4-Diphenylbutadien, 2,4 g Maleinsäureanhydrid zusammenschmelzen.³

3-Phenyl- Δ^4 -cis-tetrahydrophthalsäure: analog.³

3-Phenyl-6-methyl- Δ^4 -cis-tetrahydrophthalsäure: analog.³

Beschreibung der Synthesen.

*Dicarbonsäuren.*1. *cis-Cyclopropan-1.2-dicarbonsäure*

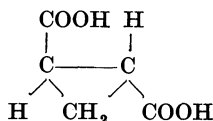
Dimethylester: Aethylenbromid, 2 Mol Malonester, 2 Mol alk. Na-Aethylat 100° bis neutral, + alk. Na-Aethylat, $\frac{1}{2}$ Mol Aethylenbromid kochen bis neutral.⁴

¹ Siehe Note 1 auf S. 1146.

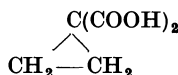
² Siehe Note 2 auf S. 1146.

³ DIELS, ALDER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 2084 (1929).

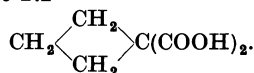
⁴ STROHMANN, KLEBER: Journ. prakt. Chem. (2), **45**, 478 (1892). — KÜSTER, GRASSNER: Ztschr. physiol. Chem. **145**, 46 (1925).

2. *cis-trans-Cyclopropanedicarbonsäure-1.2*

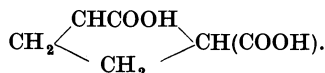
1. α -Bromglutarsäureester + viel alk. KOH¹ 1 St. kochen.²
2. α -Bromglutarsäureester, 2 Vol. Diaethylanilin 15 Min. 150°.²

3. *Cyclopropanedicarbonsäure-1.1*

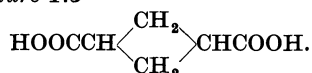
- 4 g β -Bromaethylbrommalonester, üb. Zinkstaub 5 Stn. kochen. A: 20%.³
Aethylnitril: 27,4 g Na, 100 ccm A, 100 g Cyanessigester, 100 g Aethylenbromid Wb. rühren bis neutral. A: 76%.^{4, 5}

4. *Cyclobutandicarbonsäure-1.1*

- Diaethylester*: 100 g Malonester, 64 g Trimethylenbromid kühlen + 14,5 g Na, 160 g A. A: 28 g.⁶ Oder 230 g Malonester + 46 g Na, 500 ccm A + 320 g 3-Chlor-1-brompropan 2 Stn. 70°, allm. auf 100°, 2 Stn. kochen, erkalten, + 46 g Na, 500 ccm A 4 Stn. kochen. A: 156 g.⁷
Aethylesternitril: Trimethylenbromid, Cyanessigester, alk. Na-Aethylat.⁸

5. *Cyclobutandicarbonsäure-1.2*

- 180 g α -Chlor(211 g α -Brom)adipinsäureester 1 l 6 n-methylalk. KOH kurz kochen.⁹

6. *Cyclobutandicarbonsäure-1.3*

1. 4 g α . α' -Dibrom- α -brommethylglutarsäuredimethylester, Eg, etwas Wasser + 20 g Zinkstaub i. d. K., dann Wb. A: fast quant.¹⁰
2. 4 g δ -Oxybutan- α . α . γ . γ -tetracarbonsäure $\frac{1}{2}$ St. + 15 ccm konz. HCl kochen. A: fast quant.¹⁰
3. Methylenmalonester, alk. KOH. Bei 32 mm langsam dest.¹¹

¹ BOWTELL, PERKIN: Proceed. Roy. Soc., London **216**, 241 (1900).

² PERKIN, TATTERSALL: Journ. chem. Soc. London **87**, 366 (1905).

³ NICOLET, SATTLER: Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 2069 (1927).

⁴ MITCHELL, THORPE: Journ. chem. Soc. London **97**, 1000 (1910).

⁵ JONES: Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 413 (1922).

⁶ PERKIN: Journ. chem. Soc. London **51**, 2 (1887).

⁷ KISHNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 507 (1905).

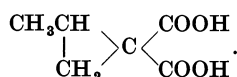
⁸ CAMPBELL, THORPE: Journ. chem. Soc. London **97**, 2421 (1910).

⁹ INGOLD: Journ. chem. Soc. London **49**, 965 (1921).

¹⁰ PERKIN, SIMONSEN: Journ. chem. Soc. London **95**, 1171 (1909).

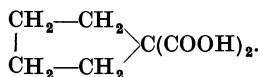
¹¹ SIMONSEN: Journ. chem. Soc. London **93**, 1778 (1908).

7. 2-Methylcyclopropandicarbonsäure-1.1



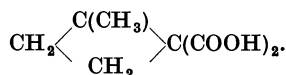
Aethylester: 1 Atom Na, 14 T. A 90° schütteln, + Malonester, Propylenbromid 6 Stn. kochen. A: 17%.¹

8. Cyclopentandicarbonsäure-1.1



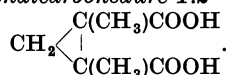
Diaethylester: Dinatriummalonester, 1.4-Dibrombutan, A Wb.²

9. 2-Methylcyclobutandicarbonsäure-1.1



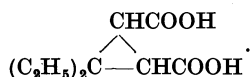
Diaethylester: 50 g Malonester, + 7,2 g Na, 90 g A; + 33 g 1,3-Dibrombutan 2 Stn. kochen.³

10. 1.2-Dimethylcyclopropandicarbonsäure-1.2



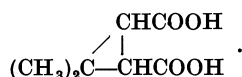
Dimethylester: Pyrocinchonsäureanhydrid, Diazomethan. Erhitzen (cis-Form). Der Ester der trans-Form analog aus Dimethylfumarsäureester.⁴

10a. 3.3-Diaethylcyclopropan-1.2-dicarbonsäure



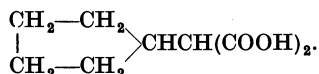
60 g KOH, 50 g Wasser bis 180° eind., + 20 g α,α' -Dibrom- β,β -diaethylglutarsäureester. A: 6 g.⁵

11. 1.1-Dimethylcyclopropandicarbonsäure-2.3



15 g α -Brom- β,β -dimethylglutarsäure- α' -monoester, 15 g alk. KOH 10 Stn. Wb.⁶

12. Cyclopentylmalonsäure



Diaethylester: Na-Malonester, Jodcyclopentan, 5 T. Toluol 8 Stn. kochen. A: 50%.⁷

¹ MARBURG: Liebigs Ann. 294, 112 (1896).

² HAWORTH, PERKIN: Journ. chem. Soc. London 65, 96 (1894).

³ IPATIEW, MIKELADSE: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 34, 355 (1902).

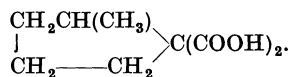
⁴ AUWERS, KÖNIG: Liebigs Ann. 496, 252 (1932). — AUWERS, UNGEMACH: Liebigs Ann. 511, 160 (1934).

⁵ DESHAPANDE, THORPE: Journ. chem. Soc. London 121, 1435 (1922).

⁶ PERKIN, THORPE: Journ. chem. Soc. London 75, 56 (1899).

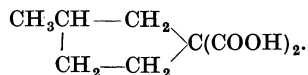
⁷ VERWEY: Ber. Dtsch. chem. Ges. 29, 1996 (1894).

13. 2-Methylcyclopentandicarbonsäure-1.1



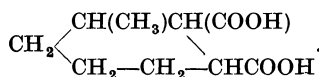
Diaethylester: 91 g Malonester, 13 g Na, 130 g A + 65 g 1.4-Dibrompentan 2 Stn. Wb. A: fast quant.¹

14. 3-Methylcyclopentandicarbonsäure-1.1



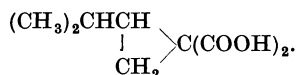
Diaethylester: 12,5 g Malonester, 3,6 g Na, 43 g A + 18 g 1.4-Dibrom-2-methylbutan 4 Stn. 100°. A: 17 g.²

15. 3-Methylcyclopentandicarbonsäure-1.2



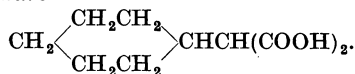
20 g Aethantetracarbonsäure-1.1.2.2-ester, 14 g α,γ -Dibrombutan + 3 g Na, 50 ccm A 12 Stn. 100°. Vers. m. methylalk. KOH, erhitzen auf 200°.³

16. 2-Methoethylcyclopropandicarbonsäure-1.1



Diaethylester: 97 g Malonester, 14,6 g Na, 164 g A + 71 g 3.4-Dibrom-2-methylbutan.⁴

17. Cyclohexylmalonsäure

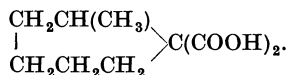


Diaethylester: 60 g Malonester, 8,7 g Na, 150 ccm A + 62 g Bromcyclohexan 24 Stn. Wb. A: 33%.⁵

Aethylesternitril: 27,1 g Na, 140 g Cyanessigester, 247 g Jodecyclohexan, 450 g Xylol 40 Stn. 145—150°. A: 17 g.⁶

Amidsäure: 25 g Cyclohexyljodid, 27 g Cyanessigester bei 60 mm 1 St. 140°, 5 Stn. 150—160°, 1/2 St. 160—170°, 2 1/2 Stn. Wb. + 60 ccm 20proz. NaOH. A: 62%.⁷

18. 2-Methylcyclohexandicarbonsäure-1.1



Diaethylester: 30 g Malonester, 4,4 g Na, 50 g A + 21 g 1.5-Dibromhexan 5 Stn. kochen.⁸

¹ COLMAN, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **53**, 193 (1888).

² EULER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2957 (1895).

³ FARGHER, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **105**, 1365 (1914).

⁴ IPATIEW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **34**, 353 (1902).

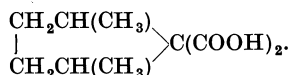
⁵ HOPE, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **95**, 1363 (1909).

⁶ FREUNDLER: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 546 (1906).

⁷ ROBINSON: Journ. chem. Soc. London **125**, 227 (1924).

⁸ FREER, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **53**, 206 (1888).

19. 2.5-Dimethylcyclopentandicarbonsäure-1.1



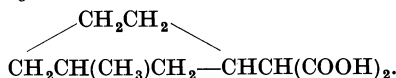
Diaethylester: kl. Üb. 2.5-Dibromhexan, Dinatriummalonester, A kochen bis neutral.¹

20. Hexahydrobenzylmalonsäure



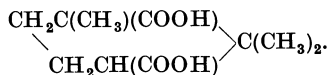
Diaethylester: 68 g Hexahydrobenzyljodid + 7 g Na, 48,1 g Malonester, A 4 Stn. kochen. A: 30 g.²

21. 3-Methylcyclohexylmalonsäure



Diaethylester: 89 g 3-Brom-1-methylcyclohexan + 11,5 g Na, 160 g Malonester, A. A: 54 g.³ — Analog 4-Methylcyclohexylmalonsäureester.⁴

22. Camphersäure



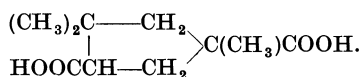
150 g Campher, 1200 ccm HNO₃ 1,42, 800 ccm Wasser 65 Stn. Wb., abkühlen, Filtrat + 250 ccm HNO₃, 180 g Campher 65 Stn. 100°, Filtrat + 400 ccm HNO₃, 171 g Campher 65 Stn. 100°. A: 70%.⁵ Oder 2 g Bornylen, Bzl, 700 ccm 1proz. KMnO₄ 20 Stn. schütteln. A: 73%.⁶

α-Amid: 3 g *α*-Isonitrosocampher, 3 g H₂SO₄, 1½ ccm Wasser Wb. A: quant.⁷
α-Nitril: 1. 16,7 g *α*-Isonitrosocampher 90 ccm A (Ligroin) + allm. 21 g PCl₅. A: fast quant.^{8,9}

2. *α*-Isonitrosocampher 206—207°. ¹⁰

3. *α*-Isonitrosocampher, Acetanhydrid. A: quant.^{11,12}

23. Fenchocampfersäure



1. Fenchan, HNO₃ 1,075 135—140°. ¹³

2. 1 g Isofenchon, 1 g KOH, 2,1 g KMnO₄, 100 ccm Wasser 70° 8 Stn. schütteln. A: fast quant.¹⁴ Ebenso aus Isofenchylalkohol.¹⁵ A: gut.

¹ PETERS: Diss. Leipzig (1892). — WISLICENUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2571 (1901).

² ZELINSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2676 (1908).

³ ZELINSKY, ALEXANDROW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 3886 (1901).

⁴ HOPE, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **95**, 1367 (1905).

⁵ NOYES: Amer. chem. Journ. **16**, 501 (1894).

⁶ BREDT, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **103**, 2224 (1913).

⁷ ODDO, LEONARDI: Gazz. chim. Ital. **26 I**, 422 (1896).

⁸ RUPE, SPLITGERBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4313 (1907).

⁹ BORSCHÉ, SANDER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 118 (1915).

¹⁰ CERNAGIOTTO: Gazz. chim. Ital. **48 I**, 64 (1918).

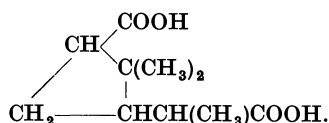
¹¹ TIEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 2956 (1900).

¹² RUPE, SPLITGERBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4313 (1907).

¹³ NAMETKIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 1599 (1915).

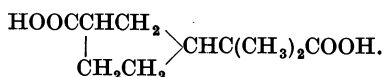
¹⁴ WALLACH, VIRCK: Liebigs Ann. **362**, 196 (1908).

¹⁵ KOMPPA, ROSCHIER: Liebigs Ann. **470**, 153 (1929).

24. 1.1-Dimethylcyclobutancarbonsäure-2-(α -propionsäure-)4

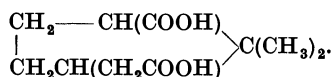
5 g Pinocamphon, 7 g 1proz. KMnO_4 , oder 6 g CrO_3 , 10 ccm Eg + etwas H_2SO_4 Wb.¹

25. Camphensäure



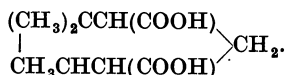
25 g Camphen, 5 g Bzl, 500 ccm Wasser, 7,5 g KOH, 64 g KMnO_4 , 3,2 l Wasser schütteln. A: 20 g.²

26. Pinophansäure



Nitril: 5 g Apocampholid, 2,3 g KCN Rohr 8 Stn. 210—215°. A: 70%.³

27. Isocamphocamphersäure

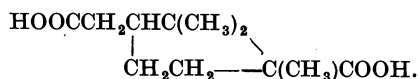


Isocamphon, 2proz. KMnO_4 70°. ⁴

28. 3-Methylcamphersäure.

4-Methylcampher, konz. alkal. KMnO_4 kochen.⁵

29. Homocamphersäure



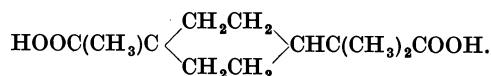
20 g α -Cyancampher, 40 g KOH, 120 ccm Wasser 40 Stn. Wb. A: 1,6 g.⁶

Mononitril: 1. α -Cyancampher 10 Min. + alk. KOH kochen.⁷

2. α -Campholid, KCN, 230—240°. ⁸

Methylesternitril: 4,5 g α -Cyancampher + 0,1—0,2 g Na, 20 ccm Methanol Rohr 24 Stn. 100°. ⁹

30. p-Menthandicarbonsäure-1.8



$\frac{1}{2}$ Mol Dipenten-2 HCl, Ä, Mg + 1 ccm $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, Jod + CO_2 . A: 20 g.¹⁰

¹ WALLACH, ENGELBRECHT: Liebigs Ann. **346**, 238 (1906).

² ASCHAN: Liebigs Ann. **375**, 355 (1910).

³ KOMPPA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1540 (1911).

⁴ NAMETKIN, ABAKUMOWSKAJA: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 421 (1915).

⁵ NAMETKIN: Liebigs Ann. **432**, 221 (1923).

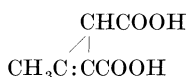
⁶ HALLER: These Nancy 1879, 29. — LAPWORTH: Journ. chem. Soc. London **77**, 1061 (1900).

⁷ MINGUIN: Ann. Chim. (7), **2**, 394 (1894).

⁸ HALLER: Compt. rend. Acad. Sciences **122**, 297, 446 (1896).

⁹ HALLER: Compt. rend. Acad. Sciences **109**, 69 (1889).

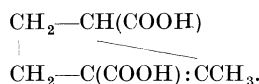
¹⁰ BARBIER, GRIGNARD: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 143 (1908).

31. 2-Methylcyclopropen-1-dicarbonsäure-1.3

20 g Bromisodehydracetsäureester, 40 g KOH, 100 ccm Wasser $\frac{1}{2}$ St. kochen. A: 60%.¹

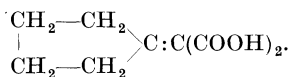
32. (Cyclopenten-2-yl)malonsäure

Diaethylester: 3-Chlorcyclopenten-1, Na-Malonester, A.²

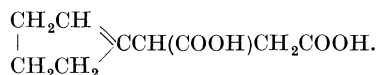
33. 2-Methylcyclopenten-1-dicarbonsäure-1.3

50 g α,α' -Diacetyl adipinsäureester, 1 Vol. A + 55 g KOH in möglichst wenig A 15 Min. kochen.³

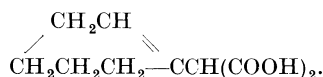
Aethylester: α,α' -Diacetyl adipinsäureester dest.⁴

34. Cyclopentylidenmalonsäure

Mononitril: 42 g Cyclopentanon, 56 g Cyanessigester + 11,5 g Na, A.⁵

35. (Cyclopentenyl-1-yl)bernsteinsäure

Cyclopentanon, Bernsteinsäureester, 2 Mol Na-Aethylat, Ä 8 T E.K., mehrere Tage 20°.⁶

36. (Cyclohexenyl-1-)malonsäure

Mononitril: 7 g Cyclohexanon, 6 g Cyanessigsäure, 8 g Piperidin 2 Stn. stehen, 1 St. Wb. A: gut.⁷

37. (Cyclohexen-2-yl)malonsäure

Diaethylester: 1.2-Dibromcyclohexan, Dinatriummalonester, A.⁸

¹ FEIST: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 759 (1893).

² EIJKMAN: Chem. Weekbl. **6**, 699 (1909).

³ MARSHALL, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **57**, 242 (1890).

⁴ PERKIN: Journ. chem. Soc. London **57**, 225 (1890).

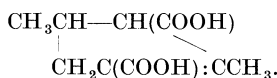
⁵ HARDING, HAWORTH: Journ. chem. Soc. London **97**, 489 (1910).

⁶ STOBBE: Journ. prakt. Chem. (2), **89**, 334 (1914).

⁷ HARDING, HAWORTH, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **93**, 1958 (1908).

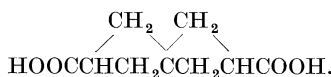
⁸ EIJKMAN: Chem. Weekbl. **6**, 699 (1909).

38. 2,4-Dimethylcyclopenten-1-dicarbonsäure-1,3



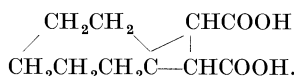
Diaethylester: β -Methyl- α,α' -diacetyladipinsäureester im Vakuum dest.¹

39. Sym. Spiroheptandicarbonsäure



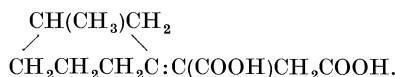
Dimethylester: 40 g Pentaerythritetetrabromhydrin in sied. Amylalkohol + 2 g Na, 10 g Malonester 4mal in 4 T, kochen. A: 20%.²

40. Cyclohexanspirocyclopropandicarbonsäure



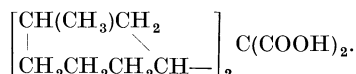
60 g KOH bei 150° konz. + 20 g saurem Bromcyclohexandiessigester-1,1. A: 5 g.³

41. (3-Methylcyclohexyliden)bernsteinsäure



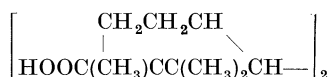
Diaethylester: 84 g 1-Methylcyclohexanon-3, 87 g Bernsteinsäureester, Ä E.K. + 69 g Na-Aethylat 2 T kühlen, schütteln, 8 T 20°. A: 25%.⁴

42. Bis-(3-methylcyclohexyl)malonsäure



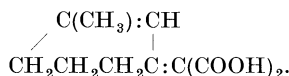
Diaethylester: 3-Brom-1-methylcyclohexan, Malonester, Na-Aethylat. A: gering.⁵

43. Allocamphotetinsäure

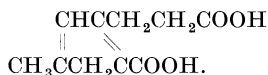


Diaethylester: Camphersäureallomonoaethylester-K, Wasser el.⁶

44. (3-Methylcyclohexen-2-yliden)malonsäure



Aethylesternitril: 50 g 1-Methylcyclohexen-1-on-3, 51,5 g Cyanessigester, 150 Tr. Diaethylamin 1 Woche stehen, 8 Stn. 130°, Vak. dest. A: 40%.⁷

45. 4-Methylcyclopentadien-1,3-carbonsäure-1-(β -propionsäure-)2

¹ PERKIN, STENHOUSE: Journ. chem. Soc. London **61**, 75 (1892).

² FECHT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3888 (1907).

³ BEESLEY, INGOLD, THORPE: Journ. chem. Soc. London **107**, 1096 (1915).

⁴ STOBBE: Journ. prakt. Chem. (2), **89**, 347 (1914).

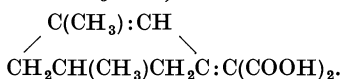
⁵ ZELINSKY, ALEXANDROW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 3887 (1901).

⁶ WALKER, HENDERSON: Journ. chem. Soc. London **67**, 344 (1895).

⁷ KNOEVENAGEL, MOTTEK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 4468 (1904).

500 g Lävulinsäureester, 1 Vol. A E.K. + 80 g Na, A 2 T, 20° 2 T, 10 Min. kochen + NaOH (1 : 6). A: 33 g.¹

46. (3.5-Dimethylcyclohexen-2-yliden)malonsäure



Aethylesternitril: 12,4 g 1.3-Dimethylcyclohexen-3-on-5, 11,3 g Cyanessigester + allm. 40 Tr. Diaethylamin 1 Woche stehen, 6 Stn. 120—130°. A: 50%.²

47. β -Dicamphandisäure $\text{HOOC}_9\text{H}_{15}\text{COOH}$.

150 g α -Bromcampher, 1100 g Toluol, 30 g Na 5 Stn. kochen.³

VII. Aromatische Dicarbonsäuren.

Für die Synthesen der Dicarbonsäuren dienen die gleichen Verfahren wie für die Monocarbonsäuren.

Phthalsäuren.

Ersatz der Sulfogruppe und von Halogen durch den Cyanrest.⁴

In halogensubstituierten Sulfosäuren kann zugleich das Halogen mit der Sulfogruppe durch die Cyangruppe ersetzt werden,⁵ eine Reaktion, die sonst in der aromatischen Reihe nicht so leicht verläuft.⁶

Bei Gegenwart von *Kupfer* ist indes diese Reaktion auch bei nicht sulfurierten Halogenderivaten möglich. Man arbeitet entweder in wässrig-alkalischer Lösung unter Druck mit KCN und wenig CuCN⁷ oder in wässrigem Alkohol mit KCN und NiCl_2 ,⁸ am besten aber mit *Cyankupfer und Pyridin*.^{4, 9} So wird z. B. *Terephthalsäure* aus p-Dichlorbenzol in guter Ausbeute erhalten (HANS MEYER, ALICE HOFMANN⁴). Bei dem letztgenannten Verfahren werden die Nitrile als komplexe, pyridinhaltige Verbindungen erhalten, die mit starker Schwefelsäure leicht in die Carbonsäuren verwandelt werden können.

Phthalsäure: o-Brombenzoesäure, KCN, CuCN oder o-Dichlorbenzol, KCN, CuCN (1).

Isophthalsäure: m-Brombenzoesäure, KCN, CuCN oder m-Jodbenzoesäure, KCN, NiCl_2 (2).

Terephthalsäure: p-Dibrombenzol, KCN, CuCN oder p-Dichlorbenzol, KCN, NiCl_2 (3).

1.4-Dimethylterephthalsäure, *Dinitril*: 2.5-Dibrom-p-xylo, CuCN, Pyridin (22).

4.6-Dimethylisophthalsäure, *Dinitril*: 4.6-Dibrom-m-xylo, CuCN, Pyridin (23).

Schmelzen von Salzen mit Natriumformiat.⁴

Isophthalsäure: m-brombenzoesaures oder sulfobenzoesaures K, Na-Formiat.¹⁰ (2).

¹ DUDEN, FREYDAG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 947 (1903).

² Siehe Note 7 auf S. 1154. ³ ODDO: Gazz. chim. Ital. **27 I**, 157 (1897).

⁴ HANS MEYER: Analyse, 5. Aufl., 265, 266 (1931).

⁵ BARTH, SENHOFER: Liebigs Ann. **174**, 242 (1874). — LIMPRICHT; Liebigs Ann. **180**, 88, 92 (1875).

⁶ MERZ, SCHELNBERGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**, 918 (1875). — MERZ, WEITH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 746 (1877).

⁷ ROSENMUND, STRUCK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1752 (1919).

⁸ SLEBODZINSKI: Journ. prakt. Chem. (2), **143**, 120 (1935).

⁹ D. R. P. 293094 (1916). — DIESBACH, SCHMIDT, DECKER: Helv. chim. Acta **6**, 548 (1923).

¹⁰ Ebenso aber auch mit K-Benzooat.

Terephthalsäure: Benzoesäure-1 sulfosaures K-4 (3).¹

4-Methylisophthalsäure: Toluoldisulfosäure-2.4, Na-Formiat (10).

Methylterephthalsäure: 3-Methylbenzoesäuresulfamid 4-K, Na-Formiat (11).

Methode von SANDMEYER.

Phthalsäure, Dinitril: o-Aminobenzonitril nach SANDMEYER (1).

3-Methylphthalsäure, Methylesternitril-2: 2-Amino-3-methylbenzoesäure-methylester diaz., mit $K_2Cu_2(CN)_4$ verkochen. *Dinitril* analog (8).

4-Methylphthalsäure, Dinitril: aus 6-Amino-3-methyl- oder 2-Amino-4-methylbenzonitril nach SANDMEYER (9).

4-Methylisophthalsäure, Dinitril: 3-Amino-4-methylbenzonitril nach SANDMEYER (10).

Durch Umlagerung von Isonitrilen.

Isophthalsäure, Dinitril: m-Phenylendicarbylamin 230° (2).

Terephthalsäure, Dinitril: analog (3).

Mit Chlorameisensäureester.

Isophthalsäureester: m-Dibrombenzol, Chlorameisensäureester, Na-Amalg. (2).

Terephthalsäureester: analog (3).

4.6-Dimethylisophthalsäureester: 4.6-Dibrom-m-xylol, Chlorameisensäureester, Na-Amalgam (23).

Methode von GRIGNARD.

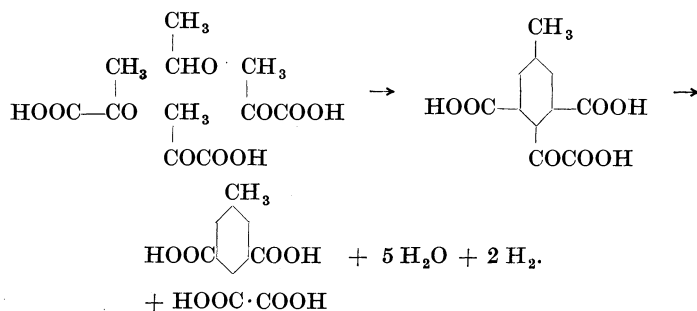
Terephthalsäure: entsteht in geringer Menge bei der Einwirkung von Magnesium und CO_2 auf p-Dibrombenzol.²

Dien-Synthese.

Dibenzcoronendicarbonsäure: Naphthodianthren, Maleinsäureanhydrid (75).

Reaktion von DOEBNER.³

Homologe der Isophthalsäure entstehen neben Oxalsäure durch Einwirkung von Barytwasser auf ein Gemisch von Brenztraubensäure mit einem aliphatischen Aldehyd, z. B. *Uvitinsäure* nach dem Schema:



5-Aethylisophthalsäure: analog mit Propionaldehyd (21).

5-Isopropylisophthalsäure: analog mit Isobutyraldehyd (29).

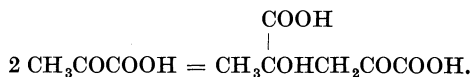
5-Isobutylisophthalsäure: analog mit Isovaleraldehyd (37).

¹ Siehe Note 10 auf S. 1155.

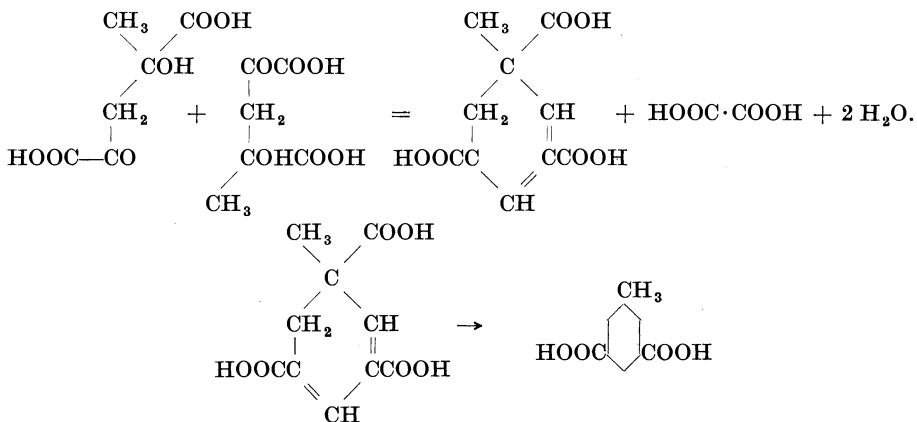
² HOUBEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 3796 (1905).

³ DOEBNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 2377 (1890); **24**, 1746 (1891).

Uvitinsäure kann auch¹ aus Brenztraubensäure allein beim Kochen mit Barytwasser oder besser Natronlauge erhalten werden. Durch Aldolkondensation entsteht zunächst Parabrenztraubensäure:



Diese kondensiert sich unter Austritt von Oxalsäure und Wasser zu Methyl-dihydrotrimesinsäure, die bei weiterem Kochen mit Barytwasser oder besser mit H_2SO_4 bei 125—150° unter Verlust von CO_2 und H_2 quantitativ in *5-Methylisophthalsäure* übergeht:



Terephthalsäure wird in geringer Menge aus Succindialdehyd und verd. NaOH erhalten (3).

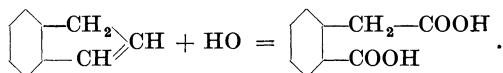
Durch Ringsprengung.

3-Methylphthalsäure: 4-Methylhydrindon-1, KOH (8).

Verbindungen, die ein Carboxyl am Kern und eines in der Seitenkette tragen.

Durch Ringsprengung.

Homophthalsäure: Inden, KMnO_4

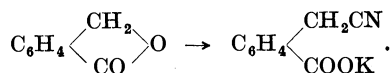


Hydrindon-3, KMnO_4 . Hydrindon-1, H_2SO_4 , CrO_3 . 2-Oximinohydrindon-1, PCl_5 ; *Monoamid-2*: 2-Oximinohydrindon-1, H_2SO_4 (5).

Hydrozimt-o-carbonsäure: Tetralin, Tetrahydro- β -naphthylamin oder 1.2-Dihydronaphthalin, KMnO_4 (15).

Nitrile.

Homophthalsäure, Mononitril: Phthalid, KCN:



¹ WOLFF: Liebigs Ann. 305, 132 (1899).

Dinitril: o-Cyanbenzylchlorid, KCN (5).

Homoisophthalsäure, Dinitril: Cyanbenzylchlorid, KCN (6).

Homoterephthalsäure, Nitril-4: 4'-chlor-p-toluylsaures K, KCN; *Dinitril*: p-Cyanbenzylchlorid, KCN (7).

Verbindungen, welche beide Carboxylgruppen in den Seitenketten tragen.

β-Phenyladipinsäure: Phenylcyclohexanon, KMnO_4 (26 a).

Phenylmalonsäuren.

Phenylmalonsäure: BenzylMgCl, Ä , CO_2 . Dann mit CH_3MgJ , Ä , CO_2 . Bei der Zerlegung bildet sich Phenylmalonsäure und CH_3J .¹ *Diaethylester*: Phenylessigester, Na-, K-, Oxalester. Oder Phenylessigester, Na, K, Aethylcarbonat. *Aethylesternitril*: Benzylcyanid, Kohlensäureester, Na; *2.6-Dinitrodiaethylester*: 2-Chlor-1.3-dinitrobenzol, Na-Malonester (4).

Methylphenylmalonsäure, Diaethylester: Phenylmalonester-Na, CH_3J , Ä^2 (14).

2-Methylphenylmalonsäure, 4.6-Dinitrodiaethylester: 2-Chlor-3.5-dinitrotoluol, Na-Malonester (16).

3-Methylphenylmalonsäure, Dinitrodiaethylester: analog (16).

4-Methylphenylmalonsäure, Dinitrodiaethylester: analog (16).

Benzylmalonsäure, Diaethylester: Benzylchlorid, Na-Malonester; *Amidnitril*: Benzaldehyd, Cyanessigester, NH_3 (13); *m-Chlorderivat*: analog.³

(β-Phenaethyl)malonsäure, Dimethylester: β -Bromaethylbenzol, Na-Malonester (24).

(α-Phenaethyl)malonsäure, Diaethylester: α -Chloraethylbenzol, Na-Malonester, Benzalmalonester, CH_3MgJ , Ä (26).

(γ-Phenylpropyl)malonsäure, Diaethylester: γ -Brompropyl, Na-Malonester (31).

(β-Phenylisopropyl)malonsäure, Diaethylester: β -Bromisopropylbenzol, Na-Malonester (32).

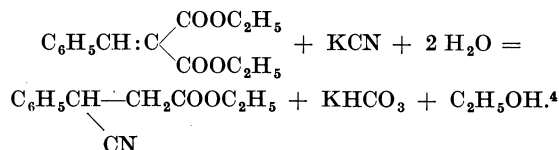
Methyl(β-phenethyl)malonsäure, Diaethylester: β -Phenaethylmalonester-Na, CH_3J (33).

(α-Phenylpropyl)malonsäure, Diaethylester: Benzalmalonester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (34).

β-Isopropyl-β-phenylisobernsteinsäure, Aethylesternitril: α -Cyanzimtsäureester, IsopropylMgBr, Ä (38).

Aethylenbernsteinsäuren.

Phenylbernsteinsäure, Aethylesternitril: Benzalmalonester (und ω -Chlorstyrol) mit KCN:



Dinitril: Benzalacetessigester, HCN, Piperidin. Phenylpropionsäureester, KCN (12).

α-Methylhomophthalsäure, Dinitril: Homophthalsäuredinitril, CH_3J , KOH (17).

¹ IWANOW, SPASSOW: Bull. Soc. chim. France (4), 49, 19 (1931).

² In Alkohol schlechtere Ausbeute.

³ KENNER, WIHAM: Journ. chem. Soc. London 119, 1204 (1921).

⁴ Oder mit Zimtsäureester. HIGGINBOTTOM, LAPWORTH: Journ. chem. Soc. London 121, 51 (1922).

α-Aethylhydrozimt-o-carbonsäure, Aethylsternitrit: *o*-Cyanbenzylchlorid, *α*-Aethylacetessigester, Na-Aethylat (35).

Isobutylphenylbernsteinsäure: Isovaleraldehydcyanhydrin, Benzylcyanid, methylalk.¹ Na-Methylat (35 a).

α-Isopropyl-α'-phenylbernsteinsäure, α'-Nitril: Na-Benzylcyanid, Isobutyraldehydcyanhydrin, H₂SO₄ (36).

Phenylendifettsäuren.

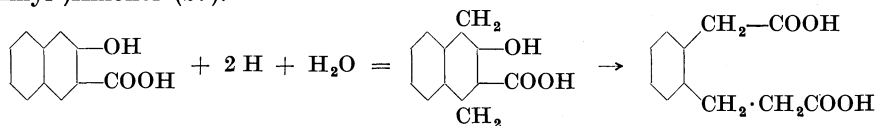
o-Phenylendiessigsäure: 2.3-Dioxytetralin, Chromsäure-Schwefelsäure. 1-Cyanhydrindon-2, KOH; *Dinitril*: *o*-Xylylbromid, KCN (18).

m-Phenylendiessigsäure, Dinitril analog (19).

p-Phenylendiessigsäure, Dinitril analog (20).

o-Phenylenessigsäure-α-propionsäure: 1-Methyl-1-cyanhydrindon-2 oder Methylhydrindoncarbonsäureester, KOH (28).

o-Phenylenessigsäure-β-propionsäure: 2- oder 3-Oxynaphthoesäure, Na, (Amyl-)Alkohol (27).



4-Methylfulvencarbonsäure-1-(β-propionsäure): 4-Methylcyclopentadien-1.3-carbonsäure-1-(β-propionsäure)-2, NaOH, Formalin (30).

VIII. Ungesättigte Dicarbonsäuren.

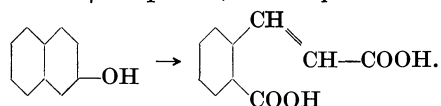
Benzalbernsteinsäure, Diaethylester: Bernsteinsäureester, Benzaldehyd, alk. Na-Aethylat (39). Besser mit Na in Aether.²

Styrylmalonsäure, Aethylsternitrit: Na-Cyanessigester, Phenylacetaldehyd (40).

Benzalmalonsäure: Benzaldehyd, Malonsäure mit Pyrosulfat, Eisessig, NH₃ oder Alanin; *Diaethylester*: Benzaldehyd, Malonester mit Piperidin, HCl oder Acetanhydrid. Oxymethylenmalonester, C₆H₅MgBr, Ä; *Mononitril*: Benzaldehyd, Cyanessigsäure mit NaOH, HCl, NH₂CH₃ oder Amylamin. Oder mit der ber. Menge alk. NH₃ (41).³

Zimtsäurecarbonsäuren.

Zimtsäure-o-carbonsäure: β-Naphthol, KMnO₄:



β-Naphthochinon, H₂O₂; *2-Nitril*: Naphthochinon-1.2-oxim-Na 250°. Oder das Oxim mit Pyridin und Benzolsulfochlorid oder Sulfonylchlorid. 2-Aminozimtsäure nach SANDMEYER (42).

Zimtsäure-m-carbonsäure: Isophthalaldehydsäure, Na-Acetat, Acetanhydrid (43).

Zimtsäure-p-carbonsäure: 4-Terephthalaldehydsäure, Na-Acetat, Acetanhydrid; *4-Nitril*: *p*-Cyanbenzaldehyd, *K*-Acetat, Acetanhydrid (44).

¹ In Aethylalkohol verläuft die Reaktion langsamer und mit schlechterer Ausbeute.

² CORDIER: Ann. Chim. (10), 15, 228 (1931).

³ RODINOW, FEDOROWA: Arch. Pharmaz. 271, 293 (1933) empfehlen letzteres Verfahren allgemein für die Kondensation von aromatischen Aldehyden mit Cyanessigsäure. Die Ausbeuten sind oft quantitativ.

Malonsäuren.

β -Phenyl- α -propylen- α,α -dicarbonsäure, α -Nitril: Acetophenon, Cyanessigsäure, HCl-Piperidin; Aethylesternitril: Acetophenon, Cyanessigeste, ZnCl₂-Anilin (47).

Allylphenylmalonsäure, Dimethylester: Na-Phenylmalonester, Allyljodid (49).
 $(\alpha$ -Styrylaethyl)malonsäure, β' -Nitrodimeylester: Cinnamalmalonsäuredimeylester, Nitromethan-Na (52).

β -Aethyl- β -styrylisobernsteinsäure, Aethylesternitril: Cinnamalcyanessigeste, C₂H₅MgBr, Ä (55).

Cinnamalmalonsäure: Zimtaldehyd, Malonsäure mit Eisessig,¹ alk. NH₃ oder Diaethylamin, Pyridin¹ oder Chinolin (59).

Weitere Malonsäuren.

Hydrinden- β,β -dicarbonsäure, Diaethylester: o-Xylylenbromid, Na-Malonester (48).

β -(Hydrindyl-2-)isobernsteinsäure, Diaethylester: β -Brommethylhydrinden, Na-Malonester (53).

Indenyl-1-malonsäure, Aethylesternitril: α -Hydrindon, Cyanessigeste, Diaethylamin (60).

Indenyl-2-malonsäure, Aethylesternitril: analog (61).

Weitere ungesättigte Dicarbonsäuren.

α -(2-Carboxyphenyl)acrylsäure, β -Chlor- β -bromderivat: 2-Chlor-2.3-dibromhydrindon-1-carbonsäure-3, NaOH (45).

β -Phenylglutaconsäure: Phenylpropionsäureester, Na-Malonester (46).

γ -Phenyl- β -butylen- α,β -dicarbonsäure: Acetophenon, Bernsteinsäureester, Na (50).

β -Methyl- γ -benzylglutaconsäure, Diaethylester: Isodehydracetsäureester, Benzylchlorid, Na-Aethylat (51).

γ -Phenyl- γ -aethylidenbrenzweinsäure: Propiophenon, Bernsteinsäureester, Na-Aethylat (54).

Indendicarbonsäure-1.2, Diaethylester: Benzyloxalessigeste, H₂SO₄ (58).

β,β' -o-Phenylendiacylsäure: Phthalaldehyd, Na-Acetate, Acetanhydrid (62).

β,β' -m-Phenylendiacylsäure: Isophthalaldehyd, Na-Acetate, Acetanhydrid (62 a).

β,β' -p-Phenylendiacylsäure: Terephthalaldehyd, Na-Acetate, Acetanhydrid; Monomeylester: 4-Formylzimtsäureester, Na-Acetate, Acetanhydrid (63).

Isopropyliden(α -methylbenzyliden)bernsteinsäure: Iso(γ -methyl- γ -phenylitaconsäure)ester oder γ -Methyl- γ -phenylitaconsäureester, Aceton, Na-Aethylat. Teraconsäureester, Acetophenon, Na-Aethylat (64).

Isopropyliden(4-methylbenzyliden)bernsteinsäure: p-Toluylaldehyd, Teraconsäureester, Na-Aethylat (65).

IX. Naphthalindicarbonsäuren.

Von allen Naphthalindicarbons ist nur die 1.8-Dicarbonsäure, Naphthalsäure, direkt erhältlich. Von den übrigen Säuren werden die Dinitrile mit mäßigen Ausbeuten aus den Disulfosäuren oder den Halogensulfosäuren oder den Cyan-

¹ Bei Lichtabschluß, zur Vermeidung von Polymerisation.

sulfosäuren mit KCN oder gelbem Blutlaugensalz, vereinzelt auch nach der Methode von SANDMEYER erhalten.¹

Naphthalindicarbonsäure-1.2, Dinitril: 1-chlornaphthalin-2-sulfosaures K, K-Ferrocyanid (66).

Naphthalindicarbonsäure-1.4, Dinitril: 4-bromnaphthalin-1-sulfosaures K oder naphthalin-1.4-disulfosaures Na, KCN.

Naphthalindicarbonsäure-1.5, Dinitril: 1.5-Diaminonaphthalin nach SANDMEYER (68).

Naphthalindicarbonsäure-1.6, Dinitril: 2-cyannaphthalin-5-sulfosaures K, KCN (69).

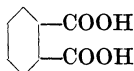
Naphthalindicarbonsäure-1.8: Perinaphthindantrion-2.3, Sodalösung. Acenaphthen, Eisessig, Na₂Cr₂O₇; *4-Nitroderivat:* Nitroacenaphthen, Eisessig, Na₂Cr₂O₇; *Dinitril:* naphthalin-1.8-disulfosaures K(Na), KCN; *Mononitril:* Periaminonaphthoesäure nach SANDMEYER (70).

Naphthalindicarbonsäure-2.7, Dinitril: naphthalin-2.7-disulfosaures K(Na), KCN (71).

α-Naphthylmalonsäure: α-Naphthaldehyd, Malonsäure, alk. NH₃ (71a).

Beschreibung der Synthesen.

1. Phthalsäure

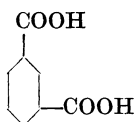


1. Salicylsäure, Ameisensäure, K-Ferrocyanid, H₂SO₄ erhitzen.²

2. o-Brombenzoesäure, KCN, wenig CuCN, verd. A 8 Stn. 210°.³ Oder o-Dichlorbenzol, KCN, CuCN 25proz. A 210°.⁴

Dinitril: o-Aminobenzonitril nach SANDMEYER. A: gering.⁵

2. Isophthalsäure



1. 10 g K-Bezoat, 20 g Na-Formiat schmelzen. A: 15%.⁶ Ebenso mit m-brombenzoesaurem K⁷ oder mit Sulfobenzoesäure. A: 12%.⁸

2. m-Brombenzoesäure, KCN, wenig CuCN verd. A 8 Stn. 210°.³

3. 7 g m-Jodbenzoesäure, 7 g 95proz. A, 6 g KCN, 3,5 g NiCl₂ · 6 aq, 17 g Wasser Rohr 20 Stn. 260—270°. A: 99,4%.⁹

Diaethylester: 20 g m-Dibrombenzol, 40 g Chlorameisensäureester, 14 g lproz. Na-Amalg. 8 Stn. kochen.¹⁰

Dinitril: m-Phenylendicarbylamin 230—260°.¹¹

¹ Neuerdings wurden sämtliche 10 Dicyannaphthaline aus den cyannaphthalin-sulfosauren K-Salzen mit K₃[Fe(CN)₆] oder KCN bei 320—390°, 40 mm in CO₂ dargestellt. BRADBROOK, LINSTAD: Journ. chem. Soc. London 1936, 1739.

² GUYARD: Bull. Soc. chim. France (2), 29, 248 (1878).

³ ROSENMUND, STRUCK: Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 1752 (1919).

⁴ D. R. P. 327 049 (1920).

⁵ PINNOW, SÄMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 29, 630 (1896).

⁶ RICHTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 6, 877 (1873).

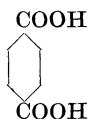
⁷ ADOR, V. MEYER: Liebigs Ann. 159, 16 (1871).

⁸ V. MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 6, 1146 (1873).

⁹ SLEBODZINSKI: Journ. prakt. Chem. (2), 143, 120 (1935).

¹⁰ WURSTER: Liebigs Ann. 176, 149 (1875).

¹¹ KAUFLEDER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 1579 (1901).

3. *Terephthalsäure*

1. 10 g Succinaldehyd wiederholt (3 T) in üb. verd. NaOH eindampfen. A: gering.¹
 2. K-Benzolat, 2 T. Na-Formiat schmelzen.² Oder mit benzoessäure-1-sulfosaurem K-4.¹
 3. 5 g p-Dibrombenzol, 10 g KCN, wenig CuCN, verd. A Rohr 8 Stn. 250°.³
 4. 10 g p-Dichlorbenzol, 31,5 g 95proz. A, 26,5 g KCN, 16 g NiCl₂ · 6 aq, 74 g Wasser Rohr 20 Stn. 260—270°. A: 12,4%.⁴
- Diaethylester*: 10 g p-Dibrombenzol, 10 g Chlorameisensäureester, üb. 1proz. Na-Amalg. 6 Stn. 110°.⁵
- Dinitril*: p-Phenylendicarbylamin 230—260°. A: 50%.⁶

4. *Phenylmalonsäure* C₆H₅CH(COOH)₂.

- Diaethylester*: 1. 0,055 At. K, 0,495 At. Na, 250 ccm Ä, 1 Mol Oxalester, 0,5 Mol Phenylessigester 24 Stn. stehen. A: 80%.⁷
2. 0,275 At. Na, 0,275 At. K, 250 ccm Bzl bis zur beginnenden Kristallisation abkühlen, 0,5 Mol Phenylessigester, 2 Mol Aethylcarbonat rasch einrühren. 24 Stn. stehen. A: 49%.⁷
- Aethylesternitril*: 56 g Benzylcyanid, 56 g Kohlensäureester, 350 ccm Ä, 10,9 g Na kühlen, 12 Stn. stehen. A: 50 g.⁸
- 2,6-Dinitrodiäthylester*: 10 g 2-Chlor-1,3-dinitrobenzol, Ä + 2,3 g Na, 16 g Malonester, 150 ccm Ä 12 Stn. kochen. A: fast quant.⁹

5. *Homophthalsäure* HOCC₆H₄CH₂COOH.

1. 60 ccm Inden, 60 ccm Wasser, 200 g KMnO₄ (6proz.) 3 Stn. 40° rühren, 12 Stn. stehen. A: 16,5 g.¹⁰
 2. Hydrindon-3, Ä, kaltges. KMnO₄ schütteln.¹¹
 3. 3 g 2-Oximinohydrindon-1, 10 g PCl₅, 20 ccm Ä 1/2 St. stehen.¹²
 4. 18 g 1-Hydrindon, 800 ccm (300 g CrO₃, 250 ccm H₂SO₄, 3 l Wasser) 4 Min. kochen. A: 17 g.¹³
- Mononitril*: 10 g Phthalid, 10 g 96proz. KCN 4 Stn. 180—185°. A: 95%.¹⁴
- Dinitril*: 30 g o-Cyanbenzylchlorid, 15 g KCN, 60 ccm Wasser, 300 ccm A 3/4 Stn. Wb. A: 25 g.¹⁵
- Moroamid-2*: 2 g 2-Oximinohydrindon-1, 100 g H₂SO₄ E.K. 12 Stn. stehen. A: 1 g.¹⁶

¹ REMSEN: Liebigs Ann. 178, 290 (1875).² Siehe Note 7 auf S. 1161.³ Siehe Note 3 auf S. 1161.⁴ Siehe Note 9 auf S. 1161.⁵ BONZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 18, 2305 (1885).⁶ Siehe Note 11 auf S. 1161.⁷ SKINNER: Journ. Amer. chem. Soc. 59, 322 (1937).⁸ BODROUX: Bull. Soc. chim. France (4), 9, 652 (1911).⁹ BORSCHKE, RANTSCHKEFF: Liebigs Ann. 379, 180 (1911).¹⁰ WEGSCHEIDER, GLOGAU: Monatsh. Chem. 24, 937 (1903).¹¹ WISLICENUS, BENEDIKT: Liebigs Ann. 275, 354 (1893).¹² PERKIN, ROBINSON: Journ. chem. Soc. London 91, 1082 (1907).¹³ INGOLD, PIGGOT: Journ. chem. Soc. London 123, 1483 (1923).¹⁴ WISLICENUS: Liebigs Ann. 233, 102 (1886).¹⁵ GABRIEL, OTTO: Ber. Dtsch. chem. Ges. 20, 2224 (1887).¹⁶ PETERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 240 (1907).

6. Homoisophthalsäure $\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$.

Dinitril: 6 g m-Cyanbenzylchlorid, 3 g KCN, 25 ccm Wasser, 60 ccm A $\frac{3}{4}$ Stn. kochen.¹

7. Homoterephthalsäure $\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$.

Nitril-4: 4'-chlor-p-toluylsaures K, wenig Wasser, A, KCN.²

Dinitril: 6 g p-Cyanbenzylchlorid, 3 g KCN, 25 ccm Wasser, 60 ccm A $\frac{3}{4}$ Stn. kochen.²

8. 3-Methylphthalsäure $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2$.

3 g 4-Methylhydrindon-1, 12 g konz. HNO_3 , 36 ccm Wasser $1\frac{1}{2}$ T kochen.³

Methylesternitril-2: 2-Amino-3-methylbenzoesäuremethylester diaz., bei 40° in alkoholhaltiger $\text{KCu}(\text{CN})_2$ kochen. A: 90%.⁴

Dinitril: 11 g 6-Amino-2-methylbenzonnitril diaz., mit $\text{KCu}(\text{CN})_2$ 2 Stn. kochen. A: 22 g.⁵

9. 4-Methylphthalsäure $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2$.

Dinitril: 1. 10 g 6-Amino-3-methylbenzonnitril in 35 g 25proz. HCl, 25 g Wasser $30^\circ + 5,5$ g NaNO_2 , 50 ccm Wasser zu 25 g CuSO_4 , 27,5 g KCN, 150 ccm Wasser 40° . A: 65%.⁶

2. 2-Amino-4-methylbenzonnitril nach SANDMEYER. A: fast quant.⁷

10. 4-Methylisophthalsäure $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$.

20 g Toluoldisulfosäure-2.4, 40 g Na-Formiat schmelzen bis dunkelgrün.⁸

Dinitril: 3-Amino-4-methylbenzonnitril nach SANDMEYER.⁹

11. Methylterephthalsäure $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$.

10 g 3-Methylbenzoesäuresulfamid-4-K, 10 g Na-Formiat bei möglichst niedriger Temperatur schmelzen. A: gering.¹⁰

12. Phenylbernsteinsäure $\text{HOOCCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOH}$.

Aethylesternitril: 50 g Benzalmalonester, 700 ccm A + 14 g KCN, 70 ccm Wasser 7 Stn. 60° . A: 33 g.¹¹

Dinitril: 1. 5 g Benzalacetessigester, 2 ccm HCN, 5 Tr. Piperidin 0° 3 T stehen.¹²
2. Phenylpropionsäureester, 2 Mol KCN verd. A mehrere Stunden kochen.¹³

13. Benzylmalonsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Diaethylester: 160 g Malonester, 11,5 g Na in 150 ccm A $0^\circ + 63,2$ g Benzylchlorid. Mehrere Stunden Wb. A: 85%.¹⁴

Amidnitril: Benzaldehyd, Cyanessigester, 22proz. NH_3 .¹⁵

¹ REINGLASS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 2417 (1891).

² MELLINGSHAFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 3209 (1889).

³ YOUNG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 2106 (1892).

⁴ MÜLLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 423 (1909).

⁵ GABRIEL, THIEME: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1083 (1919).

⁶ FINDEKLEE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 3545 (1905).

⁷ NIEMENTOWSKI: Monatsh. Chem. **12**, 624 (1891).

⁸ SENHOFER: Liebigs Ann. **164**, 134 (1872).

⁹ BORSCHKE: Liebigs Ann. **386**, 368 (1911).

¹⁰ REMSEN, ILES: Amer. chem. Journ. **1**, 119 (1880).

¹¹ BREDT, KALLEN: Liebigs Ann. **293**, 344 (1896).

¹² KNOEVENAGEL, SCHLÜCHTERER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 4069 (1904).

¹³ COBB: Amer. chem. Journ. **45**, 604 (1911).

¹⁴ LEUCHS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1509 (1911).

¹⁵ GUARESCHI: Acad. Torino **37**, 15/16 (1902).

14. *Methylphenylmalonsäure* $C_6H_5C(CH_3)(COOH)_2$.
Diaethylester: Phenylmalonester-Na, CH_3J , Ä. A: 77%.¹
15. *Hydrozimt-o-carbonsäure* $HOOC C_6H_4 CH_2 CH_2 COOH$.
 1. Tetralin mit 3proz. $KMnO_4$ in H_2SO_4 -haltigem Wasser 10—15°. A: gut.²
 2. 7 g 1.2-Dihydronaphthalin, 400 ccm Wasser + 23 g $KMnO_4$, Wasser 7—10° rühren. A: 4 g.³
16. *2-Methylphenylmalonsäure* $CH_3 C_6H_4 CH(COOH)_2$.
4.6-Dinitrodiaethylester: 21 g 2-Chlor-3.5-dinitrotoluol, 37 g Na-Malonester, 500 ccm Ä 20 Stn. kochen.⁴
 Analog die entsprechenden Derivate der 3- und 4-Methylphenylmalonsäure.⁴
17. α -*Methylhomophthalsäure* $HOOC C_6H_4 CH(CH_3)COOH$.
Dinitril: 5,7 g Homophthalsäuredinitril, 30 ccm A, 3 ccm CH_3J + 2,25 g KOH, 20 ccm A Wb. bis neutral. A: 4,2 g.⁵
18. *o-Phenylendiessigsäure* $C_6H_4(CH_2COOH)_2$.
 1. 10 g 2.3-Dioxytetralin, wenig Eg, Wasser + 20 g $K_2Cr_2O_7$, Wasser, 135 g 20proz. H_2SO_4 2 T stehen + 2mal je 1 T mit 12 g $K_2Cr_2O_7$, 100 g H_2SO_4 stehen.⁶
 2. 1-Cyanhydrindon-2, üb. wäss. KOH 12 Stn. kochen.⁷
Dinitril: o-Xylylenbromid allm. auf 10% Üb. KCN, wenig Wasser, 3 Vol. A. Kochen, $\frac{1}{2}$ St. stehen.⁷
19. *m-Phenylendiessigsäure* $C_6H_4(CH_2COOH)_2$.
Dinitril: m-Xylylenbromid allm. in fast sied. wäss.-alk. KCN (10% Üb.) 3 Stn. Wb. A: 55%.⁸
20. *p-Phenylendiessigsäure* $C_6H_4(CH_2COOH)_2$.
Dinitril: 15 g p-Xylylendichlorid, A, 8 g KCN, wenig Wasser, Wb. A: 50%.⁹
21. *5-Aethylisophthalsäure* $C_2H_5C_6H_3(COOH)_2$.
 50 g Brenztraubensäure, 16 g Propionaldehyd + 120 g krist. $Ba(OH)_2$, 1 l Wasser 20 Stn. kochen. A: 5 g.¹⁰
22. *1.4-Dimethylterephthalsäure* $(CH_3)_2C_6H_2(COOH)_2$.
Dinitril: 2.5-Dibrom-p-xylol, 20 g $CuCN$, 100 g Pyridin Rohr 8 Stn. 200°. ¹¹
23. *4.6-Dimethylisophthalsäure* $(CH_3)_2C_6H_2(COOH)_2$.
Diaethylester: 4.6-Dibrom-m-xylol, viel Ä, üb. Chlorameisensäureester, üb. 5proz. Na-Amalg. im Autoklaven 36 Stn. 110°, mehrere Stunden 20 at.¹²
Dinitril: 4.6-Dibrom-m-xylol, 20 g $CuCN$, 100 g Pyridin Rohr 8 Stn. 200°. ¹¹
24. (β -Phenaethyl)malonsäure $C_6H_5CH_2CH_2CH(COOH)_2$.
Dimethylester: Na-Malonester, β -Bromaethylbenzol, A 6 Stn. kochen. A: 68%.¹³

¹ STAUDINGER, RUŽICKA: Liebigs Ann. **380**, 288 (1911).² BRAUN, DEUTSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1271 (1912).³ STRAUS, LEMMEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 239 (1913).⁴ BORSCHKE, FIEDLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2121 (1913).⁵ GABRIEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 2501 (1887).⁶ BAMBERGER, LODTER: Liebigs Ann. **288**, 76 (1895).⁷ MOORE, THORPE: Journ. chem. Soc. London **93**, 175 (1908).⁸ BRAUN, KARPF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 102 (1920).⁹ KIPPING: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 43 (1888).¹⁰ DOEBNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 1746 (1891).¹¹ DIESBACH: Helv. chim. Acta **6**, 540 (1923).¹² SCHNAPAUFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 2509 (1886).¹³ SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 1599 (1918).

25. *ω*-Phenylbrenzweinsäure $C_6H_5CH(COOH)CH(CH_3)COOH$.

1-Phenylcyclopropandicarbonsäure-1.2-anhydrid in KOH lösen + üb. 2¹/₂proz. Na-Amalg. 12 Stn. stehen.¹

26. (*α*-Phenaethyl)malonsäure $C_6H_5CH(CH_3)CH(COOH)_2$.

Diaethylester: 1. *α*-Chloroethylbenzol, 1¹/₂ Mol Na-Malonester 10 Stn. kochen.²

2. Benzalmalonester, CH_3MgJ , Ä.³

26 a. *β*-Phenyladipinsäure.

Phenylcyclohexanon, 3proz. $KMnO_4$, wenig Na_2CO_3 0° rühren. A: 50%.⁴

27. *o*-Phenylenessigsäure-*β*-propionsäure $HOOCCH_2C_6H_4CH_2CH_2COOH$.

1. 5 g 2-Oxynaphthoesäure-1, 100 g A + 10 g Na 20 Min. stehen + 5 g Na 105° + 10 g Na, 100 g A 2 Stn. 105°. A: 5,1 g.⁵

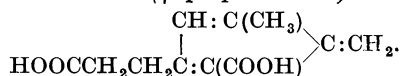
2. 10 g 3-Oxynaphthoesäure-2, 250 g Amylalkohol + 10 g Na, 50 g Amylalkohol 3 Stn. 160—165°, wobei noch 30 g Na eintr., + 20 g Na 2 Stn. 160—165°. A: 8 g.⁵

28. *o*-Phenylenessigsäure-*α*-propionsäure $HOOCCH_2C_6H_4CH(CH_3)COOH$.

1-Methyl-1-cyanhydrindon-2 + 50% üb. methylalk. KOH kochen.⁶ Oder 5 g 1-Methyl-2-hydrindon-1-carbonsäureester, 10 g 15proz. methylalk. KOH 5 Min. stehen.⁷

29. 5-Isopropylisophthalsäure $(CH_3)_2CHC_6H_3(COOH)_2$.

50 g Brenztraubensäure, 20 g Isobutyraldehyd, 120 g $Ba(OH)_2$, 1 l Wasser 20 Stn. kochen. A: 10 g.⁸

30. 4-Methylfulvenearbonsäure-1-(*β*-propionsäure-)2

4-Methylcyclopentadien-1.3-carbonsäure-1-(*β*-propionsäure-)2, verd. NaOH, üb. 40proz. Formalin Wb.⁹

31. (*γ*-Phenylpropyl)malonsäure $C_6H_5CH_2CH_2CH_2CH(COOH)_2$.

Diaethylester: 1¹/₂ Mol Na-Malonester, *γ*-Brompropylbenzol 6 Stn. Wb.¹⁰

32. (*β*-Phenylisopropyl)malonsäure $C_6H_5CH_2CH(CH_3)CH(COOH)_2$.

Diaethylester: 35 g *β*-Bromisopropylbenzol + 8 g Na, 56 g Malonester, 120 ccm A Wb. A: 25 g.¹¹

33. Methyl(*β*-phenylaethyl)malonsäure $C_6H_5CH_2CH_2C(CH_3)(COOH)_2$.

Diaethylester: *β*-Phenylaethylmalonester-Na, Bzl, CH_3J mehrere Tage Wb. A: 80%.¹¹

34. (*α*-Phenylpropyl)malonsäure $C_6H_5CH(C_2H_5)CH(COOH)_2$.

Diaethylester: Benzalmalonester, Ä auf üb. C_2H_5MgBr , Ä. A: quant.¹²

¹ RUHEMANN: Journ. chem. Soc. London **81**, 1216 (1902).

² E. FISCHER, SCHMITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 353 (1906).

³ KOHLER: Amer. chem. Journ. **34**, 145 (1905).

⁴ BRAUN, WEISSBACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1788 (1931).

⁵ EINHORN, LUMSDEN: Liebigs Ann. **286**, 268 (1895).

⁶ MOORE, THORPE: Journ. chem. Soc. London **93**, 182 (1908).

⁷ PERKIN, TITLEY: Journ. chem. Soc. London **121**, 1570 (1922).

⁸ DOEBNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 1748 (1891).

⁹ DUDEN, FREYDAG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 951 (1903).

¹⁰ PRZEWAŁSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **49**, 570 (1917).

¹¹ SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 1599 (1918).

¹² REYNOLDS: Amer. chem. Journ. **44**, 315 (1910).

35. α -Aethylhydrozimt-o-carbonsäure $\text{HOCC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$.

Aethylesternitril: 5 g o-Cyanbenzylchlorid, 20 ccm A, 5,3 g α -Aethylacetessigester + 17 ccm 2 n-Na-Aethylat 48 Stn. Wb.¹

35 a. *Isobutylphenylbernsteinsäure.*

Nitril: 8 g Isovaleraldehydcyanhydrin, 8 g Benzylcyanid, Methanol, 1,5 g Na mehrere Stunden stehen.²

36. α -Isopropyl- α' -phenylbernsteinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

α' -*Nitril:* Na-Benzylcyanid, Isobutyraldehydcyanhydrin, etwas üb. H_2SO_4 Wb.³

37. *5-Isobutylisophthalsäure* $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2$.

50 g Brenztraubensäure, 25 g Isovaleraldehyd, 120 g krist. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 1 l Wasser 20 Stn. kochen. A: 8 g.⁴

38. β -Isopropyl- β -phenylisobernsteinsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Aethylesternitril: IsopropylMgBr, Ä, α -Cyanzimsäureester stehen.⁵

39. *Benzalbernsteinsäure* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.

Diaethylester: 75 g Bernsteinsäureester, 46 g Benzaldehyd, 57 g Na-Aethylat, 550 ccm A 3 Stn. Wb. A: 31 g.⁶

40. *Styrylmalonsäure* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCH}(\text{COOH})_2$.

Aethylesternitril: 2,3 g Na, 11,5 g Cyanessigester, 28 g A, 12 g Phenylacetaldehyd 1 St. Wb.⁷

41. *Benzalmalonsäure* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C}(\text{COOH})_2$.

1. 10 g Benzaldehyd, 9 g Malonsäure, 28 g K-Pyrosulfat 3 Stn. Wb. A: 75%.⁸

2. 150 g Benzaldehyd, 150 g Malonsäure, 75 g Eg 10 Stn. Wb. A: 120 g.⁹

3. 100 g Benzaldehyd, 100 g Malonsäure + 10 g Ammoniummalonat 60°. A: 80%.¹⁰ Oder Benzaldehyd, Na-Malonat, Wasser, Alanin 37°. ¹¹

Diaethylester: 1. 70 g Benzaldehyd, 100 g Malonester, 2 g Piperidin, 2 T stehen, Vorlauf nochmals ebenso behandeln. A: 85%.¹²

2. Oxymethylenmalonester, üb. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹³

3. Benzaldehyd, Malonester 0° mit HCl sätt., 8 T stehen, im Vakuum, CO_2 -Strom, dest. A: quant.¹⁴

4. Benzaldehyd, Malonester, Acetanhydrid 10 Stn. Rohr 150—160°. A: quant.¹⁴

Mononitril: 1. 100 g Benzaldehyd, 1,06 Mol cyanessigsäures Na, 5 g NaOH, 400 ccm Wasser 40° 1 St. stehen. A: 70%.¹⁵

2. Benzaldehyd, Cyanessigsäure, $\frac{1}{100}$ Mol $\text{NH}_2\text{CH}_3 \cdot \text{HCl}$ mehrere Stunden Wb.¹⁶

Oder 5 g Benzaldehyd, 4 g Cyanessigsäure, 0,02 g Amylamin.¹⁷ A: ausgezeichnet. Oder mit der ber. Menge alk. NH_3 . A: fast quant.¹⁸

¹ LANDSBERGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 2888 (1898).

² UPSON, THOMSEN: Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 181 (1922).

³ AVERY, UPSON: Journ. Amer. chem. Soc. **30**, 602 (1908).

⁴ DOEBNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 1749 (1891).

⁵ KOHLER, REIMER: Amer. chem. Journ. **33**, 355 (1905).

⁶ STOBBL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 4353 (1908).

⁷ HAWORTH: Journ. chem. Soc. London **95**, 482 (1909).

⁸ ODELL, HINES: Journ. Amer. chem. Soc. **35**, 82 (1913).

⁹ BAKUNIN: Gazz. chim. Ital. **31 II**, 73 (1901).

¹⁰ D. R. P. 164 296 (1905). ¹¹ DAKIN: Journ. biol. Chemistry **7**, 54 (1909).

¹² KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 2591 (1898).

¹³ REYNOLDS: Amer. chem. Journ. **44**, 314 (1910).

¹⁴ CLAISEN, CRISMER: Liebigs Ann. **218**, 131 (1883). ¹⁵ Org.-Synth. I, 175 (1932).

¹⁶ D. R. P. 161 171 (1904). ¹⁷ D. R. P. 164 296 (1905).

¹⁸ RODINOW, FEDOROWA: Arch. Pharmaz. **271**, 293 (1933).

42. *Zimtsäure-o-carbonsäure* $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHCOOH}$.

1. 30 g β -Naphthol, 30 g KOH, 1 l Wasser + 50 g KMnO_4 , 1 l Wasser i. d. K. kurz stehen. A: 6,5%.¹
2. 1 g β -Naphthochinon, Eg + 1 ccm 30proz. H_2O_2 mehrere Tage i. d. K. A: 1 g.²
- 2-Nitril: 1. Naphthochinon-1.2-oxim-Na, Sand, Kieselgur 250°. ³
2. 5 g Naphthochinon-1.2-oxim-1, 20 ccm Pyridin rasch + 5,5 g Benzolsulfchlorid, Ä oder mit Sulfonylchlorid.⁴
3. 2-Aminozimtsäure nach SANDMEYER, Wb. A: 50%.⁵

43. *Zimtsäure-m-carbonsäure* $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHCOOH}$.

4 g Isophthalaldehydsäure, 4 g Na-Acetat, 6 g Acetanhydrid 4 Stn. 150—160° im CO_2 -Strom.⁶

44. *Zimtsäure-p-carbonsäure* $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHCOOH}$.

4 g Terephthalaldehydsäure, 4 g Na-Acetat, 6 g Acetanhydrid 4 Stn. 150—160° CO_2 -Strom.⁶

4-Nitril: 3 g p-Cyanbenzaldehyd, 4 g K-Acetat, 10 g Acetanhydrid 8 Stn. kochen.⁷

45. α -(2-Carboxyphenyl)acrylsäure $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{C}(:\text{CH}_2)\text{COOH}$.

β -Chlor- β -bromderivat: 2-Chlor-2.3-dibromhydrindon-1-carbonsäure-3, verd. NaOH kurz stehen i. d. K.⁸

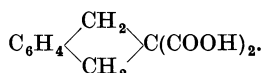
46. β -Phenylglutaconsäure $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5):\text{CHCOOH}$.

Na-Malonester, Phenylpropionsäureester, Bzl Wb.⁹

47. β -Phenyl- α -propylen- α - α -dicarbonsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3):\text{C}(\text{COOH})_2$.

α -Nitril: Acetophenon, Cyanessigsäure, HCl-Piperidin.¹⁰

Aethylesternitril: Cyanessigester, 2 Mol Acetophenon, 0,2 Mol Anilin- ZnCl_2 12 Stn. 130°. A: 30%.¹¹

48. *Hydrinden- β - β -dicarbonsäure*

Diaethylester: 35 g o-Xylylendibromid, 250 ccm Ä + 6,3 g Na, Malonester, 70 g A, 250 ccm Ä 3 Stn. stehen. A: 75%.¹²

49. *Allylphenylmalonsäure* $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{COOH})_2$.

Diaethylester: Na-Phenylmalonester, 10 T. A, kl. Üb. Allyljodid Wb. bis neutral. A: 80%.¹³

50. γ -Phenyl- β -butylen- α - β -dicarbonsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3):\text{C}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.

165,5 g Acetophenon, 240 g Bernsteinsäureester + 63,5 g Na, 800 g A E.K. A: 75%.¹⁴

¹ EHRLICH, BENEDIKT: Monatsh. Chem. **9**, 528 (1888).

² BÖESEKEN, LICHTENSTADT, MILO, VAN MARLEN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **30**, 146 (1911). ³ D. R. P. 116123 (1900).

⁴ WERNER, FIGUET: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 4310 (1904).

⁵ GABRIEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 1610 (1916).

⁶ SIMONIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1587 (1912).

⁷ MOSES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 2625 (1900).

⁸ ZINCKE, ENGELHARDT: Liebigs Ann. **283**, 357 (1894).

⁹ BLAND, THORPE: Journ. chem. Soc. London **101**, 861 (1912).

¹⁰ D. R. P. 162281 (1905).

¹¹ SCHEIBER, MEISEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 260 (1915).

¹² PERKIN, RÉVAY: Journ. chem. Soc. London **65**, 232 (1894).

¹³ PICKARD, YATES: Journ. chem. Soc. London **95**, 1015 (1909).

¹⁴ STOBBE: Liebigs Ann. **308**, 140 (1899).

51. β -Methyl- γ -benzylglutaconsäure $C_6H_5CH_2C(COOH):C(CH_3)CH_2COOH$.

Diaethylester: 60 g Isodehydracetsäureester, 1 Vol. A, 2 Mol Na-Aethylat — 5°, 15 Min. 0° + üb. Benzylchlorid 1 St. stehen, Wb.¹

52. (α -Styrylaethyl)malonsäure $C_6H_5CH:CHCH(CH_3)CH(COOH)_2$.

β' -Nitrodimeylester: 26,5 g Cinnamalmalonsäuredimeylester 0°, 10 ccm Nitromethan-Na, Methanol schütteln. A: 87%.²

53. β -(Hydrindyl-2-)isobernsteinsäure



Diaethylester: 8,4 g β -Brommethylhydrinden + 0,9 g Na, 6,4 g Malonester, 14 ccm A 10 Stn. Wb. A: 7,5 g.³

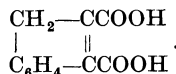
54. γ -Phenyl- γ -aethylidenbrenzweinsäure $C_6H_5C(:CHCH_3)CH(COOH)CH_2COOH$.

51 g Na-Aethylat, Ä, 50 g Propiophenon, 65 g Bernsteinsäureester 5 T E.K. A: 80%.⁴

55. β -Aethyl- β -styrylisobernsteinsäure $C_6H_5CH:CHCH(C_2H_5)CH(COOH)_2$.

Aethylesternitril: Cinnamalcyanessigester allm. auf 2,5 Mol C_2H_5MgBr , Ä kochen. A: quant.⁵

58. Indendicarbonsäure-1.2



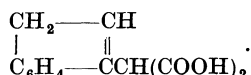
Diaethylester: Benzyloxalessigester, 8 T. H_2SO_4 0° 1 St. stehen.⁶

59. Cinnamalmalonsäure $C_6H_5CH:CHCH:C(COOH)_2$.

1. 200 g Zimtaldehyd, 200 g Malonsäure, 200 g Eg 9 Stn. Wb. bei Lichtabschluß. A: 120 g.^{7, 8}

2. 1,3 g Zimtaldehyd, 1,2 g Malonsäure, 2 Mol 8proz. alk. NH_3 im Vakuum eindampfen. A: 85%. Oder mit Diaethylamin 100°.⁹ Oder + Pyridin 9 Stn. Wb. Bei Lichtabschluß. A: gut.¹⁰ Oder + Chinolin 14 T stehen. A: quant.¹¹

60. Indenyl-1-malonsäure



Aethylesternitril: 19 g α -Hydrindon, 16 g Cyanessigester, 6,5 g Diaethylamin 24 Stn. 40°. A: 55%.¹²

¹ KON, WATSON: Journ. chem. Soc. London 1932, 6.

² KOHLER, ENGELBRECHT: Journ. Amer. chem. Soc. 41, 767 (1919).

³ KENNER: Journ. chem. Soc. London 105, 2695 (1914).

⁴ STOBBE, NIEDENZU: Liebigs Ann. 321, 94 (1902).

⁵ MACLEOD: Amer. chem. Journ. 44, 347 (1910).

⁶ AUWERS: Liebigs Ann. 415, 167 (1918).

⁷ LIEBERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 1439 (1895).

⁸ Mit Ca-Malonat. Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 699 (1923).

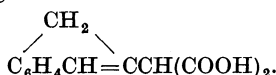
⁹ D. R. P. 164 296 (1905).

¹⁰ DOEBNER, SCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 149 (1907).

¹¹ RIIBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 2274 (1904).

¹² INGOLD, THORPE: Journ. chem. Soc. London 115, 150 (1919).

61. Indenyl-2-malonsäure



Aethylesternitril: 10 g β -Hydrindon, 9 g Cyanessigester + 30 Tr. Diaethylamin schütteln, kühlen, 48 Stn. stehen. A: 65%.¹

62. β . β' -o-Phenylendiacrylsäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}:\text{CHCOOH})_2$.

3 g o-Phthalaldehyd, 5 g Na-Acetat, 10 g Acetanhydrid 140—150° 3 Stn. rühren. A: 20%.²

62 a. β . β' -m-Phenylendiacrylsäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}:\text{CHCOOH})_2$.

25 g Isophthalaldehyd, 50 g Na-Acetat, 37,5 cem 4-Acetanhydrid 7 Stn. 150°. 1 T stehen + 37,5 g Acetanhydrid 10 Stn. 140°.³

63. β . β' -p-Phenylendiacrylsäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}:\text{CHCOOH})_2$.

10 g Terephthalaldehyd, 20 g Na-Acetat, 15 g Acetanhydrid 7 Stn. 150°, + 15 g Acetanhydrid 12 Stn. 150°. A: 12 g.⁴

Monoäthylester: 10 g 4-Formylzimtsäureester, 10 g Na-Acetat, 20 g Acetanhydrid mehrere Stunden 160°. A: gut.⁵

64. *Isopropyliden*(α -methylbenzyliden)bernsteinsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3):\text{C}(\text{COOH})\cdot\text{C}(\text{COOH})\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

1. Iso(γ -methyl- γ -phenylitaconsäure)ester, Aceton, Na-Aethylat, A (Ä).⁶
2. γ -Methyl- γ -phenylitaconsäureester, 3,5 g Aceton + 2,6 g Na, 40 g A E.K. 8 T, dann Wb.⁶
3. 4 g Teraconsäureester, 3 g Acetophenon + 0,8 g Na, 15 g A E.K., dann Wb.⁶

65. *Isopropyliden*(4-methylbenzyliden)bernsteinsäure $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{C}(\text{COOH})\cdot\text{C}(\text{COOH})\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

11 g p-Toluyaldehyd, 20 g Teraconsäureester E.K. auf 12,8 g Na-Aethylat, Ä schichten. Mehrere Tage E.K.⁷

66. *Naphthalindicarbonsäure-1.2* $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$.

Dinitril: 1-chlornaphthalinsulfosaures 2-K, K-Ferrocyanid im raschen CO_2 -Strom dest. A: 12%.⁸

67. *Naphthalindicarbonsäure-1.4* $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$.

Dinitril: 1. 4-bromnaphthalinsulfosaures 1-K, KCN dest.⁹
2. 10 g naphthalin-1.4-disulfosaures Na, 15 g KCN dest. A: 50%.¹⁰

68. *Naphthalindicarbonsäure-1.5* $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$.

Dinitril: 1.5-Diaminonaphthalin nach SANDMEYER.¹¹

69. *Naphthalindicarbonsäure-1.6* $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{COOH})_2$.

Dinitril: 2,7 g 2-cyannaphthalinsulfosaures 5-K, 3,2 g KCN im CO_2 -Strom dest. A: 25%.¹²

¹ Siehe Note 12 auf S. 1168. ² THIELE, FALK: Liebigs Ann. **347**, 117 (1906).

³ RUGGLI, STAUB: Helv. chim. Acta **17**, 1523 (1934).

⁴ EPHRAIM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2784 (1901).

⁵ Löw: Liebigs Ann. **231**, 377 (1885).

⁶ STOBBE, GADEMANN: Liebigs Ann. **380**, 44 (1911).

⁷ STOBBE, WAHL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 3896 (1905).

⁸ CLÈVE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 2475 (1892).

⁹ DARMSTÄDTER, WICHELHAUS: Liebigs Ann. **152**, 309 (1869).

¹⁰ HIGGINBOTTOM, LAPWORTH: Journ. chem. Soc. London **121**, 51 (1922).

¹¹ MORO: Gazz. chim. Ital. **26 I**, 90 (1896).

¹² WEISSGERBER, KRUBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 354 (1919).

70. Naphthalindicarbonsäure-1.8 $C_{10}H_6(COOH)_2$.

1. Perinaphthindantrion-1.2.3-Alkoholat + Na_2CO_3 -Lösung kochen, Luft einl.¹
 2. 25 g Acenaphthen, 300 ccm Eg 80° + allm. 175 g $Na_2Cr_2O_7$. 2 Stn. kochen.
 A: 22%²

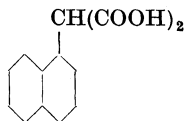
4-Nitroderivat: 1 g 5-Nitroacenaphthen, 12 g Eg, 7 g $Na_2Cr_2O_7$ 5 Stn. Wb. A: sehr gut.³

Dinitril: naphthalindisulfosaures 1.8- K_2 (Na_2), Sand, üb. KCN dest. A: 40%⁴

Mononitril: 1.8-Aminonaphthoesäure nach SANDMEYER.⁵

71. Naphthalindicarbonsäure-2.7 $C_{10}H_6(COOH)_2$.

Dinitril: naphthalindisulfosaures 2.7- K_2 (Na_2), üb. KCN, Sand, dest. A: 40%⁴

71 a. α -Naphthylmalonsäure

69 g α -Naphthaldehyd, 6 g Malonsäure + allm. 24,4 ccm 8proz. NH_3 kühlen, rühren, $\frac{1}{2}$ St. Wb. A: 4,9 g.⁶

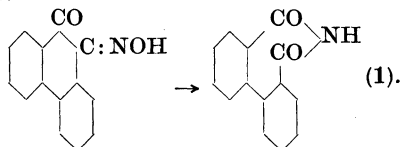
X. Verbindungen mit zwei Benzolringen.

Die beiden Carboxylgruppen in den Benzolkernen.

Diphenyldicarbonsäuren.

Durch Ringsprengung.

Diphensäure: Phenanthrenchinon mit $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 oder $KMnO_4$ oder H_2O_2 oder alk. KOH oder Luft, *Sonnenlicht*; *Mononitril*: Phenanthrenchinonmonoxim, Pyridin, Benzolsulfochlorid. Führt man die BECKMANNsche Umlagerung mit HCl aus, dann entsteht das Diphensäureimid, das leicht zur Säure verseift werden kann:⁷



Diphenyldicarbonsäure-2.3': Fluorenoncarbonsäure-3, KOH (2).

4.4'-Dimethyldiphensäure: 2.7-Dimethylphenanthrenchinonmonoxim, Acetanhydrid, HCl (16).

4-(3-Isopropylphenyl)isophthalsäure: Retenchinon, PbO_2 , KOH (24).

Methode von ULLMANN.

Diphensäure: o-brombenzoesaures K, Cu; *Dimethylester*: 2-Jodbenzoesäuremethylester, Cu (1).

Diphenyldicarbonsäure-3.3', *Dimethylester*: 3-Jodbenzoesäuremethylester, Cu (5).

¹ ERRERA, AJON: Gazz. chim. Ital. 44 II, 96 (1914).

² GRAEBE, GFELLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 25, 653 (1892).

³ GRAEBE, BRIONES: Liebigs Ann. 327, 82 (1903).

⁴ EBERT, MERZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 9, 604 (1876).

⁵ MCKENZIE, DREW, MARTIN: Journ. chem. Soc. London 107, 29 (1915).

⁶ SCHLENK, APPENRODT, MICHAEL, THAL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 476 (1914).

⁷ WEGERHOFF: Liebigs Ann. 252, 14 (1889). — LIEBERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 1193 (1912).

Diphenyldicarbonsäure-4.4', *Dimethylester*: analog (5).

2.2'-Dimethyldiphenyldicarbonsäure-5.5', *Dimethylester*: 3-Jod-4-methylbenzoesäuremethylester, Cu (17).

6.6'-Dimethyldiphenyldicarbonsäure-2.2', *Dimethylester*: 2-Jod-3-methylbenzoesäuremethylester, Cu (19).

Methode von SANDMEYER.

Diphenyldicarbonsäure-2.4', *Dinitril*: 2.4'-Diaminodiphenyl nach SANDMEYER (3).

3.3'-Dimethyldiphenylcarbonsäure-4.4', *Dinitril*: o-Tolidin nach SANDMEYER (18).

Dipenssäure: diazotierte Anthranilsäure, amm. Cuprooxydlösung (1).¹

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

3.3'-Dimethyldiphenyldicarbonsäure-4.4', *Dichlorid*: m-m-Ditolyl, Oxalylchlorid, AlCl₃ (18).

Methode von BUCHNER.

Diphenyldicarbonsäure-3.5: Benzaldehyd, Brenztraubensäure, Barytwasser (4).

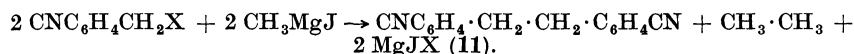
Ditandicarbonsäuren.

Ditandicarbonsäure-3.3': Benzoesäure, Formalin, H₂SO₄ (7).

Ditandicarbonsäure-4.4', *Dichlorid*: Ditan, Oxalylchlorid, AlCl₃; *Dinitril*: 4.4'-Diaminoditan nach SANDMEYER (8).

Dibenzyl dicarbonsäuren.

Dibenzyl dicarbonsäure-2.2': o-Toluylsäure, K-Persulfat; *4.4'-Dinitroderivat*: 5-Nitro-2-methylbenzoesäure, NaOCl; *Dinitril*: o-Cyanbenzylbromid,² CH₃(C₂H₅)-MgBr, Ä:



Dibenzyl dicarbonsäure-4.4': p-Toluylsäure, K-Persulfat; *Dimethylester*: p-Toluylsäureester am glühenden Draht; *Dichlorid*: Dibenzyl, Oxalylchlorid, AlCl₃ (12).

Eine Carboxylgruppe am Kern, eine in der Seitenkette.

α-Benzylhomophthalsäure, *Diaethylester*: Homophthalsäureester-K, Benzylbromid (10).

γ-Phenylbutter-o-carbonsäure: α-Tetralon-β-carbonsäureester, Cyclohexanol-Na (20 a).

Beide Carboxylgruppen in Seitenketten.

Malonsäuren.

Diphenylmalonsäure, *Dichlorid*: Diphenylketon mit Oxalylchlorid oder Phosgen; *Aethylesternitril*: Diphenylchloroessigester, Hg(CN)₂ (6).

Benzhydrylmalonsäure, *Diaethylester*: Aethoxymethylenmalonester, C₆H₅MgBr, Ä. Diphenylbrommethan, Na-Malonester. Benzalmalonester, C₆H₅MgBr, Ä (13).

4-Methyldiphenylmalonsäure, *Diaethylester*: Phenyltartronsäureester, Toluol, H₂SO₄ (14).

¹ VORLÄNDER, MEYER: Liebigs Ann. 320, 138 (1902).

² Mit Jodid viel schlechtere Ausbeute.

4.4'-Dimethyldiphenylmalonsäure, Dimethylester: Mesoxalsäure- oder p-Tolyltartronsäuredimethylester, Toluol, H₂SO₄ (23).

Benzyl-β-phenaethylmalonsäure, Diaethylester: Phenaethylmalonester, Benzylbromid, Na-Aethylat (26).

Diphenylbernsteinsäuren.

α.α'-Diphenylbernsteinsäure:¹ Phenylchloroessigsäure, CH₃MgJ, Ä oder Phenylchlor(brom)essigsäure, C₆H₅MgBr, Ä. 3-(p-Dimethylaminophenylimino-)1,2-diphenylcyclopentandion-4,5, HCl. α.α'-Dinatriumdibenzyl, CO₂; Diaethylester: Phenylbromessigester mit KCN oder Ag oder Zn. Phenylessigester, Na-Aethylat, Jod; Dinitril: Benzylcyanid, Benzophenon im *Sonnenlicht*. Benzylcyanid mit Benzalchlorid oder Mandelsäurenitril, KCN. α-Phenylzimtsäurenitril, KCN; m-Nitrodinitril: analog mit KCN, NH₄Cl und Piperidin² (9).

α.α'-Dimethyl-α.α'-diphenylbernsteinsäure, Dinitril: Phenylpropionitril, methylalk. Na-Methylat,³ Jod (28).

Weitere Verbindungen.

5-Methylphenylen-1,3-diessigsäure, Dinitril: ω.ω-Dibrommesitylen, KCN (14 a). o.o-Ditolyl-ω.ω'-dicarbonsäure, Dinitril: 2,2'-Bis-brommethyldiphenyl, KCN (15).

α.α'-Diphenylglutarsäure, Dinitril: Benzylcyanid, Methylenjodid, NaOH (21).

α.β-Diphenylglutarsäure: 1,2-Diphenylcyclopenten-3, KMnO₄; Diaethylester: Phenylessigester, Zimtsäureester, Na-Aethylat (22).

β.β'-Diphenyladipinsäure: β-Phenylpropionsäure, Benzophenon, *Sonnenlicht*; Dimethylester: Zimtsäuremethylester, Al-Amalgam; Diaethylester: β-Brom-β-phenylpropionsäureester, Mg (27).

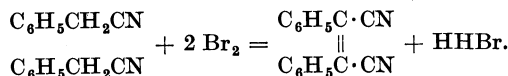
γ-Phenyl-γ-tolylbrenzweinsäure: γ-Phenylparaconsäure, Toluol, AlCl₃ (29).

α.α'-Diphenyltetramethyladipinsäure: Phenyl dimethyläthylen-Na-K, CO₂ (29 a).

XI. Ungesättigte Verbindungen.

Stilbendicarbonsäuren.

Stilben-α.α'-dicarbonsäure: Phenylessigsäure, Brom. Phenylbromacetonitril, KOH. Mandelsäure im Vakuum erhitzen; Dinitril: Benzylcyanid, Brom:



Benzylcyanid, J, Na oder mit BrCN, Na-Aethylat. Phenylchloracetonitril, Na-Aethylat oder Phenylbromacetonitril, KCN (30).

Stilben-2-α-dicarbonsäure, Diaethylester: Homophthalsäureester, Benzaldehyd, Na-Aethylat; Dinitril: o-Cyanbenzylcyanid, Benzaldehyd, Piperidin (31).

Stilben-2,2'-dicarbonsäure, 4,4'-Dinitroderivat: 5-Nitro-2-methylbenzoessäure, NaOCl; 4-Nitro-2-nitril: 5-Nitro-2-methylbenzonitril, Phthalonsäure, Piperidin (32).

Stilben-2,4-dicarbonsäure, 2'-Nitro-4'-nitril: 3-Nitro-4-methylbenzonitril, Phthalonsäure, Piperidin (33).

¹ In geringer Ausbeute (8%) auch aus Mg-phenylessigsäurem Na mit 1 At. Sauerstoff. IVANOW, SPASSOW: Arh. Hemiju Farmaciju 8, 8 (1934).

² BRAND, LOEHR: Journ. prakt. Chem. (2), 109, 365 (1925).

³ Mit Aethylalkohol lästige Jodoformbildung.

Stilben-4,4'-dicarbonsäure, Dimethylester: p-Toluylsäuredimethylester am glühenden Draht (34).

Malonsäuren.

β - γ -Diphenyl- α -propylen- α -dicarbonsäure, Aethylesternitril: Desoxybenzoin, Cyanessigester, Na-Aethylat (37).

β -Phenyl- β -styrylisobernsteinsäure, Dimethylester: Cinnamalmalonsäure-dimethylester, C_6H_5MgBr , Ä (42).

(α - γ -Diphenylallyl)malonsäure, Aethylesternitril: Cinnamalcyanessigester, C_6H_5MgBr , Ä (43).

β - δ -Diphenylpropargylmalonsäure, Aethylesternitril: Phenylacetylen, C_2H_5MgBr , Ä, α -Cyanessigester (49).

Weitere Verbindungen.

α -Benzal-p-phenylendiessigsäure, 2'-Nitroderivat: Phenylendiessigsäures K, Nitrobenzaldehyd, Acetanhydrid (38).

Diphenylmethylenbernsteinsäure, β -Aethylester: Benzophenon, Bernsteinsäureester, Na-Aethylat (39).

Dibenzalbernsteinsäure: Bernsteinsäureester, Benzaldehyd, Na-Aethylat oder Phenylitaconsäureester, Benzaldehyd, Na-Aethylat (48).

Diphenyl-di-(β -acrylsäure-)2,2': Diphenyldialdehyd-2,2', Na-Acetat, Acetanhydrid; *Dimethylester*: Jodzimtsäuremethylester, Cu (50).

XII. Verbindungen mit kondensierten Ringsystemen.

3,4-Dihydronaphthalin-1,2-dicarbonsäure, Anhydrid: Phenylbuttersäure, Oxal-ester, K. Cyclis. mit H_2SO_4 (34a).

3,4-Dihydrophenanthren-1,2-dicarbonsäure, Anhydrid: γ -(1-Naphthyl)buttersäureester, Oxalester, K. Cyclis. mit 80proz. H_2SO_4 (34b).

9,10-Dihydroanthracendicarbonsäure-9,10: 9,10-Di-Na-Dihydroanthracen, CO_2 (35).

9,10-Diisobutyl-9,10-dihydroanthracen-9,10-dicarbonsäure: Na_2 -9,10-Diisobutylanthracen, Ä, CO_2 ¹

Fluorencarbonsäure-9-essigsäure-9, Diaethylester: Chloressigester, K-Fluorencarbonsäureester (36).

1,1-Diphenylcyclopropandicarbonsäure-2,3, Diaethylester: 3,3-Diphenylpyrazolindicarbonsäure-4,5-ester 200° (40).

Dibenzocycloheptadien-1,3-dicarbonsäure-6,6, Diaethylester: 2,2'-Bis-brom-methyldiphenyl, Na-Malonester (41).

β -Truxinsäure: cis-Zimtsäure, *Sonnenlicht*. Oder Ba-(Pb)-Cinnamat, *Sonnenlicht* (44).

α -Truxillsäure: trans-Zimtsäure oder zimtsaures Ba, *Sonnenlicht* (45).

Anthracendicarbonsäure-1,9: Aceanthrenchinon mit KOH, $KMnO_4$, MnO_2 oder CrO_3 -Eg. Aceanthrenchinonmonoxim, Acetanhydrid, HCl (46).

1,1-Diphenylcyclopropandicarbonsäure-2,3, Diaethylester: Fumarsäureester, Diphenylendiazomethan (47).

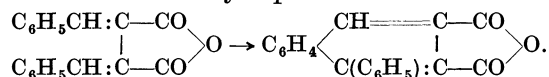
Chrysodiphenensäure: Chrysochinonmonoxim, Acetanhydrid, HCl (51).

2-(3-Carboxymaphthyl-1-)benzoesäure: Allochrysoketoncarbonsäure, KOH (52).

1-Phenyl-naphthalindicarbonsäure-2,3: Phenylpropionsäure mit Acetanhydrid

¹ MARTIN: Ann. Office nat. Combustibles liquides 12, 97 (1937).

oder POCl_3 . Dibenzylidenbernsteinsäureanhydrid geht unter gleichzeitiger Dehydrierung im *Sonnenlicht* in Phenyl-naphthalindicarbonsäureanhydrid über:



Diaethylester: Phenylpropionsäureester 210° (53).

2-(Indenyl-1-)indenmalonsäure-1, Aethylesternitril: α -Hydrindon, Cyanessigester, Na-Aethylat (54).

α,δ -*Distyrylfulgensäure*: Zimtaldehyd, Acetanhydrid, Na-Succinat (55).

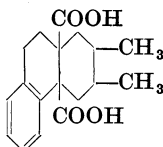
α -*Naphthylparaconsäure*: Naphthaldehyd, Bernsteinsäureanhydrid, Na-Acetat (29 b).

Biphenylenaethylendicarbonsäure, Dinitril: Fluorenon, Malonitril, Diaethylamin oder NH_3 (36 a).

3.9-Perylendicarbonsäure, Dinitril: Dibromperylen, CuCN in *Chinolin* kochen (65 a).

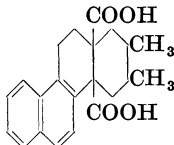
Diensynthesen.

2.3-Dimethyl-1.4.9.10.11.12-hexahydrophenanthren-11.12-dicarbonsäure



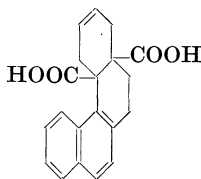
30 g 3.4-Dihydronaphthalin-1.2-dicarbonsäureanhydrid, 25 g 2.3-Dimethylbutadien 25 Stn. 100° . A: 95% (Anhydrid).¹

2.3-Dimethyl-1.4.11.12.13.14-hexahydrochrysen-13.14-dicarbonsäure (anhydrid)



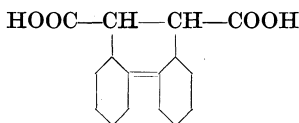
Analog, aber 45 Stn. in *Dioxan* leg. 100° .¹

5.6-Benz-1.4.9.10.11.12-hexahydrophenanthrendicarbonsäure (anhydrid)



10 g 1.2-Dihydrophenanthren-3.4-dicarbonsäureanhydrid, 15 cem *Dioxan*, 15 g Butadien 160 Stn. 100° . A: 76%.¹

4^{4a}, 5^a-Dodecahydrophenanthren-9.10-dicarbonsäure



Di-Δ¹, 1-cyclohexenyl, Maleinsäureanhydrid erw.²

¹ FIESER, HERSHBERG: Journ. Amer. chem. Soc. 57, 2192 (1935).

² GRUBER, ADAMS: Journ. Amer. chem. Soc. 57, 2555 (1935).

Dinaphthyl dicarbonsäuren.

Methode von ULLMANN.

Dinaphthyl-1.1'-dicarbonsäure-2.2', *Diaethylester*: 1-Chlornaphthoesäure-2-aethylester, Cu (56).¹

Dinaphthyl-1.1'-dicarbonsäure-5.5', *Dimethylester*: 5-Jodnaphthoesäure-1-methylester, Cu (58).

Dinaphthyl-1.1'-dicarbonsäure-8.8', *Diaethylester*: 8-Chlornaphthoesäureester, Cu (59).^{1, 2}

Weitere Synthesen.

Dinaphthyl-1.1'-dicarbonsäure-4.4', *Dinitril*: 4.4'-Diaminodinaphthyl-1.1' nach SANDMEYER (57).

Dinaphthyl-diessigsäure, *Dinitril*: 1.1'-Bis-brommethyldinaphthyl-2.2', KCN (61).

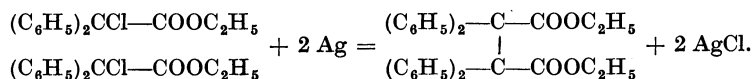
Perylendicarbonsäure-3.10, *Dinitril*: 4.4'-Dicyandinaphthyl-1.1', AlCl₃. 3.10-Dichlorperylen, CuCN (62).

Verbindungen mit drei oder vier Benzolringen.

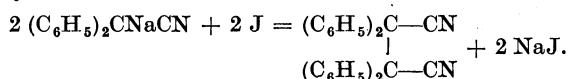
Triphenylfulgensäure: γ . γ -Diphenylitaconsäureester, Benzaldehyd, Na-Aethylat (60).

Benzerythrendicarbonsäure, *Tetranitrodinitril*: 3.3'-Dinitrobenzidin nach SANDMEYER (65).

Tetraphenylbernsteinsäure, *Diaethylester*: Diphenylchloroessigester, Ag



Dinitril: Diphenylacetonitril, Na; mit Jod:



Oder mit Amylnitrit. N.N'-Bis-(α -chlor- β . β -diphenylaethyliden)hydrazin, NaOH oder Aethylat. Bis-diphenylmethylen-3.6-dihydrotetrazin erhitzen (66).

Tetraphenyladipinsäure: α . δ -Di-Na- α . α . δ . δ -tetraphenylbutan, CO₂ (69).³

3.6-Diphenyldihydrophthalsäure, *Diaethylester*: 1.4-Diphenylbutadien, Acetylen-dicarbonsäureester (60 a).

Tritylmalonsäure, *Nitrilsäure*: Triphenylcarbinol, Cyanessigsäure (60 b).

Weitere Verbindungen.

2.3-Diphenylnaphthalindicarbonsäure-1.4, *Amidnitril*: Benzil, o-Xylylendicyanid, Na-Methylat (63).

Dibenzoanthracendicarbonsäure-9.10, *Amidnitril*: Phenanthrenchinon, o-Xylylendicyanid, Na-Methylat (64).

8- α -Naphthylphenanthren-6.7-dicarbonsäure: α -Naphthylpropionsäure, Acetanhydrid (67).

Dimethyl-1.1-octahydronaphthalindicarbonsäure-6.7: Isohexenyl-4-cis⁴-tetrahydrophthalsäure, HBr (68).

Diphenyldiphenylbernsteinsäure: benzilsaures K, H₂SO₄ (70).

¹ Unter Zusatz von Jod.

² Siehe auch MEISENHEIMER, BEISSWENGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 35 (1932).

³ Das CO₂ muß luftfrei sein.

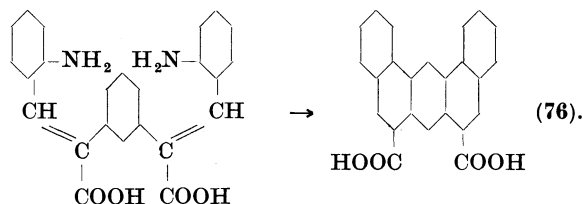
Bis-diphenylenbernsteinsäure, Dimethylester: Diphenylenchloressigsäuremethyl-ester, Ag; *Diaethylester*: analog. Oder Na(K)-Diphenylenessigester, Jod; *Dinitril*: N.N'-Bis-(α -chlor- β -diphenylnaethyliden)hydrazin mit Na-Aethylat, NH₃, HgO, PbO oder Zinkstaub-Eisessig. 3.6-Difluorenyliden-3.6-dihydotetrazin erhitzen (71).

1.3-Diphenylcyclobutan-bis-(α -phenylacrylsäure)2.4, Dinitril: Cinnamalbenzylcyanid im Sonnenlicht (72).

Endoäthylendicarbonsäureanthracen: Anthracen, Maleinsäureanhydrid, 15 bis 20 Min. 250° (73).

9.10-Endo(acetylendicarbonsäure)anthracen, Dimethylester: Anthracen, Acetylendicarbonsäuredimethylester (74).

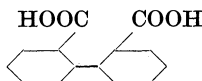
1.2.5.8-Dibenzanthracendicarbonsäure: Di-o-aminobenzal-m-phenylendiessigsäure diazotieren, nach PSCHORR verkochen:



Picen-12.13-dicarbonsäure: aus Di-o-aminobenzal-o-phenylendiessigsäure nach der Methode von PSCHORR (77).

Beschreibung der Synthesen.

1. Diphensäure



1. 50 g Phenanthrenchinon, 200 g K₂Cr₂O₇, 300 g H₂SO₄, 500 ccm Wasser 6 Stn. Wb. rühren. A: 53%^{1, 2}
 2. 10 g Phenanthrenchinon, 10 g verd. KMnO₄ kochen. A: 53%³ Oder 5,5 g Phenanthrenchinon, 10 ccm 30proz. H₂O₂, Eg 1 T kochen. A: 4,5 g⁴
 3. 50 g Phenanthrenchinon, 250 g Methanol + 100 g KOH, 500 ccm Methanol 6 T kochen. A: 76%⁵
 4. 100 g Anthranilsäure, 300 ccm Wasser, 140 g Eg + 51 g NaNO₂, 200 ccm Wasser 5°, in 40 Min. auf 300 ccm Wasser, Cu(OH)₂, 270 ccm NH₃ 0,9, 1/2 St. 20° rühren, kochen. A: 57%⁶
 5. Phenanthrenchinon, Bzl, Luft, Sonnenlicht.⁷
 6. o-Brombenzoesaures K, wenig Wasser, Cu-Pulver 100°⁸
- Mononitril*: 5 g Phenanthrenchinonmonoxim, 20 ccm Pyridin, 5 g Benzolsulfochlorid 1 St. kochen.⁹

¹ OYSTER, ADKINS: Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 209 (1921).

² BISCHOFF, ADKINS: Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 103 (1923). — ROBERTS, JOHNSON: Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 1399 (1925).

³ ANSCHÜTZ, JAPP: Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 212 (1878).

⁴ HOLLEMAN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **23**, 171 (1904).

⁵ MEYER, SPENGLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 443 (1905).

⁶ Org.-Synth. I, 217 (1932).

⁷ BENRATH, V. MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 2707 (1912).

⁸ HARTLEY: Journ. chem. Soc. London **1929**, 1873.

⁹ WERNER, FIGUET: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 4311 (1904).

Dimethylester: 20 g 2-Jodbenzoesäuremethylester, 15 g Cu-Pulver in $\frac{1}{2}$ St. 250—260°. A: 82%.¹

2. *Diphenyldicarbonsäure-2.3'* HOCC₆H₄C₆H₄COOH.

5 g Fluorenoncarbonsäure-3 + KOH wenige Minuten schmelzen. A: quant.²

3. *Diphenyldicarbonsäure-2.4'* HOCC₆H₄C₆H₄COOH.

Dinitril: 2.4'-Diaminodiphenyl nach SANDMEYER.³

4. *Diphenyldicarbonsäure-3.5* C₆H₅C₆H₃(COOH)₂.

30 g Benzaldehyd, 50 g Brenztraubensäure, 120 g Ba(OH)₂, 1 l Wasser 15 Stn. kochen. A: 8 g.⁴

5. *Diphenyldicarbonsäure-3.3'* HOCC₆H₄C₆H₄COOH.

Dimethylester: 9 g 3-Jodbenzoesäuremethylester, 9 g Cu-Pulver $\frac{1}{2}$ St. 260°.⁵

Analog *Diphenyldicarbonsäure-4.4'-dimethylester*.¹

6. *Diphenylmalonsäure* (C₆H₅)₂C(COOH)₂.

Dichlorid: 4,8 g Diphenylketen, 3,9 g Oxalylchlorid 1 St. stehen, mehrere Stunden Wb. A: 84%. Oder mit Phosgen, Rohr mehrere Stunden 120—130°.⁶

Aethylesternitril: Diphenylchloroessigester, Hg(CN)₂ 24 Stn. 120—130°. ⁷

7. *Diphenylmethandicarbonsäure-3.3'* HOCC₆H₄CH₂C₆H₄COOH.

25 g Benzoesäure, 150 g H₂SO₄ + 10 ccm 40proz. Formalin 3—4 T 20—30°. ⁸

8. *Diphenylmethandicarbonsäure-4.4'* HOCC₆H₄CH₂C₆H₄COOH.

Dichlorid: Diphenylmethan, Oxalylchlorid, CS₂, AlCl₃. Anfangs kühlen. A: gut. ⁹

Dinitril: 4.4'-Diaminodiphenylmethan nach SANDMEYER. ⁸

9. *α.α'-Diphenylbernsteinsäure* HOOCCH(C₆H₅)CH(C₆H₅)COOH.

1. Phenylchloroessigsäure, CH₃MgJ, Ä oder C₆H₅MgBr, Ä, Phenylchlor(brom)-essigsäure. A: gering. ¹⁰

2. 3-(p-Dimethylaminophenylimino-)1.2-diphenylcyclopentandion-4.5 + konz. HCl 3 Stn. 130—140°. ¹¹

3. *α.α'*-Dinatriumdibenzyl + CO₂. ¹²

Diaethylester: 1. Phenylbromessigester, alk. KCN 10 T stehen i. d. K. ¹³ Oder mit Ag-Pulver 8 Stn. 170—180°. ¹⁴

2. 100 g Phenylbromessigester, 40 g Aceton, 40 g Zink, 50 g Ä. A: 35%. ¹⁵

3. 32,8 g Phenylessigester + 4,6 g Na, 100 ccm A + 25,4 g Jod, Ä schütteln. A: gering. ¹⁶

¹ ULLMANN, MEYER: Liebigs Ann. **352**, 70 (1904).

² FITTIG, LIEPMANN: Liebigs Ann. **200**, 9 (1880).

³ RENLAND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 3018 (1889).

⁴ DOEBNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 1750 (1891).

⁵ ULLMANN, LÖWENTHAL: Liebigs Ann. **332**, 72 (1904).

⁶ STAUDINGER, GÖHRING, SCHÖLLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 43 (1914).

⁷ BICKEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 1537 (1889).

⁸ SCHÖPF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 2324 (1894).

⁹ LIEBERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1208 (1912).

¹⁰ BAMBERGER, PHILIP: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 242 (1887).

¹¹ SIEGLITZ, SCHATZKES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 2071 (1921).

¹² WEST: Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 1664 (1920).

¹³ TILLMANN: Liebigs Ann. **258**, 88 (1890).

¹⁴ HELL, WEINZWEIG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2448 (1895).

¹⁵ BLAISE, COURTOT: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 596 (1906).

¹⁶ KOMNENOS: Liebigs Ann. **375**, 255 (1910).

Dinitril: 1. Benzylcyanid, Benzophenon im Sonnenlicht.¹

2. Benzylcyanid, Benzalchlorid, 2 Mol KCN, wäss. A. Oder Benzylchlorid, Mandelsäurenitril, KCN, A 50—60° 18 Stn. A: 50%.²

3. 5 g α -Phenylzimtsäurenitril, 5 g KCN, 100 ccm verd. A 20 Min. Wb.³

10. α -Benzylhomophthalsäure $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

Diaethylester: Homophthalsäureester-K, kl. Üb. Benzylbromid, Ä gelinde erwärmen. A: sehr gut.⁴

11. *Dibenzyl dicarbonsäure-2.2'* $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

50 g o-Toluylsäure, 75 g K-Persulfat, 500 ccm Wasser, 23 g Na_2CO_3 60—70° 3 T turbinieren, 12 Stn. stehen. A: 4 g.⁵

4.4'-Dinitroderivat: 5 g 5-Nitro-2-methylbenzoesäure, 12 ccm Wasser, 1,4 g Na_2CO_3 , 35 ccm NaOCl (7,4% akt. Cl), 50 ccm 33proz. NaOH kochen.⁶

Dinitril: 10 g o-Cyanbenzylbromid, Ä auf üb. CH_3MgJ , Ä oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: 43%.⁷

12. *Dibenzyl dicarbonsäure-4.4'* $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

50 g p-Toluylsäure, 23 g Na_2CO_3 , 75 g K-Persulfat, 500 ccm Wasser 3 T turbinieren, 12 Stn. stehen. A: 5,1 g.⁵

Dimethylester: p-Toluylsäuremethylester über glühenden Pt-Draht.⁸

Dichlorid: 10 g Dibenzyl, 25 g Oxalylchlorid, 150 ccm CS_2 , 17,5 g AlCl_3 . Anfangs kühlen.⁹

13. *Benzhydrylmalonsäure* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH}(\text{COOH})_2$.

Diaethylester: 1. Aethoxymethylenmalonester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. A: 94%.¹⁰

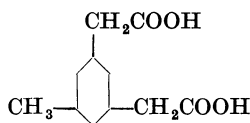
2. 4,6 g Na, 32 g Malonester, 320 g Bzl, 49,4 g Diphenylbrommethan Wb. bis neutral. A: gut.¹¹

3. 25 g Benzalmalonester, Ä, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä mehrere Stunden 0°, $\frac{1}{2}$ St. kochen. A: 27 g.¹²

14. *4-Methyldiphenylmalonsäure* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{COOH})_2$.

Diaethylester: Phenyltartronsäureester, Toluol, H_2SO_4 .¹³

14a. *5-Methylphenylen-1.3-diessigsäure*



Dinitril: $\omega\omega$ -Dibrommesitylen, wäss. A, 2 Mol KCN. A: 50%.¹⁴

¹ PATERNÒ: Gazz. chim. Ital. **44 I**, 256 (1914).

² CHALANAY, KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 292 (1892).

³ KNOEVENAGEL, SCHLEUSSNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 4067 (1904).

⁴ DIECKMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 1431 (1914).

⁵ FISCHER, WOLFFENSTEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3215 (1904).

⁶ GREEN, DAVIES, HORSFALL: Journ. chem. Soc. London **91**, 2081 (1907).

⁷ FUSON: Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 834 (1926).

⁸ HANS MEYER, HOFMANN: Monatsh. Chem. **38**, 357 (1917).

⁹ LIEBERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1209 (1912).

¹⁰ REYNOLDS: Amer. chem. Journ. **44**, 320 (1910).

¹¹ HENDERSON: Journ. chem. Soc. London **59**, 731 (1891).

¹² KOHLER: Amer. chem. Journ. **34**, 134 (1905).

¹³ GUYOT, ESTEVA: Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 566 (1909).

¹⁴ BRAUN, ENGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 283 (1925).

15. *o,o*-Ditolyl- ω,ω' -dicarbonsäure $\text{HOOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$.

Dinitril: 12 g 2,2'-Bis-brommethyldiphenyl, 5,2 g KCN, etwas verd. A mehrere Stunden 60° . A: 90%.¹

16. 4,4'-Dimethyldiphenylsäure $\text{HOCC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

10 g 2,7-Dimethylphenanthrenchinonmonoxim, 30 g Acetanhydrid + HCl sätt., 3 Stn. Rohr 130° . Mit 20proz. NaOH kochen.²

17. 2,2'-Dimethyldiphenyldicarbonsäure-5,5' $\text{HOCC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Dimethylester: 10 g 3-Jod-4-methylbenzoesäuremethylester in 20 Min., + 10 g Cu-Pulver 260° $\frac{1}{2}$ St. A: 65%.³

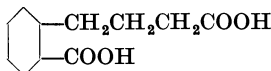
18. 3,3'-Dimethyldiphenyldicarbonsäure-4,4' $\text{HOCC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Dinitril: o-Tolidin nach SANDMEYER.⁴

Dichlorid: m.m-Ditolyl, Oxalylchlorid, AlCl_3 , CS_2 kühlen. 4 T stehen. A: über 70%.²

19. 6,6'-Dimethyldiphenyldicarbonsäure-2,2' $\text{HOCC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Dimethylester: 2-Jod-3-methylbenzoesäuremethylester, Cu-Pulver 220° .¹⁴ A: sehr gering.⁵

20 a. γ -Phenylbutter-o-carbonsäure

75 ccm Cyclohexanol kochen + 5 g Na + 15 g α -Tetralon- β -carbonsäureester, 50 g Cyclohexanol $190\text{--}200^\circ$. A: 3 g.⁶

21. α,α' -Diphenylglutarsäure $\text{HOCC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

Dinitril: 23,4 g Benzylcyanid, 26,8 g Methylenjodid, 8 g NaOH vorsichtig erhitzen. A: über 8 g.⁷

22. α,β -Diphenylglutarsäure $\text{HOCC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

1,2-Diphenylcyclopenten-3, alkal. KMnO_4 .⁸

Diaethylester: 17 g Phenylessigester, 18 g Zimtsäureester + 2,3 g Na, 50 ccm A mehrere Stunden Wb.⁹

23. 4,4'-Dimethyldiphenylmalonsäure $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{COOH})_2$.

Dimethylester: 10 g Mesoxalsäure(oder p-Tolyltartronsäure)dimethylester, 30 g Toluol, 20 g H_2SO_4 1 St. schütteln.¹⁰

24. 4-(3-Isopropylphenyl)isophthalsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2$.

20 g Retenchinon, 28 g PbO_2 , 70 g KOH, 20 ccm Wasser $\frac{1}{2}$ St. $250\text{--}270^\circ$ rühren.¹¹

¹ KENNER, TURNER: Journ. chem. Soc. London **99**, 2109 (1911).

² LIEBERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1193 (1912).

³ KENNER, WITHAM: Journ. chem. Soc. London **103**, 237 (1913).

⁴ LÖWENHERZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 1036 (1892).

⁵ MAYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2303 (1911).

⁶ HÜCKEL, GOTH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1289 (1924).

⁷ ZELINSKY, FELDMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 3290 (1889).

⁸ KISHNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 1837 (1915).

⁹ BORSCHKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4497 (1909).

¹⁰ GUYOT, ESTEVA: Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 565 (1909).

¹¹ LUX: Monatsh. Chem. **29**, 772 (1908).

26. *Benzyl-β-phenethylmalonsäure* $C_6H_5CH_2CH_2C(COOH)_2CH_2C_6H_5$.

Diaethylester: 78 g Phenethylmalonester + 7 g Na, 80 g A + 54 g Benzylbromid Wb. bis neutral. A: sehr gut.¹

27. *β.β'-Diphenyladipinsäure* $HOOCCH_2CH(C_6H_5)CH(C_6H_5)CH_2COOH$.

30 g β-Phenylpropionsäure, 30 g Benzophenon, 15 g Bzl, Sonnenlicht.²

Dimethylester: 20 g Zimtsäuremethylester, 300 ccm Ä + 40 g Al-Amalg., 40 ccm Wasser in 2 T. 6 T stehen.³

Diaethylester: β-Brom-β-phenylpropionsäureester, Ä + Mg.⁴

28. *α.α'-Dimethyl-α.α'-diphenylbernsteinsäure* $HOOC(CH_3)(C_6H_5)C(CH_3)(C_6H_5)COOH$.

Dinitril: 1 Atom Na, 10 T. Methanol, 1 Atom J, Ä auf α-Phenylpropionitril tropfen.⁵

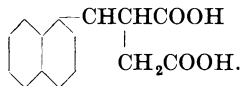
29. *γ-Phenyl-γ-tolylbrenzweinsäure* $CH_3C_6H_4CH(C_6H_5)CH(COOH)CH_2COOH$.

γ-Phenylparaconsäure, Toluol, $AlCl_3$ mehrere Tage stehen, zeitw. Wb.⁶

29a. *α.α'-Diphenyl-β.β'.β'.β'-tetramethyladipinsäure* $HOOCCH(C_6H_5)C(CH_3)_2C(CH_3)_2CH(C_6H_5)COOH$.

2 ccm Na-K, 3,2 g Phenyl dimethylaethylen unter N_2 rühren, 36 Stn. CO_2 einleiten. A: über 2 g.⁷

29b. *α-Naphthylparaconsäure*



7,5 g Naphthaldehyd, 5 g Bernsteinsäureanhydrid, 6 g Na-Acetat 6 Stn. 122°. A: 2 g.⁸

30. *Stilben-α.α'-dicarbonsäure* $HOOC(C_6H_5) : C(C_6H_5)COOH$.

1. 20 g Phenyllessigsäure + allm. 24 g Brom 230—240°. A: 5%.⁹

2. Phenylbromacetonitril, alk. KOH Wb. A: 30%.¹⁰

3. 10 g Mandelsäure unter 500 mm allm. 100—190°. A: 5 g.¹¹

Dinitril: 1. Benzylcyanid, Brom 160—180°,¹² oder Benzylcyanid, A + 2 Atome Jod, Ä, 2 Atome Na, 10 T. A schütteln. A: 90%.⁵

2. Benzylcyanid, Bromcyan, alk. Na-Aethylat stehen.¹³

3. Phenylchloracetonitril, alk. Na-Aethylat stehen. A: sehr gut.¹⁴

4. Phenylbromacetonitril, $\frac{1}{3}$ T. KCN, A mehrere Stunden kochen.¹²

31. *Stilben-2-α-dicarbonsäure* $C_6H_5CH : C(COOH)C_6H_4COOH$.

Diaethylester: Homophthalsäureester, Benzaldehyd, alk. Na-Aethylat Wb.¹⁵

¹ RUPE: Liebigs Ann. **395**, 115 (1913).

² PATERNO, CHIEFFI: Gazz. chim. Ital. **40 II**, 324 (1910).

³ HENLE: Liebigs Ann. **348**, 19 (1906).

⁴ SALKIND: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 491 (1914).

⁵ CHALANAY, KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 288 (1892).

⁶ EJKMAN: Chem. Weekbl. **2**, 229 (1905).

⁷ CONNANT, BLATT: Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 555 (1928).

⁸ SHOESMITH, GUTHRIE: Journ. chem. Soc. London **1928**, 2332.

⁹ REIMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**, 747 (1880).

¹⁰ ANSCHÜTZ, BENDIX: Liebigs Ann. **259**, 63 (1890).

¹¹ BISCHOFF, WALDEN: Liebigs Ann. **279**, 120 (1894).

¹² REIMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 1797 (1881).

¹³ BRAUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 2652 (1903).

¹⁴ MICHAEL, JEANPRÉTRE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 1680 (1892).

¹⁵ DIECKMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 1432 (1914).

Dinitril: 14 g o-Cyanbenzylcyanid, 13 g Benzaldehyd, 20 Tr. Piperidin 25 Min. 150°. A: 11 g.¹

32. Stilben-2.2'-dicarbonsäure HOCC₆H₄CH : CHC₆H₄COOH.

4.4'-Dinitroderivat: 10 g 5-Nitro-2-methylbenzoesäure, 30 ccm 10proz. Na₂CO₃, 100 ccm NaOCl (9,4% akt. Cl), 25 ccm 33proz. NaOH 3 Min. kochen.²

4-Nitro-2-nitril: 5-Nitro-2-methylbenzonitril, Phthalonsäure, Piperidin 150° bis Ende der CO₂-Entw. A: gut.³

33. Stilben-2.4'-dicarbonsäure HOCC₆H₄CH : CHC₆H₄COOH.

2'-Nitro-4'-nitril: 2,5 g 3-Nitro-4-methylbenzonitril, 3 g Phthalonsäure, 20 Tr. Piperidin 4 Stn. 150°. ³

34. Stilben-4.4'-dicarbonsäure HOCC₆H₄CH : CHC₆H₄COOH.

Dimethylester: p-Toluylsäuremethylester am glühenden Pt-Draht.⁴

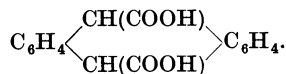
34a. 3.4-Dihydronaphthalin-1.2-dicarbonsäure.

Anhydrid: 50 g Phenylbuttersäureester, 57 g Oxalester, 10,4 g K-Pulver, 12,6 g A. Produkt in 500 ccm H₂SO₄ lösen, 1½ Stn. stehen. Bei 25° auf Eis, Vak.-Dest. A: 85%.⁵

34b. 3.4-Dihydrophenanthren-1.2-dicarbonsäure.

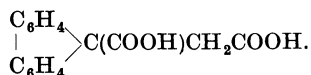
Analog aus γ-(1-Naphthyl)buttersäureester, Oxalester. Cyclisieren mit der 10fachen Menge 80proz. H₂SO₄.⁵

35. 9.10-Dihydroanthracendicarbonsäure-9.10



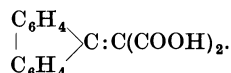
9.10-Di-Na-Dihydroanthracen + 2 Stn. CO₂ einl.⁶

36. Fluorencarbonsäure-9-essigsäure-9



Diaethylester: Chloressigester, K-Fluorencarbonsäure-9-ester, A, Ä mehrere Stunden Wb. A: fast quant.⁷

36a. Biphenyläthyldicarbonsäure



Dinitril: 18 g Fluorenon, 900 g A + 6,6 g Malonitril, 100 ccm A, 2 ccm Diaethylamin (oder 3 Min. NH₃ einl.) mehrere Stunden stehen. A: 86,8%.⁸

37. β.γ-Diphenyl-α-propylen-α.α-dicarbonsäure C₆H₅CH₂C(C₆H₅) : C(COOH)₂.

Aethylsternitril: 5 g Desoxybenzoin, 2,9 g Cyanessigester + 0,2 g Na, A stehen.⁹

¹ GABRIEL, ESCHENBACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 1582 (1888).

² GREEN, BADDILEY: Journ. chem. Soc. London **93**, 1724 (1908).

³ PFEIFFER, MATTON: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1117 (1911).

⁴ HANS MEYER, HOFMANN: Monatsh. Chem. **88**, 358 (1917).

⁵ FIESER, HERSHBERG: Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 1851 (1935).

⁶ SCHLENK, BERGMANN: Liebigs Ann. **463**, 134 (1928).

⁷ WISLICHENUS, MOCKER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2788 (1913).

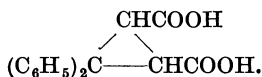
⁸ SCHENCK, FINKEN: Liebigs Ann. **462**, 271 (1928).

⁹ RIEDEL: Journ. prakt. Chem. (2), **54**, 549 (1896).

38. α -Benzal-*p*-phenylendiessigsäure $C_6H_5CH : C(COOH)C_6H_4CH_2COOH$.
 2'-Nitroderivat: 4,18 g phenylendiessigsäures K, 5,5 g 2-Nitrobenzaldehyd, 4,2 g Acetanhydrid 4 Stn. 150°, 5 Stn. 160—175°.¹

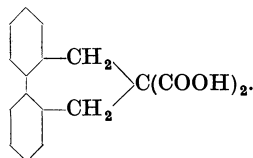
39. Diphenylmethylenbernsteinsäure $(C_6H_5)_2C : C(COOH)CH_2COOH$.
 β -Aethylester: 100 g Benzophenon, 95 g Bernsteinsäureester, 74,6 g Na-Aethylat, Ä mehrere Tage E.K., mehrere Tage Wb., rühren. A: 62%.²

40. 1.1-Diphenylcyclopropandicarbonsäure-2.3



Diaethylester: 3.3-Diphenylpyrazolindicarbonsäure-4.5-ester 190—200°. A: quant.³

41. 1.2.3.4-Dibenzocycloheptadien-1.3-dicarbonsäure-6.6

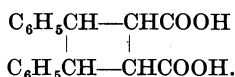


Diaethylester: 17 g 2.2'-Bis-brommethyldiphenyl, 140 ccm Ä + 8 g Na-Malonester, 30 ccm A, 120 ccm Ä 3 Stn. Wb. A: 90%.⁴

42. β -Phenyl- β -styrylisobernsteinsäure $C_6H_5CH : CHCH(C_6H_5)CH(COOH)_2$.
 Dimethylester: 16 g Cinnamalmalonsäuredimethylester, Ä Wb. + groß. Üb. C_6H_5MgBr , Ä $\frac{1}{2}$ St. kochen. A: 95%.⁵

43. (α , γ -Diphenylallyl)malonsäure $C_6H_5CH : CHCH(C_6H_5)CH(COOH)_2$.
 Aethylesternitril: Cinnamalcyanessigest, 2,5 Mol C_6H_5MgBr , Ä. A: quant.⁶

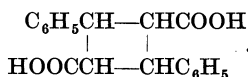
44. β -Truxinsäure



1. cis-Zimtsäure in Quarzgef. Sonnenlicht.⁷

2. Ba-(Pb-)Cinnamat belichten.⁸

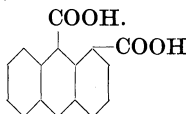
45. α -Truxillsäure



1. trans-Zimtsäure belichten.⁹ Oder cis-Zimtsäure in Quarz, Sonnenlicht.⁷

2. Zimtsäures Ba belichten.⁸

46. Anthracendicarbonsäure-1.9



¹ WEITZENBÖCK, KLINGLER: Monatsh. Chem. **39**, 318 (1918).

² STOBBE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1297 (1911).

³ STAUDINGER, ARTHES, PFENNINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 1938 (1916).

⁴ KENNER: Journ. chem. Soc. London **103**, 620 (1913).

⁵ REIMER: Amer. chem. Journ. **38**, 230 (1907).

⁶ MACLEOD: Amer. chem. Journ. **44**, 346 (1910).

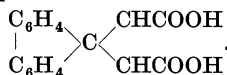
⁷ STOBBE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 666 (1919).

⁸ DE YONG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 824 (1923).

⁹ CIAMICIAN, SILBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1565 (1913).

1. 4,6 g Aceanthrenchinon, 20 g MnO_2 + 10 g NaOH 30 Bé, 200 ccm Wasser kochen, oder mit alkal. KMnO_4 oder CrO_3 , Eg (ber. Menge).¹
2. 15 g Aceanthrenchinon, 1500 g 10proz. KOH $\frac{1}{2}$ St. kochen, + 500 ccm Wasser stehen.²
3. 10 g Aceanthrenchinonmonoxim, 100 g Eg, 20 g Acetanhydrid + 4 Stn. HCl, Rohr 100°.³

47. 1.1-Diphenylencyclopropandicarbonsäure-2.3



Diaethylester: 10 g Diphenylendiazomethan, 50 ccm Ä + 10 g Fumarsäureester mehrere Tage stehen. A: 10,5 g.⁴

48. Dibenzalbernsteinsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{C}(\text{COOH})\text{C}(\text{COOH}) : \text{CHC}_6\text{H}_5$.

1. 82 g Bernsteinsäureester, 100 g Benzaldehyd, Ä —10 bis —17° allm. auf 64 g Na-Aethylat, 500 g Ä. Mehrere Tage —10°. A: 40%^{5,6}
2. Benzaldehyd, Phenylitaconsäureester auf 2 Mol Na-Aethylat E.K., mehrere Tage stehen, $\frac{1}{2}$ St. Wb. A: sehr gut.⁶

49. β - δ -Diphenylpropargylmalonsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} : \text{CCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{COOH})_2$.

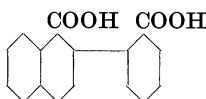
Aethylesternitril: 20 g Phenylacetylen, 5 g Mg, 25 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, Ä + α -Cyanzimtsäureester, Ä. A: sehr gut.⁷

50. Diphenyl-di-(β -acrylsäure)-2.2' $\text{HOOCCH} : \text{CHC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CH} : \text{CHCOOH}$.

12 g Diphenyldialdehyd-2.2', 100 g Acetanhydrid, 12 g Na-Acetat 8 Stn. kochen. A: 1,2 g.^{8,9}

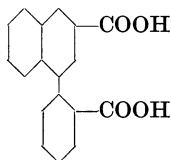
Dimethylester: 5 g 2-Jodzimtsäuremethylester, 3 g Cu-Pulver in $\frac{3}{4}$ Stn. 270—300°. A: gering.⁹

51. Chrysodiphensäure



10 g Chrysochinonmonoxim + 75 ccm Eg, 16 ccm Acetanhydrid mit HCl ges. 100°. Mit 20 g NaOH, 10 g Wasser 4 Stn. 200—210°. A: sehr gut.¹⁰

52. 2-(3-Carboxynaphthyl-1-)benzoesäure



43 g Allochrysoketoncarbonsäure allm. in 300 g KOH 230—235°. $\frac{1}{2}$ St. rühren. A: 41 g.¹¹

¹ D. R. P. 280092 (1914).

² LIEBERMANN, KARDOS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 1204 (1914).

³ D. R. P. 282711 (1915).

⁴ STAUDINGER, GAULE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 1957 (1916).

⁵ STOBBE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 4352 (1908).

⁶ STOBBE, NAOUM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2241 (1904).

⁷ KOHLER, REIMER: Amer. chem. Journ. **33**, 356 (1905).

⁸ MAYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2304 (1911).

⁹ WEITZENBÖCK: Monatsh. Chem. **34**, 205 (1913).

¹⁰ GRAEBE, GNEHM: Liebigs Ann. **335**, 114 (1904).

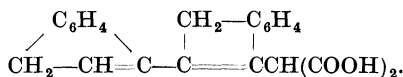
¹¹ SCHAARSCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 299 (1917).

53. 1-Phenyl-naphthalindicarbonsäure-2.3 $C_6H_5C_{10}H_5(COOH)_2$.

28,5 g Phenylpropionsäure, 579 g Acetanhydrid Rohr 7 Stn. 100°. A: üb. 14 g.
Oder üb. $POCl_3$ 20 Min. 90°. A: 90%.¹

Diaethylester: 6 g Phenylpropionsäureester Rohr 12 Stn. 210°. A: 2,5 g.²
Dibenzylidenbernsteinsäureanhydrid belichten.³

54. 2-(Indenyl-1-)indenmalonsäure-1

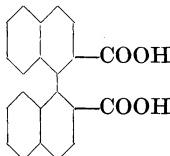


Aethylesternitril: 3,3 g α -Hydrindon, wenig A heiß + allm. 2,8 g Cyanessigester + 0,6 g Na, A heiß, kurz stehen. A: 0,8 g.⁴

55. α . δ -Distyrylfulgensäure $[C_6H_5CH:CHCH:C(COOH)]_2$.

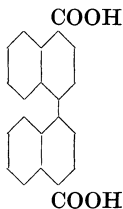
20 g Zimtaldehyd, 20 g Acetanhydrid, 20 g bernsteinsaures Na 20 Stn. 130°.⁵

56. Dinaphthyl-1.1'-dicarbonsäure-2.2'



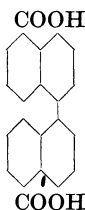
Diaethylester: 1-Chlornaphthoesäure-2-aethylester, Cu-Pulver, etwas Jod 300°.⁶

57. Dinaphthyl-1.1'-dicarbonsäure-4.4'



Dinitril: 2,8 g 4.4'-Diaminodinaphthyl-1.1 nach SANDMEYER. A: 1,1 g.⁷

58. Dinaphthyl-1.1'-dicarbonsäure-5.5'



Dimethylester: 2 g 5-Jodnaphthoesäure-1-methylester, 2 g Cu-Pulver 220°, dann 15 Min. 240°, CO_2 -Strom. A: 75%.⁸

¹ MICHAEL, BUCHER: Amer. chem. Journ. **20**, 89 (1898). — LANSER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2478 (1899).

² PFEIFFER, MÖLLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3841 (1907).

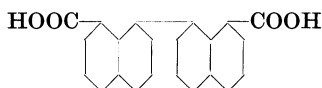
³ STOBBE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3374 (1907).

⁴ INGOLD, THORPE: Journ. chem. Soc. London **115**, 151 (1919).

⁵ FITTIG, BATT: Liebigs Ann. **331**, 168 (1904).

⁶ D. R. P. 280787 (1914). ⁷ SCHOLL, SEER: Liebigs Ann. **398**, 87 (1913).

⁸ SEER, SCHOLL: Liebigs Ann. **398**, 93 (1913).

59. *Dinaphthyl-1.1'-dicarbonsäure-8.8'*

Diaethylester: 10 g 8-Chlornaphthoesäure-1-ester, 20 g Cu-Pulver, Spur Jod $\frac{3}{4}$ Stn. 290° (Badtemp.), rühren.^{1, 2}

60. *Triphenylfulgensäure* $(C_6H_5)_2C:C(COOH)C(COOH):CH(C_6H_5)$.

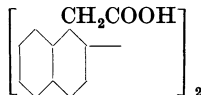
10 g γ - γ -Diphenylitaconsäureester, 3,2 g Benzaldehyd + 1,4 g Na, 80 g A 3 Stn. E.K., 3 Stn. kochen. A: vorzüglich.³

60 a. *3.6-Diphenyldihydrophthalsäure*.

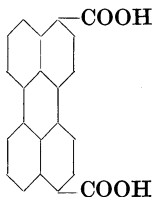
4,4 g trans-trans-1.4-Diphenylbutadien, 3,7 g Acetylendicarbonsäureester 5 Stn. 140—150°. A: über 90%.⁴

60 b. *Tritylmalonsäure* $(C_6H_5)_3CCH(COOH)_2$.

Nitrilsäure: 10 g Triphenylcarbinol 100°, 25 g Cyanessigsäure 4 Min. Wb.⁵

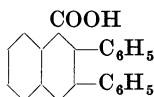
61. *Dinaphthyl-2.2'-diessigsäure-1.1'*

Dinitril: 5 g 1.1'-Bis-brommethyl-dinaphthyl-2.2', 2 g KCN, wenig Wasser, 3 Vol. A kurz kochen, 4 Stn. 60°. A: quant.⁶

62. *Perylendicarbonsäure-3.10*

Dinitril: 1. 2,5 g 4.4'-Dicyandinaphthyl-1.1' + 15 g $AlCl_3$ in $1\frac{1}{2}$ Stn. auf 140°, 1 St. 140—145°. A: 1,8 g.⁷

2. 3.10-Dichlorperylen, $CuCN$ 300°. ⁸

63. *2.3-Diphenylnaphthalindicarbonsäure-1.4*

Amidnitril: 1,5 g Benzil, 1 g o-Xylylendicyanid, wenig Methanol + 0,5 g Na, 10 ccm Methanol 10 T stehen.⁹

¹ Siehe Note 6 auf S. 1184.

² KALB: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 1728 (1914).

³ STOBBE, BODENHAUSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 769 (1906).

⁴ LOHAUS: Liebigs Ann. **516**, 296 (1935).

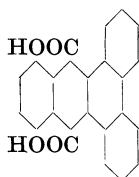
⁵ FOSSE: Bull. Soc. chim. France (4), **49**, 165 (1931).

⁶ WEITZENBÖCK: Monatsh. Chem. **39**, 311 (1918).

⁷ WEITZENBÖCK, SEER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1999 (1913).

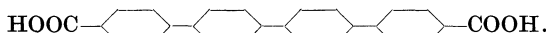
⁸ E. P. 254 310 (1926). ⁹ HINSBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1362 (1910).

64. 1.2.3.4-Dibenzoanthracendicarbonsäure-9.10



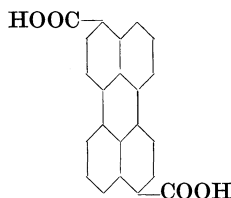
Amidnitril: 1,5 g Phenanthrenchinon, 1 g o-Xylylendicyanid, 5 ccm Methanol, mit 0,5 g Na, 10 ccm Methanol, schütteln, 8 T stehen.¹

65. Benzerythrendicarbonsäure



Tetranitrodinitril: 3.3'-Dinitrobenzidin in starker H_2SO_4 nach SANDMEYER.²

65a. 3.9-Perylendicarbonsäure



Dinitril: 1 g 3.9-Dibromperylene, 1 g CuCN, 15 g Chinolin 2 Stn. kochen. A: 0,7 g.³

66. Tetraphenylbernsteinsäure $HOOC(C_6H_5)_2C(C_6H_5)_2COOH$.

Diaethylester: Diphenylchloressigester, Ag-Pulver 12 Stn. 120—130°.⁴

Dinitril: 1. Diphenylacetonitril, 1 Atom Na, A + allm. 1 Atom Jod, Ä. A: quant.⁵

2. Diphenylacetonitril, Isoamylnitrit, Na-Aethylat.⁶

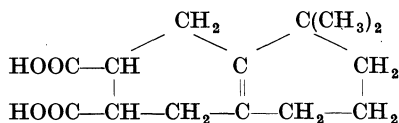
3. N.N'-Bis-(α -chlor- β -diphenylaethyliden)hydrazin + NaOH kochen, oder + alk. Na-Aethylat, Essigester i. d. K.⁷

4. Bis-diphenylmethylen-3.6-dihydro-1.2.4.5-tetrazin 170°, oder lange mit Bzl kochen.⁸

67. 8- α -Naphthylphenanthren-6.7-dicarbonsäure.

0,5 g α -Naphthylpropionsäure, 2 ccm Acetanhydrid 5 Stn. kochen.⁹

68. Dimethyl-1.1-octahydronaphthalindicarbonsäure-6.7



5 g Isohexenyl-4-cis- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure, 6 ccm 35proz. HBr Rohr 12 Stn. 100°.¹⁰

¹ Siehe Note 9 auf S. 1185.

² CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT: Journ. chem. Soc. London **103**, 2082 (1913).

³ PONGRATZ: Monatsh. Chem. **48**, 586 (1927).

⁴ BICKEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 1538 (1889).

⁵ AUWERS, MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 1227 (1889).

⁶ NEURE: Liebigs Ann. **250**, 148 (1889).

⁷ STOLLÉ, SCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3114 (1912).

⁸ STOLLÉ, SCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3122 (1912).

⁹ WEST: Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 1667 (1920).

¹⁰ DIELS, ALDER: Liebigs Ann. **470**, 81 (1929).

69. $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraphenyladipinsäure $\text{HOCC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COOH}$.
 α,δ -Di-Na- $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -Tetraphenylbutan, luftfreie CO_2 .¹

70. *Diphenyldiphenylenbernsteinsäure*



Benzilsaures K in 95proz. H_2SO_4 i. d. K.²

71. α,α -; α',α' -Bis-diphenylenbernsteinsäure



Dimethylester: Diphenylenchloressigsäuremethylester, Bzl, Ag 100°. ³

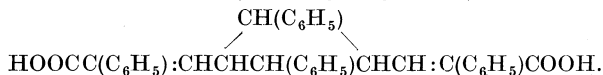
Diaethylester: 1. Diphenylenchloressigester, Ä, Ag stehen. ⁴

2. Na(K)-Diphenylenessigester, wenig A + Jod, Ä 2 Stn. Wb. im H_2 -Strom. ⁵

Dinitril: 1. N.N'-Bis-(α -chlor- β -diphenylenäthyliden)hydrazin, Bzl + alk. Na-Aethylat, NH_3 , HgO , PbO oder Zinkstaub, Eg. ⁶

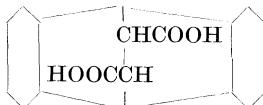
2. 3.6-Difluorenyliden-3.6-dihydro-1.2.4.5-tetrazin 240° oder kochen in Bzl. ⁶

72. *1.3-Diphenylcyclobutan-bis-(α -phenylacrylsäure)-2.4*



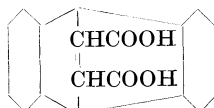
Dinitril: Cinnamalbenzylcyanid, Bzl (CHCl_3) belichten. ⁷

73. *Endoäthylendicarbonsäureanthracen*



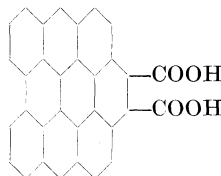
12 g Anthracen, 8 g Maleinsäureanhydrid 15—20 Min. 250°. ⁸

74. *9.10-Endo(acetylendicarbonsäure)anthracen*



Dimethylester: 5 g Anthracen, 5 ccm Acetylendicarbonsäuredimethylester erhitzen bis Reaktionsbeginn. A: quant. ⁸

75. *2.3.4.5-Dibenzcoronen-9.10-dicarbonsäure*



¹ SCHLENK, APPENRODT, MICHAEL, THAL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 478 (1914).

² KLINGER, LONNES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 734 (1896).

³ KOLVENBACH: Diss. Königsberg 34 (1897).

⁴ STAUDINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 3062 (1906).

⁵ WISLICENUS, MOCKER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2778 (1913).

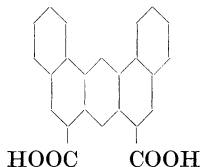
⁶ STOLLÉ, MÜNDEL, WOLF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2351 (1913).

⁷ STOBBE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3403 (1913).

⁸ DIELS, ALDER: Liebigs Ann. **486**, 196 (1931).

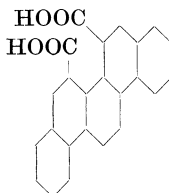
0,1 g ms. Naphthodianthren, 0,1 g Maleinsäureanhydrid, 200 ccm Nitrobenzol 10 Min. kochen. A: quant.¹

76. 1.2.5.8-Dibenzanthracendicarbonsäure



25 g Di-o-aminobenzal-m-phenylendiessigsäure in 4,9 g NaOH, 370 ccm Wasser lösen, mit 9,8 g NaNO₂, 50 ccm Wasser + 320 g H₂SO₄ 1,19 diaz., auf 6 l auffüllen, + 100 g Cu-Pulver 3 Stn. rühren, langsam zum Sieden.²

77. Picen-12.13-dicarbonsäure



7 g Di-o-aminobenzal-o-phenylendiessigsäure, 175 ccm 2n-H₂SO₄ auf 700 ccm auffüllen, mit 2,6 g NaNO₂ diaz., nach Zusatz von Cu-Paste 12 Stn. schütteln, auf 60—70° bis Beendigung des Schäumens. A: 0,7 g.³

XIII. Tricarbonsäuren.

Alicyclische Tricarbonsäuren.

Cyclopropantricarbonsäuren.

Reaktion von BUCHNER.

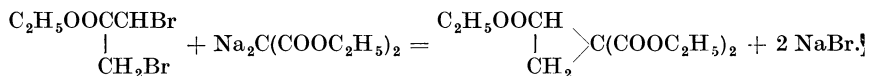
Cyclopropantricarbonsäure-1.2.3, Triaethylester: Pyrazolintricarbonsäure-3.4.5-ester oder Diazoessigester⁴ erhitzen (2).

Cyclopropanedicarbonsäure-1.2-essigsäure-1, Trimethylester: Pyrazolindicarbonsäureessigsäuretrimethylester im Vakuum erhitzen (3).

1-Methylcyclopropantricarbonsäure-1.2.3, Trimethylester: Methylpyrazolintricarbonsäure-3.4.5-trimethylester im Vakuum erhitzen (5).

Weitere Synthesen.

Cyclopropantricarbonsäure-1.1.2, Triaethylester: α . β -Dibrompropionsäureester, Na-Malonester:



Oder mit α -Bromacrylsäureester. α -Brom- α -carboxyglutarsäureester, Dimethylanilin (1).

3-Methylcyclopropantricarbonsäure-1.1.2, Trimethylester: α -Chlor(Brom)crotonsäureester, Na-Malonester (4).

¹ SCHOLL, MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **67**, 1238 (1934).

² WALDMANN: Journ. prakt. Chem. (2), **135**, 5 (1932).

³ WALDMANN, PITSCHAK: Liebigs Ann. **527**, 183 (1937).

⁴ Indem ein Teil in N₂ und Fumarsäureester zerfällt.

Carboxymethan-3-methylcyclopropan-1.2-dicarbonsäure: β,β -Dibromdimethylpropantricarbonsäureester, KOH (7).

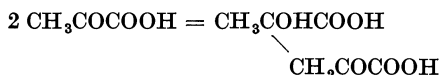
Weitere Verbindungen.

Camphosäure: Camphen oder Isocamphan, HNO₃ (6).

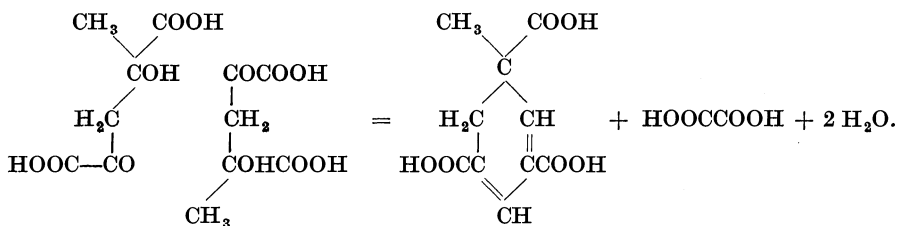
1.2.2-Trimethylcyclopentancarbonsäure-1-malonsäure-2, Dinitril: Na-Campher, ClCN (8).

Methyldihydrotrimesinsäure: Brenztraubensäure, NaOH (9).

Es entsteht zunächst durch Aldolkondensation Parabrenztraubensäure:

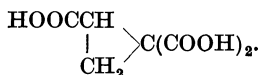


von der 2 Mol unter Abspaltung von Oxalsäure und 2 Mol Wasser zusammen-treten:



Beschreibung der Synthesen.

1. *Cyclopropantricarbonsäure-1.1.2*

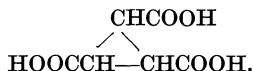


Triaethylester: 1. 16 g Malonsäurediaethylester, 26 g α,β -Dibrompropionsäure-ethylester + 4,6 g Na, 60 g A kurz stehen. A: 20 g.¹

2. 10 g α -Bromacrylsäureester auf 1,1 g Na, 7 g Malonester Wb.²

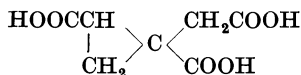
3. α -Brom- α -carboxyglutarsäureester, 2 Vol. Diaethylanilin 3 Stn. kochen.³

2. *Cyclopropantricarbonsäure-1.2.3*



Triaethylester: Pyrazolintricarbonsäure-3.4.5-ester 170—180°, oder Diazoessig-ester 12 Stn. 120—130°, 6 Stn. 180—185°.⁴

3. *Cyclopropantricarbonsäure-1.2-essigsäure-1*



Trimethylester: Pyrazolindicarbonsäureessigsäuretrimethylester 1 St. im Vakuum 35 mm 160—180°.⁵

¹ CONRAD, GUTHZEIT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 1186 (1884).

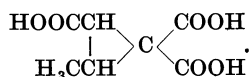
² MICHAEL: Amer. chem. Journ. **9**, 122 (1887).

³ THORPE: Journ. chem. Soc. London **101**, 255 (1912).

⁴ DARAPSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1124 (1910).

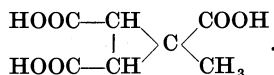
⁵ BUCHNER, DESSAUER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 877 (1894).

4. 3-Methylcyclopropantricarbonsäure-1.1.2



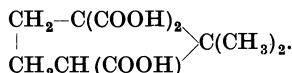
Triäthylester: Na-Malonester, α -Chlor(Brom)crotonsäureester.¹

5. 1-Methylcyclopropantricarbonsäure-1.2.3



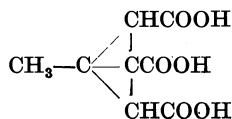
Trimethylester: Methylpyrazolintricarbonsäure-3.4.5-trimethylester 25 mm 1 St. 170—190°.²

6. Camphosäure



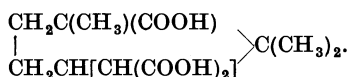
1. 20 g Camphen, 400 ccm HNO₃ 1,3 Wb., auf kl. Vol. eind.³
2. 40 g Isocamphan, 200 g HNO₃ 1,4 13 Stn. Wb.⁴

7. Carboxymethan-3-methylcyclopropan-1.2-dicarbonsäure



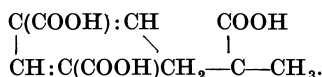
60 g KOH, 50 ccm Wasser bei 150° konz., + 15 g β,β -Dibromdimethylpropantricarbonsäureester, 15 g A + Sand 6 Stn. 160°. A: gering.⁵

8. 1.2.2-Trimethylcyclopentancarbonsäure-1-malonsäure-2



Dinitril: Na-Campher, Toluol, Chloreyan.⁶ A: 3%.

9. Methyl-dihydrotrimesinsäure



100 g Brenztraubensäure, 200 g NaOH, 400 g Wasser 2 Stn. Wb. A: 80%.⁷

XIV. Aromatische Tricarbonsäuren.

Alle drei Carboxylgruppen am Benzolkern.

Trimellitsäure: Benzoldicarbonsäure-1.2-sulfosäure-4, Na-Formiat. *4-Amid*: 4-Aminophthalsäure nach SANDMEYER. *2-Nitril*: Aminoterephthalsäure nach SANDMEYER. *6-Bromderivat*: 2.2-Dichlor-4-brom-1-oxy-3-oxohydrindendicarbonsäure-1.6, CrO₃, HCl (1).

¹ HJELT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 17, 2833 (1884). — PREISWECK: Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 1085 (1903).

² Siehe Note 5 auf S. 1189.

³ MARSH, GARDNER: Journ. chem. Soc. London 69, 74 (1896).

⁴ LIPP: Liebigs Ann. 382, 297 (1911).

⁵ BEESLEY, THORPE: Journ. chem. Soc. London 117, 612 (1920).

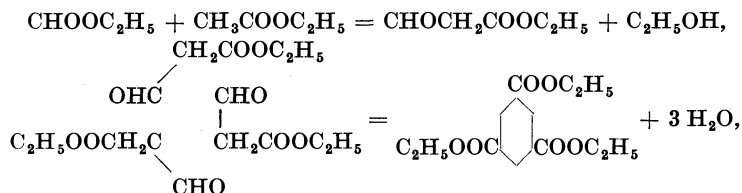
⁶ DUVAL: Bull. Soc. chim. France (3), 25, 953 (1901).

⁷ WOLFF, HEIP: Liebigs Ann. 305, 135 (1899).

Trimesinsäure: durch Polymerisation von Propiolsäure im *Sonnenlicht*.

Monomethylester: Cumalinsäuremethylester, NaOH. Die Reaktion beruht auf dem Zerfall der Cumalinsäure in zwei Mol Formyllessigsäure.

Triäthylester: Essigester, Ameisensäureester, Na. Auch diese Reaktion hat ihren Ursprung in der Bildung von Formyllessigester,¹ der beim Stehen Trimesinsäureester liefert:



Zwischenprodukt ist der Formylglutaconsäureester.

Trinitril: benzoltrisulfosaures 1.3.5-Kalium, KCN (2).

Methyltrimesinsäure: α -Acetylglutaconsäurediäthylester, Barytwasser. Ebenso aus 6-Methylpyron-2-dicarbonsäure-3.5-ester. *Triäthylester*: Propiolsäureester, Na-Acetessigester (4).

Benzoltribenzoessäure: Tri-o-benzoylenbenzol, Kalischmelze (6).

Eine Carboxylgruppe am Kern, zwei in Seitenketten.

4-Carboxyphenylmalonsäure, 2.6-Dinitrodiäthylester: 4-Brom-3.5-dinitrobenzoessäure, Na-Malonester. *2-Nitrodimethylester-4-nitril*: 4-Brom-3-nitrobenzonnitril, Na-Malonsäuredimethylester (3).

2-Carboxybenzylmalonsäure, Diäthylester-2-nitril: 2-Chlormethylbenzonnitril, Na-Malonester (8).

Alle drei Carboxylgruppen in Seitenketten.

Phenylmethantricarbonsäure, Triäthylester: Phenylmalonester-Na, Chlorameisensäureester (5).

Benzylmethantricarbonsäure, Äthylesterdinitril: Na-Benzylmalonitril, Chlorameisensäureester. *Trinitril*: Benzyljodid, Cyanofarm-Ag (7).

α -*Phenyltricarballylsäure*: 2-Phenylcyclopentan-4-carbonsäure-1, HNO₃ (9).

β -*Phenyl- α -carboxyglutarsäure, Triäthylester*: Zimtsäureester, Na-Malonester (10).

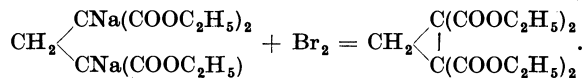
β -*Phenyl- α -carboxyglutaconsäure, Triäthylester*: Phenylpropiolsäureester, Na-Malonester (11).

3-Phenylcyclopropantricarbonsäure-1.1.2, Diäthylesternitril: α -Cyanzimtsäureester, Diazoessigester. *Trimethylester*: α . β -Dibrom- β -phenylpropionsäuremethylester, Na-Malonsäuredimethylester (12).

XV. Tetracarbonsäuren.

Alicyclische Säuren.

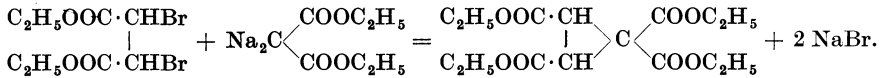
Cyclopropantricarbonsäure-1.1.2.2, Tetraäthylester: Dinatrium- α . α' -dicarboxyglutarsäureester, Brom (oder α . α' -Dibrom- α . α' -dicarboxyglutarsäureester):



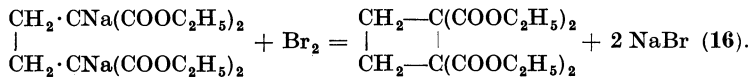
¹ Ebenso die Bildung aus Bromessigester, Ameisensäureester und Zink.

Na-Aethantetracarbonsäureester, Methylenjodid. α -Brom- α . α' -dicarboxyglutar-säureester, NH_3 (13).¹

Cyclopropanantetracarbonsäure-1.1.2.3, Tetramethylester: Brommaleinsäuredimethylester (oder α . α' -Dibrombernsteinsäuredimethylester), Na_2 -Malonsäuredimethylester. *Tetraaethylester*: Dibrombernsteinsäureester, Na_2 -Malonester (14):



Cyclobutanantetracarbonsäure-1.1.2.2, Tetraaethylester: Na_2 -Aethylendimalonester, Brom



Cyclobutanantetracarbonsäure-1.1.3.3, Tetraaethylester: Na_2 - α . α' -Dicarboxyglutar-säureester, CH_2J_2 (17).

Cyclobutanantetracarbonsäure-1.2.2.3, Tetraaethylester: α . α' -Dibromglutarsäureester, Na-Malonester (15).

Cyclobutanantetracarbonsäure-1.2.3.4, Tetraaethylester: α -Isopropylacrylsäureester, Diazoessigester, Cu-Bronze.²

Cyclopropantricarbonsäure-1.2.3-essigsäure-1, Tetramethylester: Pyrazolintricarbonsäure-3.4.5-essigsäure im Vakuum erhitzen (18).

3-Methylcyclopropanantetracarbonsäure-1.1.2.2, Tetraaethylester: Dinatrium-aethylendimalonester, Brom (19).

Cyclopentanantetracarbonsäure-1.1.2.2, Tetraaethylester: α . ϵ -Dibrompentan- α . α . ϵ . ϵ -tetracarbonsäureester, Na-Malonester. Na_2 -Pentantetracarbonsäureester, Brom. Trimethylenbromid, Na_2 -Aethantetracarbonsäureester (20).

Cyclopentanantetracarbonsäure-1.1.3.3, Tetraaethylester: Methylenjodid, Na_2 -Butan-1.1.4.4-tetracarbonsäureester (21).

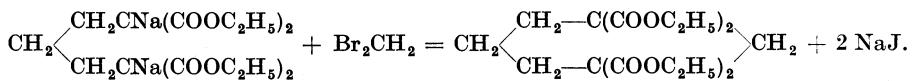
Cyclopentanantetracarbonsäure-1.2.2.3, Tetraaethylester: α . α' -Dibromadipinsäureester, Na-Malonester (22).

Dicarboxycaronsäure, Tetraaethylester: α -Brom- β . β -dimethylpropantetracarbonsäureester, NH_3 (23).

Cyclohexantetracarbonsäure-1.1.3.3, Tetraaethylester: Na_2 -Pentantetracarbonsäureester, Methylenjodid (24). Trimethylenbromid, Na_2 -Propan- ω . ω -tetracarbonsäureester.³

Cyclohexantetracarbonsäure-1.1.2.2, Tetraaethylester: Tetramethylenbromid, Na_2 -Aethan- ω . ω -tetracarbonsäureester.³

Cyclohexantetracarbonsäure-1.1.4.4, Tetraaethylester: Aethylenbromid, Na_2 -Butan- ω . ω -tetracarbonsäureester.³



1.3-Dimethylcyclobutan-2.2.4.4-tetracarbonsäure, Tetranitril: Malonitril, Acetaldehyd, Piperidin (25).

Cyclobutandicarbonsäure-1.3-diessigsäure-2.4, Tetraaethylester: Glutaconsäureester, Ameisensäureester (26).

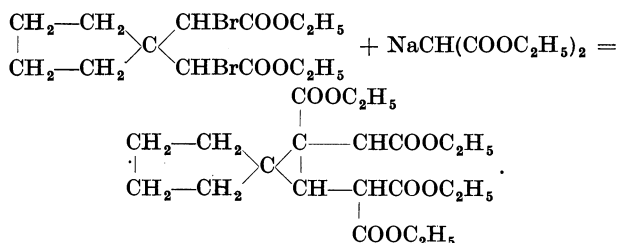
1.1-Dimethylcyclopropanantetracarbonsäure-2.3-malonsäure-2, Tetraaethylester: α . α' -Dibrom- β . β -dimethylglutarsäureester, Na-Malonester (27).

¹ Eine weitere Bildungsweise FEOFILAKTOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 61, 1145 (1929). ² RANGANATHAN: Journ. Indian chem. Soc. 13, 419 (1936).

³ GOLDSWORTHY: Journ. chem. Soc. London 1931, 482.

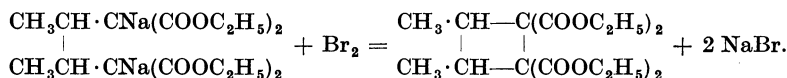
1.1-Dimethylcyclopropandicarbonensäure-2.3-äthylmalonsäure-2, Tetraäthylester: 1.1-Dimethylcyclopropandicarbonensäure-2.3-malonester-Na, C₂H₅J (28).

Cyclopentanspiro-1-methylcyclopropan-1.2-ω.ω-tetracarbonsäure, Tetraäthylester: Dibromcyclopentan-1.1-diessigester, Na-Malonester (29):



Spiroheptantetracarbonsäure: Pentaerythrittetrabromhydrin, Na-Malonester (30).

Dimethylcyclobutan-1.1.4.4-tetracarbonsäure, Tetraäthylester: Na₂-β-γ-Dimethylbutantetracarbonsäureester, Brom (30 a):



1.1-Pentamethylcyclopropandicarbonensäure-2.3-malonsäure-2, Tetraäthylester: Cyclohexandiessigester-1.1, Na-Malonester (31).

1.2.3.6-Tetramethylcyclohexadien-3.5-tetracarbonsäure-1.2.4.5, 4.5-Dinitril: β-Methyl-α-cyan-α-butylen-γ-carbonsäure, FeCl₃ (32).

3.6-Dimethyl-1.2-diaethylpropylcyclohexadien-3.5-tetracarbonsäure-1.2.4.5, 4.5-Dinitril: analog (32).

3.4-Diphenylcyclobutan-1.1.2.2-tetracarbonsäure, Tetramethylester: Na₂-Diphenylbutantetracarbonsäuremethylester, Brom (41).

2.4-Diphenylcyclobutan-bis-methylenmalonsäure-1.3: Cinnamylidenmalonsäure, Sonnenlicht; *Diaethylesterdinitril*: Cinnamalcyanessigester, Sonnenlicht (53).

XVI. Aromatische Tetracarbonsäuren.

Alle vier Carboxylgruppen am Kern.

Pyromellitsäure: α,β-Dibromglutarsäureester, KOH (33).

Diphenyl-3.3'.5.5'-tetracarbonsäure, Tetraäthylester: m-Jodisophthalsäureester, Cu (48).

Diphenyl-2.3.2'.3'-tetracarbonsäure, Tetramethylester: analog (44).

Diphenyl-2.5.2'.5'-tetracarbonsäure, Tetramethylester: analog (45).

Diphenyl-2.6.2'.6'-tetracarbonsäure, Tetramethylester: analog (46).

Diphenyl-3.4.3'.4'-tetracarbonsäure, Tetramethylester: analog (47).

Naphthalin-1.4.5.8-tetracarbonsäure: Acenaphthendicarbonensäure-5.6, KMnO₄ (43).

Zwei Carboxylgruppen am Kern, zwei in Seitenketten.

Bis-(2-carboxybenzyl)malonsäure, Äthylestertrinitril: Na-Cyanessigester, o-Cyanbenzylchlorid (49).

Bis-(4-carboxybenzyl)malonsäure: Äthylestertrinitril, analog (49).

Alle vier Carboxylgruppen in Seitenketten.

m-Phenylendimalonsäure, 4.6-Dinitrotetraäthylester: 5-Chlor-2.4-dinitrophenylmalonester, Na-Malonester (34).

γ-Phenylpropan-tetracarbonsäure, 4-Nitrotetra-methylester: Aethantetracarbonsäuremethylester, Nitrobenzylchlorid, Na-Methylat (35).

Benzaldimalonensäure, Tetraethylester: Benzalmalonester, Na-Malonester (36).

β-Benzyl-α.α'-dicarboxyglutarsäure, Dinitril: Na-Cyanessigester, Phenylacetaldehyd (37).

β-Phenyl-β.β'-dicarboxyadipinsäure, Triethylesternitril: Na-Cyanessigester, Zimtsäureester, Bromessigester (38).

p-Xylylendimalonensäure, Dichlortetraethylester: Na-Chlormalonester, p-Xylylenbromid. Analog *Isomere* (39).

2.3-Diphenylbutan-1.1.4.4-tetracarbonsäure, Tetramethylester: Benzalmalon-säuremethylester, Al-Amalgam (40).

p-Phenylen-bis-methylenmalonensäure, Tetranitril: Terephthalaldehyd, Malonitril (42).

α.α'-Dibenzyl-α.α'-dicarboxyglutarsäure, β-Chlortetraethylester: Na-Benzylmalonester, CHCl_3 (50).

α.ζ-Diphenylhexantetracarbonsäure, Tetraethylester: Na-Butantetracarbonsäureester, Benzylchlorid (51).

β.γ-Diphenyl-β-butylen-α.α.δ.δ-tetracarbonsäure, Dinitril: Na-Cyanessigester, Benzoin (52).

XVII. Alicyclische Penta- bis Octacarbonsäuren.

Cyclobutanpentacarbonsäure-1.1.2.2.3, Pentaethylester: Na_2 -Aethantetracarbonsäureester, $\alpha.\beta$ -Dibrompropionsäureester (54).

Cyclopentanpentacarbonsäure-1.1.2.4.4, Pentaethylester: Na_2 -Methyldimalonester, $\alpha.\beta$ -Dibrompropionsäureester (55).

Cycloheptanpentacarbonsäure-1.1.2.4.4, Pentaethylester: Na_2 -Pentantetracarbonsäureester, $\alpha.\beta$ -Dibrompropionsäureester (56).

Cyclopropanhexacarbonsäure, Hexaethylester: Na_2 -Propanhexacarbonsäureester, Brom; *Triethylesternitril*: Bromcyanessigester mit Na, Na-Acetessigester, Na-Malonester, Anilin oder anderen BrH entziehenden Mitteln (57).

Cyclobutanhexacarbonsäure-1.1.2.2.3.4, Hexaethylester: $\alpha.\alpha$ -Dibrombernsteinsäureester, Na_2 -Aethantetracarbonsäureester (58).

Cyclopentanhexacarbonsäure-1.1.2.2.4.4, Hexaethylester: Na_2 -Pentanhexacarbonsäureester, Brom (59).

Cyclobutandicarbonsäure-1.3-dimalonensäure-2.4, Hexaethylester: Isoaconitsäureester mit Piperidin oder Diaethylamin. Bimerer Ester (60).

Cycloheptanhexacarbonsäure, Hexamethylester: Tricyclononandiontetracarbonsäuremethylester, Na-Methylat (61).

Cyclobutan-tetracarbonsäure-dimalonensäure-2.4, Octaethylester: $\alpha.\gamma$ -Dicarboxyglutaconsäureester, Piperidin (63).

XVIII. Aromatische Hexacarbonsäuren.

α-Phenylpropan-α.γ.γ-trimalonensäure, Pentamethylester: Zimtaldehyd, Na-Malonsäuredimethylester; *Hexamethylester*: Cinnamylidenmalonsäuredimethylester, Na-Malonsäuredimethylester (62).

Beschreibung der Synthesen.

1. Trimellitsäure $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$.

Benzoldicarbonsäure-1.2-sulfosäure-4, 2 T. Na-Formiat längere Zeit bei hoher Temperatur schmelzen. A: 25%.¹

¹ R \ddot{E} B: Liebigs Ann. 233, 230 (1886).

4-Amid: Diaz. 4-Aminophthalsäure, $\text{KCu}(\text{CN})_2$.¹

2-Nitril: Aminoterephthalsäure nach SANDMEYER.²

6-Bromderivat: 2,2-Dichlor-4-brom-1-oxy-3-oxohydrindendicarbonsäure-1.6, CrO_3 , üb. HCl oder HNO_3 Wb.³

2. Trimesinsäure $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$.

Propiolsäure mehrere Monate belichten. Luftabschluß. A: gering.⁴

Monomethylester: 5 g Cumalinsäuremethylester, 60 ccm Wasser + allm. 33 ccm $n/10\text{-NaOH}$. A: 40%.⁵

Triäthylester: 1. Formylessigester stehen lassen. A: gut.⁶

2. 186 g Bromessigester, 96 g Ameisensäureester, Zink, Wb.⁷

3. Essigester, 1 T. Ameisensäureester, 1 Atom Na, Ä.⁸

4. 30 g Na-Formylessigester, verd. H_2SO_4 mehrere Stunden kochen. A: 3,7 g.⁹

5. α -Formylglutaconsäureester unter 1 mm Druck dest. oder lange aufbewahren.⁹

Trinitril: benzoltrisulfosaures 1.3.5-K, 3 Mol KCN .¹⁰

3. 4-Carboxyphenylmalonsäure $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{COOH})_2$.

2.6-Dinitrodiaethylester: 5 g 4-Brom-3.5-dinitrobenzoesäure, 30 ccm A + 1,5 g Na, 5 g Malonester, A 12 Stn. stehen. A: 70%.¹¹

2-Nitrodimethylester-4-nitril: 4-Brom-3-nitrobenzonitril, Na-Malonsäuredimethylester, Ä kochen.¹²

4. Methyltrimesinsäure $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_3$.

1. 5 g α -Acetylglutaconsäurediaethylester, 10 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in konz. Lsg. 2 Stn. kochen. A: gering.¹³

2. 5 g 6-Methylpyron-2-dicarbonsäure-3.5-ester, üb. konz. Barytwasser (oder 5 g alk. KOH) 1 St. kochen. A: 5 g.¹⁴

Triäthylester: 7,8 g Acetessigester + 1,3 g Na, A + 5,9 g Propiolsäureester E.K. 12 Stn. stehen. A: 3 g.¹³

5. Phenylmethantricarbonsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{COOH})_3$.

Triäthylester: 25 g Phenylmalonester, 100 ccm Ä, 2,5 g Na + 15 ccm Chlorameisensäureester, 80 ccm Ä kühlen, 7 Stn. schütteln.¹⁵

6. Sym. Benzoltri-o-benzoesäure $\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_3$.

10 g Tri-o-benzoylenbenzol, 100 g KOH , 40 ccm Wasser schmelzen. A: 9 g.¹⁶

7. Benzylmethantricarbonsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_3$.

Äthylesterdinitril: 4 g Na-Benzylmalonitril, 2,48 g Chlorameisensäureester, Ä kühlen, 24 Stn. stehen. A: 60%.¹⁷

¹ BOGERT, RENSHAW: Journ. Amer. chem. Soc. **30**, 1138 (1908).

² AHRENS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 1635 (1896).

³ ZINCKE, FRANCKE: Liebigs Ann. **293**, 144 (1896).

⁴ BAEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 2185 (1886).

⁵ PECHMANN: Liebigs Ann. **264**, 294 (1891).

⁶ WISLICENUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 2931 (1887).

⁷ REFORMATSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **30**, 280 (1890).

⁸ PIUTTI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 537 (1887).

⁹ WISLICENUS, BINDEMANN: Liebigs Ann. **316**, 30 (1901).

¹⁰ JACKSON, WING: Amer. chem. Journ. **9**, 347 (1887).

¹¹ JACKSON, ITTNER: Amer. chem. Journ. **19**, 22 (1897).

¹² BORSCHKE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 2225 (1916).¹³ SIMONSEN: Journ. chem. Soc. London **97**, 1913 (1910).

¹⁴ SIMONSEN: Journ. chem. Soc. London **93**, 1027 (1908).

¹⁵ FLÜRSCHHEIM, HOLMES: Journ. chem. Soc. London **1928**, 1612.

¹⁶ ERRERA: Gazz. chim. Ital. **37 II**, 619 (1907).

¹⁷ HESSLER: Amer. chem. Journ. **22**, 193 (1899).

Trinitril: Üb. Cyanoforn-Ag, Benzyljodid, Ä E.K. Mehrere Tage 20°, 6 Stn. Wb. Rohr.¹

8. *2-Carboxybenzylmalonsäure* $\text{HOOC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Diaethylester-2-nitritl: 15 g 2-Chlormethylbenzonitrit, heißer A + allm. 2,2 g Na, 16 g Malonester, 50 ccm A. 5 Min. Wb. A: gut.²

9. *α -Phenyltricarballylsäure* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.

2 g 2-Phenylcyclopentanon-4-carbonsäure-1 Wb. + 5 g HNO_2 1,2. Heftige Reaktion, nach deren Ablauf noch + 15 g HNO_3 Wb. A: 0,8 g.³

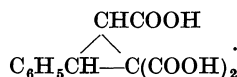
10. *β -Phenyl- α -carboxyglutarsäure* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Triethylester: 128 g Malonester, 143 g Zimtsäureester, 18,4 g alk. Na-Aethylat mehrere Tage stehen oder 6 Stn. kochen. A: fast quant.⁴

11. *β -Phenyl- α -carboxyglutaconsäure* $\text{HOOCCH}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Triethylester: 17,4 g Phenylpropionsäureester, 16 g Malonester + 2,3 g Na, 100 ccm Bzl 6 Stn. Wb.⁵

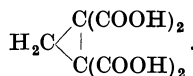
12. *3-Phenylcyclopropantricarbonsäure-1.1.2*



Diaethylesternitritl: 5 g α -Cyanzimtsäureester, 3 g Diazoessigester 2 T 100°.⁶

Trimethylester: 26,4 g Malonsäuredimethylester + 9,2 g Na, wenig A + 64,4 g α,β -Dibrom- β -phenylpropionsäuremethylester 8 Stn. kochen. A: 30,8 g.⁷

13. *Cyclopropantricarbonsäure-1.1.2.2*



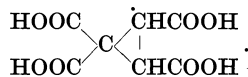
Tetraethylester: 1. 4,3 g Na, 30 g Aethan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetracarbonsäureester, 25 g Methylenjodid Rohr 12 Stn. 130°.⁸

2. Dinatrium- α,α' -dicarboxyglutarsäureester + Brom E.K. schütteln. A: 50%.⁹

3. Dinatrium- α,α' -dicarboxyglutarsäureester, α,α' -Dibrom- α,α' -dicarboxyglutarsäureester Wb. A: fast quant.¹⁰

4. α -Brom- α,α' -dicarboxyglutarsäureester, methylalk. NH_3 2 Stn. stehen.¹¹

14. *Cyclopropantricarbonsäure-1.1.2.3*



Tetramethylester: 1. Na-Malonsäuredimethylester, Brommaleinsäuredimethylester Wb. A: 70%.¹²

2. 38 g α,α' -Dibrombernsteinsäuredimethylester + 5,7 g Na, 33 g Malonsäuredimethylester, 70 ccm Methanol 0° 1/2 St. stehen, 3 Stn. kochen. A: 12 g.¹²

¹ HANTZSCH, OSSWALD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 649 (1899).

² MITCHELL, THORPE: Journ. chem. Soc. London **97**, 2270 (1910).

³ STOBBE, FISCHER: Liebigs Ann. **315**, 245 (1901).

⁴ VORLÄNDER, HERMANN: Liebigs Ann. **320**, 77 (1901).

⁵ BLAND, THORPE: Journ. chem. Soc. London **101**, 868 (1912).

⁶ SCHEIBER: Liebigs Ann. **389**, 158 (1912).

⁷ BUCHNER, DESSAUER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 1154 (1892).

⁸ KÖTZ, STALMANN: Journ. prakt. Chem. (2), **68**, 167 (1903).

⁹ GUTHZEIT, DRESSSEL: Liebigs Ann. **256**, 194 (1889).

¹⁰ PERKIN: Journ. chem. Soc. London **87**, 359 (1905).

¹¹ KÖTZ: Journ. prakt. Chem. (2), **75**, 477 (1907).

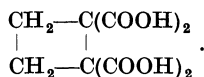
¹² BUCHNER, WITTER: Liebigs Ann. **284**, 223 (1894).

Tetraethylester: 5 g Na, 80 ccm A + 35 g Malonester 0° + 36 g Dibrombernsteinsäureester 1 St. 0°, 1/2 St. Wb. A: 30 g.¹

15. *Cyclobutanetetracarbonsäure-1.2.2.3.*

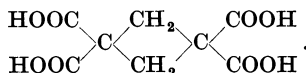
Tetraethylester: Na-Malonester, α,α' -Dibromglutarsäureester.²

16. *Cyclobutanetetracarbonsäure-1.1.2.2*



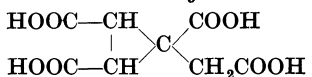
Tetraethylester: 35 g Aethylendimalonester, 100 g Ä + 5 g Na, wenig A, Ä + nach 5 Min. 18 g Brom eintropfen.³

17. *Cyclobutanetetracarbonsäure-1.1.3.3*



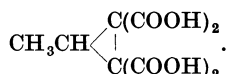
Tetraethylester: Dinatrium- α,α' -dicarboxyglutarsäureester, CH_2J_2 mehrere Stunden Wb.⁴

18. *Cyclopropantricarbonsäure-1.2.3-essigsäure-1*



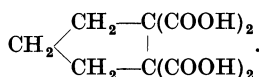
Tetramethylester: 20 g Pyrazolintricarbonsäure-3.4.5-essigsäure 40 mm 3 Stn. 160—190°. A: 14,7 g.⁵

19. *3-Methylcyclopropanetetracarbonsäure-1.1.2.2*



Tetraethylester: Dinatriumaethylendimalonsäureester + Brom 0°.⁶

20. *Cyclopentantetracarbonsäure-1.1.2.2*

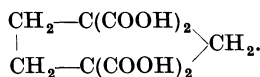


Tetraethylester: 1. 37 g α,ε -Dibrompentan- $\alpha,\alpha,\varepsilon,\varepsilon$ -tetracarbonsäureester + 3,3 g Na, 35 g A, 50 ccm Ä, 11,5 g Malonester 1/2 St. stehen. A: sehr gut.⁷

2. Dinatriumpentan- $\alpha,\alpha,\varepsilon,\varepsilon$ -tetracarbonsäureester + Brom, kühlen, 1 St. stehen.³

3. 18 g Trimethylenbromid + 4,3 g Na, 30 g Aethan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetracarbonsäureester, 40 g A Rohr 10 Stn. 130°.⁸

21. *Cyclopentantetracarbonsäure-1.1.3.3*



Tetraethylester: 77,5 g Methylenjodid + 13,3 g Na, 150 ccm A, 100 g Butan-1.1.4.4-tetracarbonsäureester Rohr 10 Stn. Wb.⁹

¹ ING, PERKIN: Journ. chem. Soc. London 125, 1823 (1924).

² ING, PERKIN: Journ. chem. Soc. London 127, 2387 (1925).

³ PERKIN: Journ. chem. Soc. London 65, 580 (1894).

⁴ Siehe Note 9 auf S. 1196. ⁵ BUCHNER: Hab. München 117 (1891).

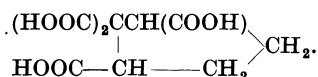
⁶ KÖTZ, STALMANN: Journ. prakt. Chem. (2), 68, 158 (1903).

⁷ PERKIN, PRENTICE: Journ. chem. Soc. London 59, 828 (1891).

⁸ KÖTZ, SPIESS: Journ. prakt. Chem. (2), 64, 400 (1901).

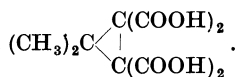
⁹ THOLE, THORPE: Journ. chem. Soc. London 99, 2186 (1911).

22. Cyclopentantetracarbonsäure-1.2.2.3



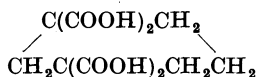
Tetraäthylester: 17 g α,α' -Dibromadipinsäureester, 50 ccm A + 2,3 g Na, 50 ccm A, 16 g Malonester $\frac{1}{2}$ St. Wb.¹

23. Dicarboxycaronsäure



Tetraäthylester: α -Brom- β,β -dimethylpropan- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäureester + viel methylalk. NH_3 20 Stn. stehen.²

24. Cyclohexantetracarbonsäure-1.1.3.3



Tetraäthylester: 4,6 g Na, 50 g A + 36 g Pentan- $\alpha,\alpha,\epsilon,\epsilon$ -tetracarbonsäureester + 20 g Methylenjodid 50° schütteln, 6 Stn. 100°. A: gut.³

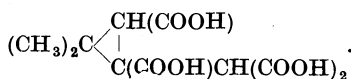
25. 1.3-Dimethylcyclobutan-2.2.4.4-tetracarbonsäure.

Tetranitril: 5 g Malonitril, 4 g Acetaldehyd 0° + einige Tropfen Piperidin 3 Stn. 0°, Wb. A: 3 g.⁴

26. Cyclobutandicarbonsäure-1.3-diessigsäure-2.4 $\text{C}_4\text{H}_4(\text{COOH})_2(\text{CH}_2\text{COOH})_2$.

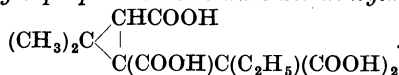
Tetraäthylester: Glutaconsäureester, Ameisensäureester kochen.⁵

27. 1.1-Dimethylcyclopropandicarbonsäure-2.3-malonsäure-2

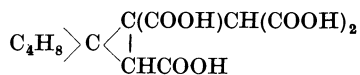


Tetraäthylester: 47 g α,α' -Dibrom- β,β -dimethylglutarsäureester + 6 g Na, 21 g Malonester, 60 g A 1 St. Wb. A: 45 g.⁶

28. 1.1-Dimethylcyclopropandicarbonsäure-2.3-äthylmalonsäure-2



Tetraäthylester: 11 g 1.1-Dimethylcyclopropandicarbonsäure-2.3-malonester + 0,9 g Na, 15 ccm A, 10 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ 6 Stn. Wb. A: sehr gut.⁶

29. Cyclopentanspiro-1-methylcyclopropan-1.2- ω,ω -tetracarbonsäure

Tetraäthylester: 20 g Dibromcyclopentan-1.1-diessigester + 30 g A, 2,3 g Na, 16 g Malonester kochen bis neutral.⁷

¹ BERTON, ING, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **125**, 1496 (1924).

² KÖTZ: Journ. prakt. Chem. (2), **75**, 499 (1907).

³ PERKIN: Journ. chem. Soc. London **59**, 803 (1891).

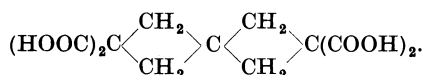
⁴ DIELS, GÄRTNER, KAACK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 3441 (1922).

⁵ GUTHZEIT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 678 (1901).

⁶ PERKIN, THORPE: Journ. chem. Soc. London **79**, 763 (1901).

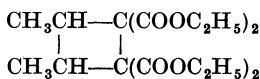
⁷ INGOLD, LANFEAR, THORPE: Journ. chem. Soc. London **123**, 3147 (1923).

30. Spiroheptantetracarbonsäure



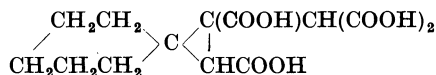
40 g Pentaerythrittetrabromhydrin, Amylalkohol + 4mal in 4 T 12 g Na-Malonsäuredimethylester kochen, mit alk. KOH vers. A: 20%.¹

30 a. 2.3-Dimethylcyclobutan-1.1.4.4-tetracarbonsäure



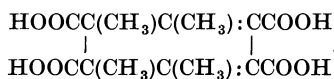
Tetraäthylester: 6,5 g Na-Staub, 11,3 ccm Methanol, 250 ccm β - γ -Dimethylbutantetracarbonsäureester, 200 ccm Ä + 13,5 ccm Brom rühren. A: 49 g.²

31. 1.1-Pentamethylencyclopropandicarbonsäure-2.3-malonsäure-2



Tetraäthylester: Cyclohexandiessigester-1.1, Na-Malonester, A.³

32. 1.2.3.6-Tetramethylcyclohexadien-3.5-tetracarbonsäure-1.2.4.5



4.5-Dinitril: β -Methyl- α -cyan- α -butylen- γ -carbonsäure, FeCl_3 .⁴

Analog 3.6-Dimethyl-1.2-diaethyl(propyl)cyclohexadien-3.5-tetracarbonsäure-1.2.4.5-dinitril-4.5.⁴

33. Pyromellitsäure $\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_4$.

10 g α - β -Dibromglutarsäureester + 9 g KOH, 90 g A. A: 14%.⁵

34. *m*-Phenylendimalonsäure $\text{C}_6\text{H}_4[\text{CH}(\text{COOH})_2]_2$.

4.6-Dinitrotetraäthylester: 24 g 5-Chlor-2.4-dinitrophenylmalonester, 74 g Na-Malonester, 100 ccm Ä 100 Stn. kochen. A: 80%.⁶

35. γ -Phenylpropan- α . α . β . β -tetracarbonsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.

4-Nitrotetramethylester: 8,4 g Aethan- α . α . β . β -tetracarbonsäuremethylester, 10proz. Na-Methylat, 11,1 g *p*-Nitrobenzylchlorid, Methanol (Bzl) 1 St. Rohr 120—130°. A: 10 g.⁷

36. Benzaldimalonsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}[\text{CH}(\text{COOH})_2]_2$.

Tetraäthylester: Benzalmalonester, Na-Malonester, Ä 12 Stn. schütteln. A: fast quant.⁸

37. β -Benzyl- α . α' -dicarboxyglutarsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}(\text{COOH})_2]_2$.

Dinitril: Na-Cyanessigester, Phenylacetaldehyd, A 1 St. Wb.⁹

¹ FECHT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3888 (1907).

² VOGEL: Journ. chem. Soc. London **1927**, 1990.

³ INGOLD, THORPE: Journ. chem. Soc. London **115**, 330 (1919).

⁴ GUARESCHI: Atti R. Accad. Scienze Torino (2), **57**, 287 (1906).

⁵ FEIST: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 137 (1911).

⁶ BORSCHKE, BAHR: Liebigs Ann. **402**, 100 (1913).

⁷ BISCHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3176 (1907).

⁸ KÖTZ: Journ. prakt. Chem. (2), **75**, 488 (1907).

⁹ HAWORTH: Journ. chem. Soc. London **95**, 484 (1909).

38. *β-Phenyl-β'-β'-dicarboxydipinsäure* $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$.

Triäthylesternitril: 11,5 g Na, 140 g A + 65 g Cyanessigester, 90 g Zimtsäureester 18 Stn. kochen, + 90 g Bromessigester kochen bis neutral.¹

39. *p-Xylylendimalonsäure* $\text{C}_6\text{H}_4[\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2]_2$.

Dichlortetraäthylester: 37,8 g Chlormalonester, 500 ccm Ä + 4,4 g Na, wenig A + 10 Vol. Ä + 25,5 g p-Xylylenbromid schütteln, 4 Stn. Wb. A: quant. Analog die Derivate der *Isomeren*.²

40. *2.3-Diphenylbutan-1.1.4.4-tetracarbonsäure*.

Tetramethylester: 25 g Benzalmalonsäuremethylester, 250 ccm Ä, 40 g Al-Amalg., 10 ccm Wasser 1 T stehen, + 2mal 10 ccm Wasser, 100 ccm Ä in 2 T. A: 15%³

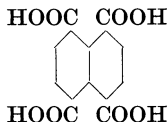
41. *3.4-Diphenylcyclobutan-1.1.2.2-tetracarbonsäure*.

Tetramethylester: Diphenylbutantetracarbonsäuremethylester- Na_2 , Toluol, Xylol mit 1,45 g Brom, 10 ccm Toluol schütteln, stehen. A: 80%³

42. *p-Phenylen-bis-methylenmalonsäure* $\text{C}_6\text{H}_4[\text{CH}:\text{C}(\text{COOH})_2]_2$.

Tetranitril: 1,3 g Terephthaldehyd, 1,3 g Malonitril, 50 ccm A mehrere Stunden kochen. A: 1,7 g.⁴

43. *Naphthalintetracarbonsäure-1.4.5.8*



0,9 g Acenaphthendicarbonsäure-5.6, wenig verd. NaOH + 6 g KMnO_4 , 120 ccm Wasser 1 St. Wb. A: 0,65 g.⁵

44. *Diphenyltetracarbonsäure-2.3.2'.3'* $(\text{HOOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2$.

Tetramethylester: 10 g 3-Jodphthalsäuredimethylester 240° + in 20 Min. 10 g Cu-Pulver 45 Min. 260° .⁶

45. *Diphenyltetracarbonsäure-2.5.2'.5'* $(\text{HOOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2$.

Tetramethylester: 10 g Jodterephthalsäuredimethylester + in 20 Min. 10 g Cu-Pulver 260° , 45 Min. 310° . A: 70%⁷

46. *Diphenyltetracarbonsäure-2.6.2'.6'* $(\text{HOOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2$.

Tetramethylester: 10 g 2-Jodisophthalsäuredimethylester, 10 g Cu-Pulver 140 bis 150° , $\frac{1}{4}$ St. 200° .⁸

47. *Diphenyltetracarbonsäure-3.4.3'.4'* $(\text{HOOC})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2$.

Tetramethylester: 10 g 4-Jodphthalsäuredimethylester 240° + in 20 Min 10 g Cu-Pulver, 45 Min. 260° .⁶

¹ THORPE, UDALL: Journ. chem. Soc. London **75**, 906 (1899).

² KIPPING: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 30 (1888). — PERKIN: Journ. chem. Soc. London **53**, 14 (1888). ³ BACHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 545 (1928).

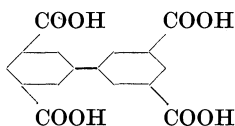
⁴ KAUFFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 526 (1917).

⁵ FREUND, FLEISCHER: Liebigs Ann. **399**, 224 (1913).

⁶ KENNER, MATTHEWS: Journ. chem. Soc. London **105**, 2478 (1914).

⁷ KENNER, WITHAM: Journ. chem. Soc. London **103**, 237 (1913).

⁸ MAYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2301 (1911).

48. *Diphenyl-3.3'.5.5'-tetracarbonsäure*

Tetraethylester: 10 g m-Jodisophthalsäureester + allm. 10 g Cu-Pulver 220°, dann 250°.¹

49. *Bis-(2-carboxylbenzyl)malonsäure* $(\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{COOH})_2$.

Aethylestertrinitril: 2,3 g Na, 40 ccm A + 11,3 g Cyanessigester + 15,1 g o-Cyanbenzylchlorid, 20 ccm A $\frac{1}{2}$ St. kochen. A: 13,5 g.²

Analog das Derivat der *Bis-(4-carboxylbenzyl)malonsäure*.³

50. $\alpha.\alpha'$ -*Dibenzyl- $\alpha.\alpha'$ -dicarboxyglutarsäure* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{C}_6\text{H}_5$.

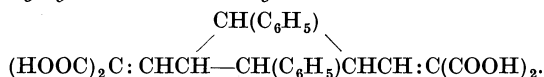
β -Chlortetraethylester: Na-Benzylmalonester, CHCl_3 Rohr 1 St. 130°.⁴

51. $\alpha.\zeta$ -*Diphenylhexan- $\beta.\beta.\epsilon.\epsilon$ -tetracarbonsäureester* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

Tetraethylester: 35 g Butan- $\alpha.\alpha.\delta.\delta$ -tetracarbonsäureester + 4,6 g Na, 60 ccm A + 30 g Benzylchlorid Wb. 2 Stn. A: gut.⁵

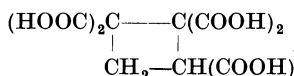
52. $\beta.\gamma$ -*Diphenyl- β -butylen- $\alpha.\alpha.\delta.\delta$ -tetracarbonsäure* $(\text{HOOC})_2\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.

Dinitril: 5,7 g Na, A, 28 g Cyanessigester + 26,5 g Benzoin, heißem A schütteln, $\frac{1}{2}$ St. Wb.⁶

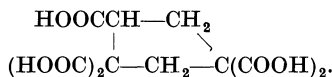
53. *2.4-Diphenylcyclobutan-bis-methylenmalonsäure-1.3*

Cinnamylidenmalonsäure belichten.⁷

Diaethylesterdinitril: Cinnamalcyanessigester Sonnenlicht.⁸

54. *Cyclobutanpentacarbonsäure-1.1.2.2.3*

Pentaaethylester: 4,6 g Na, 100 ccm A + 31 g Aethantetracarbonsäure-1.1.2.2-ester, wenig A + 27 g $\alpha.\beta$ -Dibrompropionsäureester 4 Stn. Rohr 100°. ⁹

55. *Cyclopentanpentacarbonsäure-1.1.2.4.4*

Pentaaethylester: 4,6 g Na, 100 ccm A + 33,2 g Methylenmalonester, 50 ccm A + 26 g $\alpha.\beta$ -Dibrompropionsäureester Rohr 3 Stn. 100°. ⁹

¹ BURTON, KENNER: Journ. chem. Soc. London **123**, 1045 (1923).

² CASSIRER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 3026 (1892).

³ MOSES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 2626 (1900).

⁴ KÖTZ, ZÖRNIG: Journ. prakt. Chem. (2), **74**, 447 (1906).

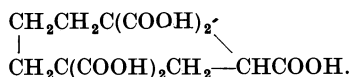
⁵ D. R. P. 233 968 (1911).

⁶ HAWORTH: Journ. chem. Soc. London **95**, 486 (1909).

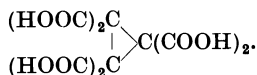
⁷ KOHLER: Amer. chem. Journ. **28**, 233 (1902).

⁸ REIMER, KELLER: Amer. chem. Journ. **50**, 165 (1913).

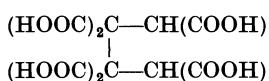
⁹ GOLDSWORTHY, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **105**, 2669 (1914).

56. *Cycloheptanpentacarbonsäure-1.1.2.4.4*

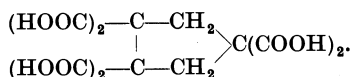
Pentaaethylester: Dinatriumpentantetracarbonsäure-1.1.5.5-ester, α,β -Dibrompropionsäureester, A Rohr 4 Stn. 100°. ¹

57. *Cyclopropanhexacarbonsäure*

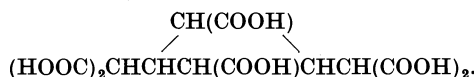
Hexaaethylester: Dinatriumpropan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta,\gamma,\gamma$ -hexacarbonsäureester + Brom. ²
Triäthylestertrinitril: Bromcyanessigester, Ä mit Na, Na-Acetessigester, Na-Malonester, Anilin oder anderen HBr entziehenden Mitteln. A: 67%. ³

58. *Cyclobutanhexacarbonsäure-1.1.2.2.3.4*

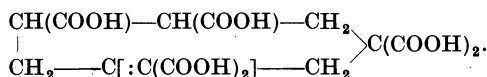
Hexaaethylester: α,α -Dibrombernsteinsäureester auf Dinatriumaethantetracarbonsäure-1.1.2.2-ester, Ä 0° tropfen. Mehrere Stunden rühren, 12 Stn. stehen. A: 35%. ⁴

59. *Cyclopentanhexacarbonsäure-1.1.2.2.4.4*

Hexaaethylester: Dinatriumpentan- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma,\varepsilon,\varepsilon$ -hexacarbonsäureester, Ä + Brom eintr. bis Gelbfärbung, 1/2 St. stehen. ⁵

60. *Cyclobutandicarbonsäure-1.3-dimalonsäure-2.4*

Hexaaethylester: 10 g Isoaconitsäureester + 5 Tr. Piperidin oder Diaethylamin mehrere Tage stehen. A: fast quant. ⁶

61. *Cycloheptanhexacarbonsäure*

Hexamethylester: 10 g Tricyclononandiontetracarbonsäuremethylester + 1 g Na, 20 ccm Methanol 1/2 St. schütteln. A: quant. ⁷

62. α -Phenylpropan- α,γ,γ -trimalonsäure (HOOC)₂CHCH(C₆H₅)CH₂CH[CH·(COOH)₂]₂.

Pentamethylester: 132 g Zimtaldehyd, 396 g Malonsäuredimethylester + 23 g Na, 250 ccm Methanol E.K. 1/2 St. 20°. A: 97%. ⁸

¹ Siehe Note 9 auf S. 1201.

² KÖTZ, STALMANN: Journ. prakt. Chem. (2), 68, 165 (1903).

³ GOLDTHWAITE: Amer. chem. Journ. 30, 465 (1903).

⁴ SHIBOTA: Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 2619 (1910).

⁵ BOTTOMLEY, PERKIN: Journ. chem. Soc. London 77, 302 (1900).

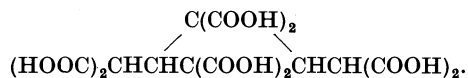
⁶ GÜTHZEIT, WEISS, SCHAEFER: Journ. prakt. Chem. (2), 80, 435 (1909).

⁷ MEERWEIN: Journ. prakt. Chem. (2), 104, 181 (1922).

⁸ MEERWEIN: Liebigs Ann. 360, 333 (1908).

Hexamethylester: 10 g Cinnamylidenmalonsäuredimethylester, 12 g Malonsäuredimethylester, wenig Methanol + 1 g Na, 20 ccm Methanol 2 Stn. stehen.¹

63. *Cyclobutantricarbonsäure-1.1.3.3-dimalonsäure-2.4*



Octaethylester: 30 g α,γ -Dicarboxyglutaconsäureester, 25 ccm Ä + 25 Tr. Piperidin 7 Wochen stehen. A: 80%.²

¹ Siehe Note 8 auf S. 1202.

² GUTHZEIT, WEISS, SCHAEFER: Journ. prakt. Chem. (2), 80, 412 (1909).

Sechstes Kapitel.

Oxy- und Oxyoxocarbonsäuren.

Erster Abschnitt.

Oxysäuren.

I. Alicyclische Monooxysäuren.

Durch Ringverengerung.

α -Halogenierte Cyclohexanone und Cycloheptanone, sowie Cyclohexandione erleiden in alkalischem Medium Ringverengerung unter Bildung von α -Oxysäuren.

Cyclopentanol-1-carbonsäure-1: 2.6-Dibromcyclohexanon-1, KOH (1).

Cyclohexanol-1-carbonsäure-1: 2-Chlorcycloheptanon-1, KOH (2).

2-Methylcyclopentanol-1-carbonsäure-1: 1.3-Dibrom-1-methylcyclohexanon-2, KOH oder 1-Methylcyclohexandion-2.3, KOH (4).

3-Methylcyclopentanol-1-carbonsäure-1: analog (4).

1-Methyl-3-methoethylcyclopentanol-2-carbonsäure-2: Buccocampher,¹ 1.3-Dibrom-p-menthanon-2 oder 2.4-Dibrom-p-menthanon-3, KOH (20).

Durch Ringsprengung.

1.1-Dimethylcyclopentanol-4-carbonsäure-2: Dimethylbicyclo[-0.1.2-]pentanon-3-carbonsäure-1, Na-Amalgam (14).

Reaktion von REFORMATSKI (β -Oxysäuren).

An Stelle von Zink kann Magnesium treten.

Cyclopentanol-1-essigsäure-1, *Methylester*: Cyclopentanon, Bromessigsäuremethylester, Zn (3).

Cyclohexanol-1-essigsäure-1, *Methylester*: Cyclohexanon, Bromessigsäuremethylester, Zn (5).

α -(1-Oxycyclopentyl)propionsäure, *Aethylester*: Cyclopentanon, α -Brompropionsäureester, Zn (12).

1-Methylcyclopentanol-3-essigsäure-3, *Aethylester*: 1-Methylcyclopentanon-3, Bromessigester, Zn (13).

Suberollessigsäure, *Methylester*: Suberon, Bromessigsäuremethylester mit Zn oder Mg (15).

α -(1-Oxycyclohexyl)propionsäure, *Aethylester*: Cyclohexanon, α -Brompropionsäureester, Zn (16).

1-Methylcyclohexanol-2-essigsäure-2, *Methylester*: 1-Methylcyclohexanon-2, Bromessigsäuremethylester, Zn (17).

1-Methylcyclohexanol-3-essigsäure-3, *Aethylester*: 1-Methylcyclohexanon-3, Jodessigester, Zn (18).

¹ Benzilsäureumlagerung.

1-Oxy-3.5-dimethylcyclohexylessigsäure, Aethylester: 1.3-Dimethylcyclohexanon-5, Bromessigester, Zn (19).

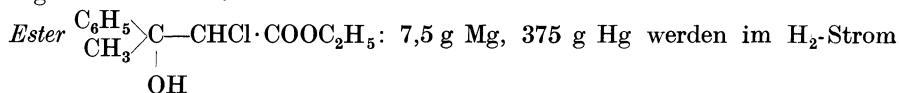
1-Methyl-5-tert.-butylcyclohexanol-2-essigsäure-2, Aethylester: 1-Methyl-3-tert.-butylcyclohexanon-6, Chloressigester, Mg (21).

1.2.2.3-Tetramethylcyclopentan-β-oxypionsäure, Aethylester: Tetramethylcyclopentanaldehyd, Bromessigester, Zn (22).

1.1-Dimethylcyclohexadien-2.5-ol-4-essigsäure-4, Aethylester: 1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2.5-on-4, Bromessigester, Zn (27).

Methode von DARZENS.¹

Dichlor(brom)essigester läßt sich in Ä oder Bzl mit Ketonen und Aldehyden unter der Einwirkung von sehr verdünnten Amalgamen (Ca, Zn, am besten Mg-Amalgam) zu α-Chlor-β-oxysäureestern kondensieren. Die Reaktion ist allgemein und liefert namentlich in der hydroaromatischen und der aromatischen Reihe vorzügliche Resultate.



OH

erhitzt, nach Erkalten 36 g Acetophenon, 48 g Dichloressigester, 300 g Ä zugegeben, 6—10 Stn. nach evtl. Kühlen schütteln. A: 70 g.²

Analog der Ester $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCHClCOOC}_2\text{H}_5$ mit Benzaldehyd. A: vorzüglich.

Ester $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{OH})\text{CHClCOOC}_2\text{H}_5$: 12,5 g Mg, 600 g Hg wie oben vereinen, + auf einmal 50 g Cyclohexanon, 80 g Dichloressigsäureester, 500 g Ä. Im verschlossenen Kolben bei höchstens 30° schütteln. Auf Eis-Eg gießen. A: 97%.³ Analog der Ester $\text{C}_5\text{H}_9(\text{OH})\text{CHClCOOC}_2\text{H}_5$ mit Cyclopentanon.

Methode von GRIGNARD.

3-Methylcyclohexanol-3-carbonsäure-1, Aethylester: Cyclohexanon-3-carbonsäure-1-ester, CH_3MgJ , Ä (9).

4-Methylcyclohexanol-4-carbonsäure-1, Aethylester: Cyclohexanon-4-carbonsäureester, CH_3MgJ , Ä (11).

Nitrile, Amide.

Cyclopentanol-1-carbonsäure-1, Nitril: Cyclopentanon, HCN, KCN (1).

Cyclohexanol-1-carbonsäure-1, Nitril: Cyclohexanon, HCN mit KCN, K_2CO_3 , oder etwas H_2SO_4 (2).

Suberolcarbonsäure, Amid: Suberon, HCN: Nitril ebenso (6).

Cyclohexylglykolsäure, Nitril: Hexahydrobenzaldehyd, Na-Bisulfit, KCN (7).

2-Methylcyclohexanol-1-carbonsäure-1, Nitril: 1-Methylcyclohexanon-2, KCN, H_2SO_4 (8).

3-Methylcyclohexanol-1-carbonsäure-1, Nitril: analog (8).

4-Methylcyclohexanol-1-carbonsäure-1, 1-Benzoylnitril: 1-Methylcyclohexanon-4, KCN, Benzoylchlorid (10).⁴

Weitere Synthesen.

Fenchocarbonsäure: Fenchon-Na, CO_2 (26).

¹ Siehe auch S. 272.

² DARZENS: Compt. rend. Acad. Sciences 203, 1374 (1936).

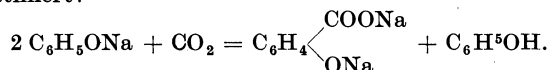
³ DARZENS, LEVY: Compt. rend. Acad. Sciences 204, 272 (1937).

⁴ Methode von ALOY, RABAUT: Compt. rend. Acad. Sciences 156, 1549 (1910).

II. Aromatische Oxycarbonsäuren.

Methode von KOLBE.¹

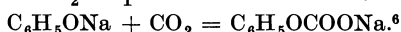
Beim Erhitzen von Na-Phenolaten² in einem Strom von CO₂ auf 180—200° entsteht das Dinatriumsalz der o-Oxycarbonsäure, während die Hälfte des Phenols überdestilliert:



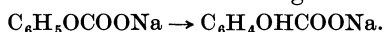
Mit Kaliumphenolat bildet sich die o-Verbindung³ bei 130—150°; bei höherer Temperatur entsteht p-Oxysäure.⁴ Eintritt des Carboxyls in m-Stellung wird niemals beobachtet.

Methode von SCHMIDT.⁵

Man zerlegt entweder die Reaktion in zwei Phasen: 1. Das Na-Phenolat wird im Autoklaven mit CO₂ in phenolkohlensaures Salz verwandelt:



2. Bei 120—130° unter Druck tritt Umwandlung in o-oxycarbonsaures Na ein:



Man kann die Darstellung des trockenen Na-Phenolats umgehen, indem man ein Gemisch von Phenol und überschüssiger Soda (oder Pottasche) mit CO₂ auf 120—140° erhitzt (Methode von MARASSE).⁷ Diese Verfahren ermöglichen eine vollständige Umsetzung des Phenols.

Ein neueres Verfahren⁸ läßt Alkali- oder Erdalkaliphenolate mit CO₂ in Phenol reagieren. Z. B. wird aus NaOH und 6—7 Teilen Phenol bei 140° das Wasser abdestilliert, CO₂ eingeleitet und allmählich mit der Temperatur auf 90° herabgegangen, dann 15 Stunden auf 90° erhitzt. *Salicylsäure* A: fast quantitativ.

Am besten ist es aber vielleicht,⁹ das Phenol mit einem Gemisch von NaOH und KOH zu versetzen, nach Zugabe eines Kohlenwasserstoffes (Benzol, Tetralin) mit letzterem das Wasser abzudestillieren, wieder Kohlenwasserstoff zuzugeben und mit CO₂ bei 2—3 at Druck 4—5 Stn. auf 140—150° zu erhitzen.

So wurden *Salicylsäure*, *o-Kresotinsäure* und *2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure* erhalten (23).

Methode von BRUNNER.¹⁰

Als Lösungsmittel dient *Glycerin*. Das Phenol wird mit KHCO₃¹¹ im CO₂-Strom 12 Stunden auf 180° erhitzt. Die Ausbeuten betragen 30—50%.

Salicylsäure: nach allen angeführten Verfahren (23).

p-Oxybenzoesäure: K-Phenolat, CO₂ 200—210° unter Druck. Oder nach BRUNNER (25).

¹ KOLBE, LAUTEMANN: Liebigs Ann. **113**, 126 (1859); **115**, 201 (1860). — KOLBE: Journ. prakt. Chem. (2), **10**, 95 (1874). — HARTMANN: Journ. prakt. Chem. (2), **16**, 36 (1877). — AUSTIN, JOHNSON: Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 652 (1932). — MINNÉ, ADKINS: Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3031 (1933).

² Verdünnungsmittel *Glasperlen*. E. P. 330305 (1930).

³ Neben p-Verbindung, deren Menge mit steigender Temperatur zunimmt.

⁴ Salicylsaures Kalium- bzw. Dikaliumsalz kann beim Erhitzen im offenen Gefäß in p-oxybenzoesaures Salz umgelagert werden. 60 g K₂CO₃ in 100 g Salicylsäure, 150 g Wasser einrühren, eindampfen, 2 Stn. 105—110°, fein reiben, 2 Stn. 105—110°, wieder zerreiben, 1½ Stn. 230°. A: 80%. Org.-Synth. **14**, 48 (1934).

⁵ SCHMITT: Journ. prakt. Chem. (2), **31**, 397 (1885).

⁶ Ähnlich destilliert HENTSCHEL: Journ. prakt. Chem. (2), **27**, 42 (1883) Diphenylcarbonat mit Na-Aethylat.

⁷ D. R. P. 78708 (1895).

⁸ E. P. 384619 (1932).

⁹ E. P. 460282 (1937).

¹⁰ BRUNNER: Liebigs Ann. **351**, 320 (1907).

¹¹ In einer Kupferflasche.

- o*-Kresotinsäure: *o*-Kresol-Na, CO₂, oder nach BRUNNER (35).
p-Kresotinsäure: *p*-Kresol-Na, CO₂ (37).
m-Kresotinsäure: *m*-Kresol-Na, CO₂; 5-Chlorderivat, analog (39).
 3-Isopropylsalicylsäure: *o*-Isopropylphenol-Na, feuchtes CO₂ (48).
 3.5.6-Trimethylsalicylsäure: Pseudocumenol-Na, flüssiges CO₂ (50).
 5-*tert.*-Butylsalicylsäure: *p*-*tert.*-Butylphenol-Na, CO₂ (56).
o-Thymotinsäure: Thymol-Na, CO₂ in Xylol kochen (57).

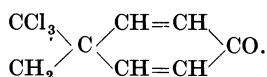
Methode von REIMER, TIEMANN.

Beim Kochen von Phenolen mit Tetrachlorkohlenstoff, wässriger Lauge und zweckmäßig etwas Kupfer oder Kupferverbindungen¹ entstehen in der Hauptsache *p*-, daneben *o*-Oxycarbonsäuren:



Die Ausbeute wird durch Zusatz von Alkohol erhöht.²

Bei der Einwirkung von CCl₄ auf *p*-alkylierte Phenole entstehen Derivate des Ketodihydrobenzols, z. B.



Salicylsäure: Phenol, CCl₄, KOH, Cu; 4-Nitroderivat: 4-Nitrophenol, alk. KOH, CCl₄ (23).³

p-Oxybenzoesäure: ebenso (25).

4-Oxy-*o*-toluylsäure: *m*-Kresol, NaOH, CCl₄ (34).

o-Kresotinsäure: *o*-Kresol, NaOH, CCl₄, Cu (35).

p-Kresotinsäure: analog (37).

4-Oxy-*m*-toluylsäure: analog (36).

m-Kresotinsäure: *m*-Kresol, NaOH, CCl₄ (39).

p-Thymotinsäure: analog (58).

Methode von GRIGNARD.

Salicylsäure: Phenol, C₂H₅MgJ, Ä mit CO₂ (23).

p-Oxybenzoesäure, *Methyläther*: *p*-MethoxyphenylMgBr, Ä, CO₂ (25).

Aethylphenylglykolsäure, *Aethylester*: Phenylglyoxylsäureester, C₂H₅MgBr, Ä (47).

p-Thymotinsäure, *Methyläther*: 6-Brom-3-methoxy-1-methyl-4-isopropylbenzol Mg, Ä, CO₂; *Methyläthernitril*: analog mit ClCN (58).

Methode von SANDMEYER.

Salicylsäure, *Nitril*: 2-Aminophenol, nach SANDMEYER (23).

m-Oxybenzoesäure, *Nitril*: analog (24).

p-Oxybenzoesäure, *Nitril*: analog (25).

3-Oxy-*o*-toluylsäure, *Nitril*: analog (33).

p-Kresotinsäure, *Methyläthernitril*: 3-Amino-4-methoxy-1-methylbenzol nach SANDMEYER (37).

3'-Oxy-*m*-toluylsäure, *Nitril*: analog (38).

¹ D. R. P. 258 887 (1913).

² HESSE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 10, 2188 (1877). — SCHALL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 12, 819 (1879). — SEN, RAY: Journ. Indian chem. Soc. 9, 173 (1932).

³ Der *Aethylester* entsteht aus Phenol-Na und Chlorkohlensäureester (23).

Methode von GATTERMANN.

- p*-Oxybenzoesäure, *Methylaetheramid*: Anisol, Cyansäure, HCl, AlCl₃ (25).
4-Oxy-*m*-toluylsäure, *Aethylaetheramid*: Aethyl-*o*-tolylaether, Carbaminsäurechlorid, AlCl₃ (36).
p-Kresotinsäure, *Methylaetheramid*: Methyl-*p*-tolylaether, Carbaminsäurechlorid, AlCl₃ (37).
p-Thymotinsäure, *Methylaetheramid*: Methylthymylaether, Carbaminsäurechlorid, AlCl₃ (58).

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

- p*-Oxybenzoesäure, *Methylaethernitril*: Anisol, BrCN, AlCl₃; *Aethylaethernitril*: analog (25).

Methode von SCHOLL.

- p*-Oxybenzoesäure, *Nitril*: Anisol, Knallquecksilber, feuchtes AlCl₃ (25).

Methode von REFORMATSKI (β -Oxysäuren).¹

- An Stelle von Zink kann *Kupferzink*, *Magnesium* und *Aluminium* treten.
 β -Oxyhydrozimtsäure, *Aethylester*: Benzaldehyd, Bromessigester, Zink (42).
 β -Methyl- β -oxyhydrozimtsäure, *Aethylester*: Acetophenon, Bromessigester, Al (44).
 β -Oxy- γ -phenylisovaleriansäure, *Aethylester*: Phenylaceton, Jodessigester, Mg (51).
 β -Oxy- β -aethylhydrozimtsäure, *Aethylester*: Propiophenon, Bromessigester, Zn (52).
 β , β -Dimethyltropasäure, *Aethylester*: Aceton, Phenylbromessigester, Zn (54).
 β -Oxy- β -phenylpivalinsäure, *Aethylester*: Benzaldehyd, α -Bromisobuttersäureester, Zn (55).
 β -Oxy- β -phenylcapronsäure, *Aethylester*: Butyrophenon, Jodessigester, Mg (59).
 β -Oxy- α -aethyl- β -*p*-tolylpropionsäure, *Aethylester*: *p*-Toluylaldehyd, α -Bromobuttersäureester, Zn (60).
 β -Oxy- β -(4-isopropylphenyl)propionsäure, *Aethylester*: Cuminol, Bromessigester, Cu-Zn (61).
 β -Oxy- β -phenylloenanthensäure, *Aethylester*: Valerophenon, Jodessigester, Mg (62).
 β -Oxy- α , α -dimethyl- β -(4-isopropylphenyl)propionsäure, *Aethylester*: Cuminol, α -Bromisobuttersäureester, Cu-Zn (63).
Tropasäure, *Aethylester*: α -Bromphenylessigester, Trioxymethylen, Bzl, Zn (43a).

Nitrile.²

- p*-Oxybenzoesäure, *Methylaethernitril*: *p*-Bromanisol, KCu(CN)₂ (25).
2-Oxyphenylessigsäure, *Aethylaethernitril*: 2-Aethoxybenzylchlorid, KCN (29).
3-Oxyphenylessigsäure, *Methylaethernitril*: 3-Methoxybenzylchlorid oder 3-Methoxybenzaldehyd-Bisulfit, KCN (30).
4-Oxyphenylessigsäure, *Methylaethernitril*: Methyl(4-chlormethylphenyl)-aether, KCN (31).
Mandelsäure, *Nitril*: Benzaldehyd, NaCN (32).
 α -Oxyhydrozimtsäure, *Nitril*: Phenylacetaldehyd, HCN (42).
Atrolactinsäure, *Nitril*: Acetophenon, KCN, HCl; *Aethylaethernitril*: (α , α -Dichloroethyl)benzol, KCN (43).
4-Methylmandelsäure, *Nitril*: *p*-Toluylaldehyd, HCN, CaO (45).

¹ Über die „Methode von DARZENS“ siehe S. 1205.

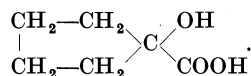
² Siehe auch „Methode von SANDMEYER“, „Methode von SCHOLL“.

Weitere Synthesen.

- Salicylsäure, 5-Nitroderivat*: Nitromalondialdehyd, Acetessigester, NaOH (23).
2-Oxyphenyllessigsäure, 5-Nitroderivat: Nitromalondialdehyd, Lävulinsäure, NaOH¹ (29).
4-Oxy-m-toluylsäure, 3'-Chlorderivat: 4-Oxybenzoesäure, Formaldehyddimethylacetal, HCl; *2'-Chlormethyläthersäure*: Anissäure, Chlormethylalkohol, HCl (36).
p-Kresotinsäure, 3'-Chlorderivat: Salicylsäure, Chlormethylalkohol, HCl (37).
Phloretinsäure, Methyletherester: Anisaldehyd, Essigester, Na (40).
3.5-Dimethylsalicylsäure: (β -Methyl- γ -aethylallyliden)malonsäuredimethylester, NaOH (46).
 α -Tolylmilchsäure, Dibromderivat: Dibrombrenztraubensäure, Toluol, H₂SO₄ (49).
 β -Oxy- α -benzylbuttersäure, γ . γ . γ -Trichlorderivat: Benzylmalonsäure, Chloral, Pyridin (53).

Beschreibung der Synthesen.

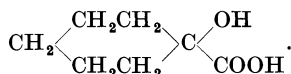
1. Cyclopentanol-1-carbonsäure-1



2.6-Dibromcyclohexanon-1, verd. KOH schütteln, eindampfen.²

Nitril: 260 g Cyclopentanon, 100 g HCN + einige Tropfen konz. wässriges KCN stehen. A: 85%.³

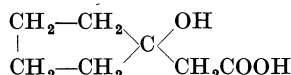
2. Cyclohexanol-1-carbonsäure-1



2-Chlorcycloheptanon-1 + alk. KOH. A: gering.⁴

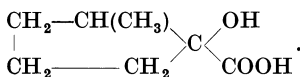
Nitril: 15 g Cyclohexanon, 5 g HCN + 1—2 Tr. konz. KCN, K₂CO₃ oder + wenig H₂SO₄ 100°. A: 95%.^{5, 6}

3. Cyclopentanol-1-essigsäure-1



Methylester: 25 g Cyclopentanon, 46 g Bromessigsäuremethylester, 100 ccm Bzl, 20 g Zinkspäne vorsichtig erhitzen. A: 50%.⁷

4. 2-Methylcyclopentanol-1-carbonsäure-1



1.3-Dibrom-1-methylcyclohexanon-2, wäss. KOH schütteln, oder 1-Methylcyclohexandion-2.3, 33proz. KOH 3 Stn. 130—140°. A: gut.²

Analog *3-Methylcyclopentanol-1-carbonsäure-1*.²

¹ Ein kleiner Überschuß an Lauge erleichtert die Reaktion.

² WALLACH: Liebigs Ann. **414**, 311 (1917).

³ MEERWEIN, UNKEL: Liebigs Ann. **376**, 156 (1910).

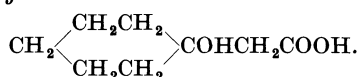
⁴ FAWORSKI, BOSHOWSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **50**, 586 (1917).

⁵ ULTÉE: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **28**, 19 (1909).

⁶ AUWERS, KRÖLLPFEIFFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 1392 (1915).

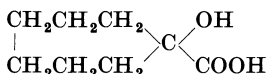
⁷ WALLACH: Liebigs Ann. **347**, 325 (1906).

5. Cyclohexanol-1-essigsäure-1



Methylester: 25 g Cyclohexanon, 29 g Bromessigsäuremethylester, 125 ccm Bzl, 16 g Zinkspäne kurz erw. A: über 50%.¹

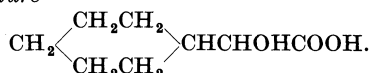
6. Suberolcarbonsäure-1



Amid: Suberon, HCN. A: 30%.²

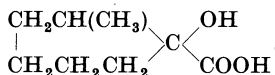
Nitril: ebenso.³

7. Cyclohexylglykolsäure



Nitril: 17 g Hexahydrobenzaldehyd, Na-Bisulfit, + allm. 14 g konz. KCN. $\frac{1}{2}$ St. rühren. A: 13 g.⁴

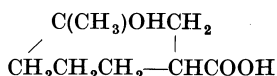
8. 2-Methylcyclohexanol-1-carbonsäure-1



Nitril: 22,4 g 1-Methylcyclohexanon-2, 24 g A + 24 g H₂SO₄, 28 ccm Wasser + 18 g KCN, 16 ccm Wasser in 2 Stn. 24 Stn. stehen.^{5, 6}

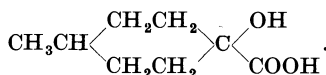
Analog 3-Methylcyclohexanol-1-carbonsäure-1-nitril.⁷

9. 3-Methylcyclohexanol-3-carbonsäure-1



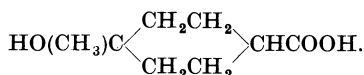
Aethylester: 50 g Cyclohexanon-3-carbonsäure-1-ester allm. auf 15 g Mg, CH₃J, Ä 0°. 12 Stn. stehen.⁸

10. 4-Methylcyclohexanol-1-carbonsäure-1



1-Benzoylnitril: $\frac{1}{10}$ Mol 1-Methylcyclohexanon-4, $\frac{1}{10}$ Mol KCN, 100 ccm Wasser schütteln + in 3 Stn. $\frac{1}{10}$ Mol Benzoylchlorid.⁹

11. 4-Methylcyclohexanol-4-carbonsäure-1



Aethylester: 50 g Cyclohexanon-4-carbonsäureester allm. auf 100 g CH₃J, 12 g Mg, 300 ccm Ä, kühlen, 24 Stn. stehen.¹⁰

¹ WALLACH, ISAAC: Liebigs Ann. **347**, 328 (1906).

² BUCHNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1949 (1897).

³ DALE, SCHORLEMMER, SPIEGEL: Liebigs Ann. **211**, 118 (1882).

⁴ GODCHOT, FREZOULS: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 1249 (1910).

⁵ Siehe Note 6 auf S. 1209.

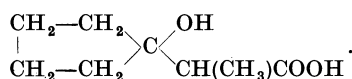
⁶ SKITA, LEVI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2935 (1908).

⁷ MARKOWNIKOW, SMIRNOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **39**, 1 (1907).

⁸ PERKIN, TATERSALL: Journ. chem. Soc. London **91**, 495 (1907).

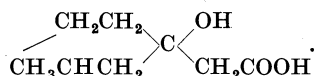
⁹ ALOY, RABAUT: Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 1549 (1913).

¹⁰ PERKIN: Journ. chem. Soc. London **85**, 660 (1904).

12. α -(1-Oxycyclopentyl)propionsäure

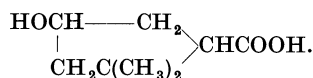
Aethylester: Cyclopentanon, α -Brompropionsäureester, Bzl, Zink.¹

13. 1-Methylcyclopentanol-3-essigsäure-3



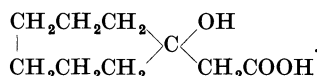
Aethylester: 20 g 1-Methylcyclopentanon-3, 40 g Bromessigsäureaethylester, + allm. 16 g Zinkspäne.^{2, 3}

14. 1.1-Dimethylcyclopentanol-4-carbonsäure-2

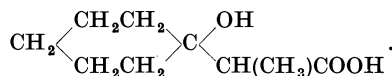


7 g 5.5-Dimethylbicyclo[-0.1.2.]pentanon-3-carbonsäure-1, Sodalösung + 800 g 3proz. Na-Amalg., 24 Stn. CO₂-Strom.⁴

15. Suberolessigsäure-1

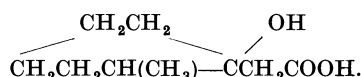


Methylester: 5 g Suberon, 7,5 g Bromessigsäuremethylester + allm. 3 g Zn oder Mg + etwas Jod, anwärmen. A: gut.⁵

16. α -(1-Oxycyclohexyl)propionsäure

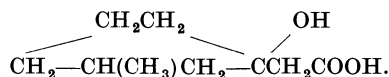
Aethylester: 60 g Cyclohexanon, α -Brompropionsäureester, Zink. A: 94 g.⁶

17. 1-Methylcyclohexanol-2-essigsäure-2



Methylester: 1-Methylcyclohexanon-2, Bromessigsäuremethylester, Bzl, Zink. A: sehr gut.⁷

18. 1-Methylcyclohexanol-3-essigsäure-3



Aethylester: 11 g 1-Methylcyclohexanon-3, 20 g Jodessigester, 10 g Zn Wb.⁸

¹ WALLACH, MARTIUS: Liebigs Ann. **365**, 272 (1909).

² WALLACH, SPERANSKI: Liebigs Ann. **314**, 160 (1900).

³ SPERANSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **34**, 22 (1902).

⁴ PERKIN, THORPE: Journ. chem. Soc. London **79**, 783 (1901).

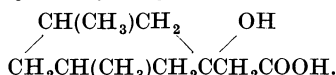
⁵ WALLACH: Liebigs Ann. **345**, 147 (1906).

⁶ WALLACH, EVANS: Liebigs Ann. **360**, 44 (1908).

⁷ WALLACH, BESCHKE: Liebigs Ann. **347**, 337 (1906).

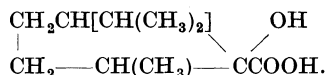
⁸ TETRY: Bull. Soc. chim. France (3), **27**, 599 (1902).

19. 1-Oxy-3,5-dimethylcyclohexylessigsäure



Aethylester: 1,3-Dimethylcyclohexanon-5, Bromessigester, Bzl, Zn. A: 90%.¹

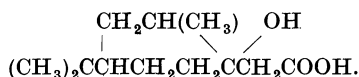
20. 1-Methyl-3-methoethylcyclopentanol-2-carbonsäure-2



1. 9 g Buccocampher, 20 g KOH, 40 g A 150—160° oder + 33proz. KOH 2 Stn. 130—140°. A: gut.²

2. 1,3-Dibrom-p-menthanon-2 oder 2,4-Dibrom-p-menthanon-3 + KOH (1:2) 2 Stn. Rohr 120—230°.²

21. 1-Methyl-5-tert.-butylcyclohexanol-2-essigsäure-2

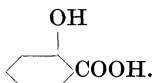


Aethylester: 1-Methyl-3-tert.-butylcyclohexanon-6, Chloressigester, Ä, Mg.³

22. 1.2.2.3-Tetramethylcyclopentan-β-oxypropionsäure.

Aethylester: 40 g 1.2.2.3-Tetramethylcyclopentanaldehyd-1, 50 g Bromessigester, 20 g Zink, 220 ccm Bzl 4 Stn. kochen. A: 89%.⁴

23. Salicylsäure



1. 12,5 g NaOH, 20 ccm Wasser, 30 g Phenol u. Rühren eindampfen, im Vakuum 150° u. Rühren trocknen, 110° 1 St. CO₂ einl., um 20° pro Stunde höher erhitzen unter CO₂-Einl. bis 190°, noch 2 Stn. 200° CO₂ einl.⁵

2. Phenylkohlen-saures Na Rohr mehrere Stunden 120—130°. A: quant.⁶

3. Phenol, KHCO₃, Glycerin im CO₂-Strom 12 Stn. 180°. A: 50%.⁷

4. Diphenylcarbonat, Na-Aethylat im H₂-Strom dest. A: quant.⁸

5. 9,4 g Phenol, 16 g CCl₄, 39,2 g 40proz. KOH, 0,3 g Cu-Pulver 8 Stn. kochen. A: 25%.⁹

6. Phenol, 3 T. K₂CO₃ + CO₂ Rohr 1/2 St. 130—160°. ¹⁰

7. 95 g Phenol, 30 g NaOH, 14 g KOH, Bzl. Mit dem Bzl das Wasser abdest., mit üb. Bzl, CO₂ 2—3 at 4—5 Stn. 140—150°.

Analog *o*-Kresotinsäure, 2-Oxynaphthalin-3-carbonsäure in Tetralin.¹¹

8. Phenol, C₂H₅MgJ, Ä + CO₂ 250—270°. ¹²

Aethylester: 10 g Phenol, 10 g Chlorameisensäureester, ber. Menge Na.⁸

Nitril: 2-Aminophenol nach SANDMEYER.¹³

¹ AUWERS, TREPPMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 48, 1384 (1915).

² WALLACH: Liebigs Ann. 414, 341 (1917).

³ DARZENS, ROST: Compt. rend. Acad. Sciences 153, 774 (1911).

⁴ RUPE, LÄUGER: Helv. chim. Acta 3, 287 (1920).

⁵ GATTERMANN: Praxis, 12. Aufl., 322 (1914).

⁶ SCHMITT: Journ. prakt. Chem. (2), 31, 407 (1885).

⁷ BRUNNER: Liebigs Ann. 351, 320 (1907).

⁸ HENTSCHEL: Journ. prakt. Chem. (2), 27, 42 (1883).

⁹ D. R. P. 258887 (1913).

¹⁰ D. R. P. 78708 (1894).

¹¹ E. P. 460282 (1937).

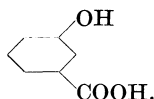
¹² ODDO: Gazz. chim. Ital. 41 I, 271 (1911).

¹³ V. MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 20, 3289 (1887).

5-Nitroderivat: 1. Nitromalondialdehyd, Acetessigester, 2 Mol NaOH 24 Stn. stehen. A: 90%.¹

2. 4-Nitrophenol, CCl₄, alk. KOH 100°. A: gut.²

24. *m*-Oxybenzoesäure



Nitril: 3-Aminophenol nach SANDMEYER.³

25. *p*-Oxybenzoesäure



1. 9,4 g Phenol, 16 g CCl₄, 39,2 g KOH in 40proz. Lösung, 0,3 g Cu-Pulver 8 Stn. kochen. A: 35%.⁴

2. K-Phenolat 180° H₂-Strom, dann 200—210° + CO₂ unter Druck. A: 90%.⁵

3. 10 g Phenol, 20 g KHCO₃, 20 g Glycerin 1,26 in Cu-Flasche 180° im CO₂-Strom. A: 50%.⁶

Methylaether: *p*-MethoxyphenylMgBr, Ä + CO₂.⁷

Methylaetheramid: Üb. Anisol, 10 g AlCl₃ Wb., 10 g Cyansäure, HCl einl., dann kurz Wb. A: fast quant.⁸

Nitril: 1. 4-Aminophenol nach SANDMEYER.³

2. 30 g Anisol, 20 g Knallquecksilber, 24 g AlCl₃, 3 g Hydrat, 3 g Al(OH)₃ 3 Stn. 40—50°. ⁹

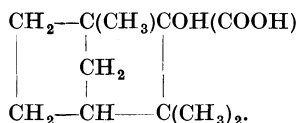
3. 50 g Anisol, 49 g Bromcyan + 62 g AlCl₃ 30—65° in 2 Stn., 2 Stn. 65°. A: 2 g.¹⁰

Methylaethernitril: 1. 1,5 g *p*-Bromanisol, 2 g KCN, viel wäss. A, 0,3 g CuCN 8 Stn. 210°. ¹¹

2. 50 g 4-Methoxyphenylsenföhl, 200 g Fe, 500 g Paraffinöl 6 Stn. 280—290°. A: 75%. ¹²

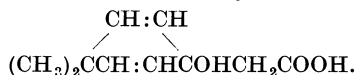
Aethylaethernitril: 30,5 g Phenetol, 26,5 g Bromcyan, 100 cem CS₂, 40 g AlCl₃ 2 Stn. Wb. A: gut. ¹³

26. *Fenchocarbonsäure*



5 g Fenchon auf 1 g Na, 60 cem Ä CO₂-Strom Wb. 5 Stn. schütteln. ¹⁴

27. 1.1-Dimethylcyclohexadien-2.5-ol-4-essigsäure-4



¹ HILL: Amer. chem. Journ. **24**, 9 (1900).

² HASSE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 2188 (1877).

³ AHRENS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 2953 (1887). ⁴ D. R. P. 258 887 (1913).

⁵ KOLBE: Journ. prakt. Chem. (2), **10**, 100 (1874).

⁶ BRUNNER: Liebigs Ann. **351**, 319 (1907).

⁷ BODROUX: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 30 (1904).

⁸ GATTERMANN, ROSSOLYMO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 1197 (1890).

⁹ SCHOLL, HILGERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 648 (1903).

¹⁰ SCHOLL, NÖRZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 1056 (1890).

¹¹ ROSENMUND, STRUCK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1754 (1919).

¹² D. R. P. 259 363/4 (1913).

¹³ KARZER, REBMAN, ZELLER: Helv. chim. Acta **3**, 267 (1920).

¹⁴ WALLACH: Liebigs Ann. **300**, 295 (1898).

Aethylester: 19 g 1-Methyl-1-dichlormethylcyclohexadien-2.5-on-4, 16 g Bromessigester, 100 ccm Bzl, 6,6 g Zink 3 Stn. Wb.¹

28. 5-Tetralol-5-essigsäure.

Aethylester: 75 g Tetralon, Bromessigester, 350 ccm Bzl, 37 g Zink $\frac{1}{2}$ St. 60°, kurz Wb. A: 113 g.²

29. 2-Oxyphenylessigsäure $\text{HO C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$.

Aethylaethernitril: 7 g 2-Aethoxybenzylchlorid, 75 ccm Aceton, 4 g KCN (konz. Lösung) 2 Stn. kochen. A: 85%.³

5-Nitroderivat: Nitromalondialdehyd, Lävulinsäure, kl. Üb. NaOH 24 Stn. stehen. A: 82%.⁴

30. 3-Oxyphenylessigsäure $\text{HO C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$.

Methylaethernitril: 1. 3-Methoxybenzylchlorid, KCN.⁵

2. 3-Methoxybenzaldehyd-Bisulfit, KCN.⁶

31. 4-Oxyphenylessigsäure $\text{HO C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$.

Methylaethernitril: Methyl(4-chlormethylphenyl)aether, A, KCN kochen.⁷

32. Mandelsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}$.

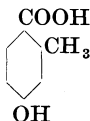
Nitril: 150 g NaCN, 500 ccm Wasser, 318 g Benzaldehyd, rühren, + 850 ccm Na-Bisulfit, 900 g Eis in 15 Min. A: 52% (Säure).⁸ Oder 100 g Benzaldehyd, etwas üb. KCN, konz. HCl zutropfen, kühlen. A: quant.⁹ Oder 20 g Benzaldehyd, 20 g Wasser, Spur Alkali, 45 g KCN, 150 ccm Wasser 2 Min. schütteln, stehen.¹⁰ Oder mit wäss. KCN und NH_4Cl . A: gut.¹¹

33. 3-Oxy-o-toluylsäure



Nitril: 2-Oxy-6-amino-1-methylbenzol nach SANDMEYER.¹²

34. 4-Oxy-o-toluylsäure



m-Kresol, CCl_4 , 6 Mol 50proz. NaOH, etwas A 6 Stn. Rohr 100°. A: 40%.¹³

35. o-Kresotinsäure



1. o-Kresol-Na + CO_2 unter Druck unterhalb 160°. ¹⁴

¹ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 593 (1911).

² SCHROETER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 716 (1925).

³ PSCHORR, ZEIDLER: Liebigs Ann. 273, 76 (1910).

⁴ HILL: Amer. chem. Journ. 24, 10 (1900).

⁵ PSCHORR: Liebigs Ann. 391, 44 (1912).

⁶ CZAPLICKI, KOSTANECKI, LAMPE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 831 (1909).

⁷ CANNIZZARO: Liebigs Ann. 117, 246 (1861). ⁸ Org.-Synth. I, 329 (1932).

⁹ SPIEGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 14, 239 (1881).

¹⁰ LAPWORTH: Journ. chem. Soc. London 83, 1003 (1903).

¹¹ ALBERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 49, 1384 (1916).

¹² NOELTING: Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 1027 (1904).

¹³ SCHALL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 12, 819 (1879). ¹⁴ D. R. P. 138 563 (1903).

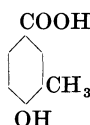
2. 10 g o-Kresol, 20 g KHCO_3 , 20 g Glycerin 1,26 CO_2 -Strom 12 Stn. 180° .

A: 35%.¹

3. 10,8 g o-Kresol, 15,4 g CCl_4 , 28 g NaOH 30proz., Cu-Pulver 3 Stn. kochen.

A: gering.²

36. 4-Oxy-m-toluylsäure



10,8 g o-Kresol, 15,4 g CCl_4 , 28 g NaOH 30proz., 0,2 g Cu-Pulver 3 Stn. kochen.

A: 85%.²

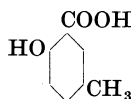
Aethylaetheramid: Aethyl-o-tolylaether, $1\frac{1}{2}$ Mol Carbaminsäurechlorid, 3 T. CS_2 ,

AlCl_3 kurz Wb. A: fast quant.³

3'-Chlorderivat: 4-Oxybenzoesäure, Formaldehyddimethylacetal, HCl .⁴

3'-Chlormethylaethersäure: Anissäure, Chlormethylalkohol, konz. HCl .⁴

37. p-Kresotinsäure



1. 10,8 g p-Kresol, 15,4 g CCl_4 , 39,2 g KOH 30proz., 0,2 g Cu-Pulver 6 Stn. kochen. A: 60%.²

2. p-Kresol-Na im H_2 -Strom 250° , + CO_2 180° .⁵

Methylaetheramid: Methyl-p-tolylaether, $1\frac{1}{2}$ Mol Carbaminsäurechlorid, 3 T. CS_2 , AlCl_3 kurz Wb.³

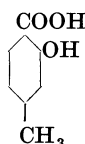
Methylaethernitril: 3-Amino-4-methoxy-1-methylbenzol nach SANDMEYER. A: 60%.⁶

3'-Chlorderivat: 15 g Salicylsäure, 7,5 g Chlormethylalkohol, 100 g höchst konz. HCl .⁴

38. 3'-Oxy-m-toluylsäure $\text{HOCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

Nitril: 3-Aminobenzylalkohol nach SANDMEYER. A: sehr gut.⁷

39. m-Kresotinsäure



1. m-Kresol-Na, CO_2 .⁸

2. m-Kresol, CCl_4 , 6 Mol NaOH (1:1) Rohr 6 T 100° .⁹

5-Chlorderivat: 4-Chlor-m-Kresol-Na, CO_2 5 at 6 Stn. 160 — 170° . A: 95%.¹⁰

40. Phloretinsäure



Methylaetherester: 100 g Anisaldehyd, 245 g Essigester, 24,5 g Na 1 St. Wb. A: 46 g Säure.¹¹

¹ BRUNNER: Liebigs Ann. **351**, 319 (1907). ² D. R. P. 258887 (1913).

³ GATTERMANN, HESS: Liebigs Ann. **244**, 64 (1888).

⁴ D. R. P. 113723 (1900). ⁵ Siehe Note 14 auf S. 1214.

⁶ LIMPACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 351 (1889).

⁷ LANGGUTH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2063 (1905).

⁸ BIEDERMANN, PIKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 324 (1873).

⁹ SCHALL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 818 (1879).

¹⁰ WALTHER, ZIPPER: Journ. prakt. Chem. (2), **91**, 380 (1915).

¹¹ BARGER, WALPOLE: Journ. chem. Soc. London **95**, 1723 (1909).

41. α -Oxyhydrozimtsäure $C_6H_5CH_2CHOHCOOH$.

Nitril: Phenylacetaldehyd, HCN 60—70° Rohr.¹

42. β -Oxyhydrozimtsäure $C_6H_5CHOHCH_2COOH$.

Aethylester: 42 g Benzaldehyd, 55 g Bromessigester, Zink + CO_2 2 T stehen.²

43. Atrolactinsäure $C_6H_5C(CH_3)OHCOOH$.

Nitril: 100 g Acetophenon, 80 g KCN, 5 ccm Wasser, 4 Vol. Ä 0° + konz. HCl 1 St. turbinieren. A: 65%.³

Aethylaethernitril: (α,α -Dichloraethyl)benzol (aus 20 g Acetophenon), etwas A, 16 g KCN, 160 g 50proz. A 48 Stn. stehen, mehrere Stunden Wb.⁴

43a. Tropasäure $C_6H_5C(CH_3)OHCOOH$.

Aethylester: α -Bromphenylessigester, Trioxymethylen, Bzl, Zn. A: über 50%.⁵

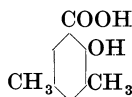
44. β -Methyl- β -oxyhydrozimtsäure $C_6H_5C(CH_3)OHCH_2COOH$.

Aethylester: 12 g Acetophenon, 17 g Bromessigester, Bzl, 5 g Al 2 Stn. kochen. A: 6,2 g.⁶

45. 4-Methylmandelsäure $CH_3C_6H_4CHOHCOOH$.

Nitril: 8 g p-Toluylaldehyd, 4 g CaO, 36 ccm Wasser, 3,6 g HCN mehrere Stunden schütteln. A: 63%.⁷

46. 3.5-Dimethylsalicylsäure

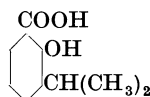


15 g (β -Methyl- γ -aethylallyliden)malonsäuredimethylester + 70 g 10proz. alk. NaOH 2 T Wb.⁸

47. Aethylphenylglykolsäure $C_6H_5C(C_2H_5)OHCOOH$.

Aethylester: C_2H_5MgBr , Ä —1° auf Phenylglyoxylsäureester tropfen. A: 82%.⁹

48. 3-Isopropylsalicylsäure

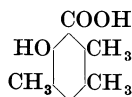


15 g o-Isopropylphenol-Na + feuchtes CO_2 8 Stn. 150°. A: 8 g.¹⁰

49. α -Tolylmilchsäure $CH_3C_6H_4C(CH_3)OHCOOH$.

Dibromderivat: Dibrombrenztraubensäure, Toluol, H_2SO_4 E.K.¹¹

50. 3.5.6-Trimethylsalicylsäure



Pseudocumenol-Na + üb. flüss. CO_2 170—180°. A: 33%.¹²

¹ ERLNMEYER, LIPP: Liebigs Ann. **219**, 187 (1883).

² ANDRIJEWSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **40**, 1636 (1908).

³ MCKENZIE, WOOD: Journ. chem. Soc. London **115**, 839 (1919).

⁴ LADENBURG: Liebigs Ann. **217**, 105 (1883).

⁵ CHAMBON: Compt. rend. Acad. Sciences **186**, 1630 (1928).

⁶ RAY, DUTT: Journ. Indian chem. Soc. **5**, 103 (1928).

⁷ FRANZEN, RYSER: Journ. prakt. Chem. (2), **88**, 300 (1913).

⁸ MEERWEIN: Liebigs Ann. **358**, 83 (1907).

⁹ GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **135**, 628 (1902).

¹⁰ FILETI: Gazz. chim. Ital. **16**, 126 (1886).

¹¹ BÖTTINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 1597 (1881).

¹² KROHN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 884 (1888).

51. β -Oxy- γ -phenylisovaleriansäure $C_6H_5CH_2C(CH_3)OHCH_2COOH$.

Aethylester: Phenylaceton, Jodessigester, Bzl, Mg.¹

52. β -Oxy- β -aethylhydrozimtsäure $C_6H_5C(C_2H_5)OHCH_2COOH$.

Aethylester: 90 g Propiophenon, 112 g Bromessigester, 400 g Bzl, 45 g Zn 1½ Stn. Wb.²

53. β -Oxy- α -benzylbuttersäure $CH_3CHOHCH(CH_2C_6H_5)COOH$.

γ . γ . γ -Trichlorderivat: 10 g Benzylmalonsäure, 1 Mol Chloral, 20 g Pyridin 6 Stn. 60—70°.³

54. β . β -Dimethyltropasäure $HOC(CH_3)_2CH(C_6H_5)COOH$.

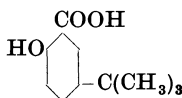
Aethylester: 40 g Aceton, 100 g Phenylbromessigester, 50 g Ä, 40 g Zink. A: 35 g.⁴

55. β -Oxy- β -phenylpivalinsäure $C_6H_5CHOHC(CH_3)_2COOH$.

14,6 g Benzaldehyd, 21,8 g Isobuttersäureanhydrid, 15,1 g Na-Isobutytrat 13 Stn. Wb. A: 22%.⁵

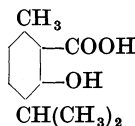
Aethylester: 100 g α -Bromisobuttersäureester, 65 g Benzaldehyd, 80 g Bzl, 20 g Ä, 40 g Zink Wb. A: über 90%.⁴

56. 5-Tert.-Butylsalicylsäure



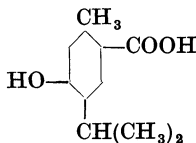
p-Tert.-Butylphenol-Na unter Druck mit CO_2 sätt., dann 4 Stn. 130—160°. A: fast quant.⁶

57. o-Thymotinsäure



100 g Thymol, 1½ l Xylol unter raschem CO_2 -Einleiten und allm. Zugeben von 2 Atomen Na auf 1 Mol Thymol 5 Stn. kochen.⁷

58. p-Thymotinsäure



30 g Thymol, 50 g NaOH + Wasser zur Lsg. + 45 g CCl_4 Rohr 10 T 100°.⁸
Methylaethersäure: 6-Brom-3-methoxy-1-methyl-4-isopropylbenzol-Mg, Ä + CO_2 .⁹
Methylaethernitril: 6-Brom-3-methoxy-1-methyl-4-isopropylbenzol-Mg, Ä + Chlorcyan.⁹

Methylaetheramid: 10 g Methylthymylaether, 30 g CS_2 , 1½ Mol Carbaminsäurechlorid + $AlCl_3$ (soviel wie Harnstoffchlorid) kurz Wb. A: fast quant.¹⁰

¹ ANSCHÜTZ, MOTSCHMANN: Liebigs Ann. 407, 86 (1915).

² STOERMER, GRIMM, LAAGE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 50, 970 (1917).

³ DOEBNER, KERSTEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 2738 (1905).

⁴ BLAISE, COURTOT: Bull. Soc. chim. France (3), 35, 591 (1906).

⁵ FITTIG, OTT: Liebigs Ann. 227, 75 (1885).

⁶ DOBRZYCKI: Journ. prakt. Chem. (2), 36, 391 (1887).

⁷ SPALLINO, PROVENZAL: Gazz. chim. Ital. 39 II, 326 (1906).

⁸ KOBEK: Ber. Dtsch. chem. Ges. 16, 2102 (1883).

⁹ GRIGNARD, BELLET, COURTOT: Ann. Chim. (9), 4, 48 (1915).

¹⁰ GATTERMANN: Liebigs Ann. 244, 61 (1888).

59. β -Oxy- β -phenylcapronsäure $C_6H_5C(CH_2CH_2CH_3)OHCH_2COOH$.
Aethylester: Butyrophenon, Jodessigester, Mg. A: fast quant.¹
60. β -Oxy- α -aethyl- β -p-tolylpropionsäure $CH_3C_6H_4CHOHCH(C_2H_5)COOH$.
Aethylester: α -Brombuttersäureester, p-Toluyaldehyd, Zink E.K. A: 93%.²
61. β -Oxy- β -(4-isopropylphenyl)propionsäure $(CH_3)_2CHC_6H_4CHOHCH_2COOH$.
Aethylester: Bromessigester, Cuminol auf Cu-Zn-Paar. A: 83,5%.³
62. β -Oxy- β -phenyloenanthsäure $C_6H_5C(CH_2CH_2CH_2CH_3)OHCH_2COOH$.
Aethylester: 15,5 g Valerophenon, 20,5 g Jodessigester, 60 ccm Bzl + 2,8 g Mg.
 A: 20 g.¹
63. β -Oxy- α - α -dimethyl- β -(4-isopropylphenyl)propionsäure $(CH_3)_2CHC_6H_4CHOHC(CH_3)_2COOH$.
Aethylester: α -Bromisobuttersäureester, Cuminol auf Zn-Cu 50°. A: über 75%.⁴

III. Ungesättigte Oxysäuren.

Verbindungen mit phenolischem Hydroxyl.

Methode von PERKIN.

Besonders gut verläuft die PERKINSsche Reaktion in *Pyridin* mit *Piperidin*. Zur Gewinnung der Monooxyzimtsäuren wird auf 80°, für Dioxyzimtsäuren auf 60° erhitzt.⁵

2-Oxymimtsäure, *Methylaethersäure*: 2-Methoxybenzaldehyd, Na-Acetat, Acetanhydrid (1).

3-Oxymimtsäure, *Aethylaethersäure*: analog (2).

p-Cumarsäure, *Methylaethersäure*: analog (3).

4-Oxystyrylessigsäure, *Methylaethersäure*: Anisaldehyd, Na-Succinat, Acetanhydrid (6).

α -Methyl-m-cumarsäure: 3-Oxybenzaldehyd, Na-Propionat, Acetanhydrid; *Aethylaethersäure*: Aethoxybenzaldehyd, Na-Propionat, Acetanhydrid oder Propionsäureanhydrid (8).

α -(4-Oxybenzal)isovaleriansäure, *Methylaethersäure*: Anisaldehyd, isovaleriansaures Na, Isovaleriansäureanhydrid (16).

Aus Aldehyden, Fettsäureestern und Natrium.

2-Methyl-p-cumarsäure, *Aethylaetherester*: 4-Methoxy-2-methylbenzaldehyd, Essigester, Na (9).

5- α -Dimethyl-o-cumarsäure, *Methylaethermethylester*: 6-Methoxy-3-methylbenzaldehyd, Propionsäuremethylester, Na (11).

Methode von KNOEVENAGEL.

o-, m- und p-Anisaldehyd lassen sich mit Malonsäure bei Gegenwart von Basen (am besten Pyridin oder α -Picolin zu den entsprechenden Methoxymimtsäuren kondensieren (1, 2, 3).

¹ SCHROETER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 11 (1908).

² MAZUREWITSCH: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **39**, 184 (1906).

³ BRONSTEIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **39**, 582 (1907).

⁴ SSAPOSCHNIKOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **31**, 250 (1899).

⁵ VORSATZ: Journ. prakt. Chem. (2), **145**, 265 (1936).

Reaktion von CLAISEN.

3.5-Diallylsalicylsäure: 2-Allyloxy-3-allylbenzoesäure 260° (18).

4-Oxy-3.5-diallylbenzoesäure, Aethylester: 4-Allyloxy-3-allylbenzoesäureester 220° (19).

Weitere Synthesen.

3-Oxyzimtsäure, Nitril: 3-Oxybenzaldehyd, Cyanessigsäure (2).

2-Oxystyrolcarbonsäure-3, ω -Nitroderivat: 2-Oxysophthalaldehydsäure, Nitromethan, KOH (5).

2-Oxy-4-methyl-3-allylbenzoesäure, Aethylester: 2-Oxy-4-methyl-3-allylbenzoesäureester, Allylbromid, Na_2CO_3 (12).

Verbindungen mit alkoholischem Hydroxyl.

Methode von PERKIN.

α -Oxyzimtsäure, Phenyläther: Benzaldehyd, phenoxyessigsäures Na, Acetaldehyd (4).

Methode von REFORMATSKI.

β -Oxy- β -styrylbuttersäure, Aethylester: Benzalacetone, Bromessigester, Zn (13).

β -Oxy- β -styrylisobuttersäure, Aethylester: Zimtaldehyd, α -Brompropionsäureester, Cu-Zn (14).

β -Oxy- β -phenyl- γ -aethylidenbuttersäure, Methylester: ω -Aethylidenacetophenon, Bromessigsäuremethylester, Zn (15).

Weitere Synthesen.

α -Oxyzimtsäure, Phenylätherester: Phenoxyessigester, Benzaldehyd, Na (4).

Benzalmilchsäure, Nitril: Zimtaldehyd, HCN; Benzoylnitril: Zimtaldehyd, Benzoylchlorid, KCN (7).

Naphthalinderivate.

Oxynaphthoesäuren.

Naphtholcarbonsäuren, welche die OH- und COOH-Gruppen in o-Stellung enthalten, werden nach der KOLBE, SCHMITTSchen Methode erhalten, wenn die Anwesenheit von Wasser *peinlich* ausgeschlossen wird.¹ 1.2- und 2.1-Oxynaphthoesäure können auch ohne Druck (evtl. in Toluollösung) erhalten werden. Letztere lagert sich beim Erhitzen unter Druck in 2.3-Säure um.

2-Oxynaphthoesäure-1: β -Naphthol-Na, CO_2 . Am besten mit flüssigem CO_2 unter Druck (20).

1-Oxynaphthoesäure-2: α -Naphthol-Na, CO_2 . Oder α -naphthylkohlen-säures Na (K), CO_2 (22).

3-Oxynaphthoesäure-2: β -Naphthol-Na, CO_2 (23).

Methode von GRIGNARD.

2-Oxynaphthoesäure-1, Aethyläthersäure: Naphthol-2-aethyläther-1-MgBr, Ä, CO_2 (20).

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

1-Oxynaphthoesäure-4, Methylaethernitril: α -Naphtholmethylether, Bromcyan, AlCl_3 (22 a).

2-Oxynaphthoesäure-4, Methylaethernitril: analog (22 b).

¹ HANS STEIN: Diss. Prag (1928). — A. P. 1700546 (1929).

kondensiert. Der Eingriff des Mandelsäurerestes in den Phenolkern findet vorzugsweise in o-, daneben in p-Stellung statt.

2-Oxydiphenyllessigsäure: Mandelsäure oder Mandelsäurenitril, Phenol, 73proz. H_2SO_4 (34).

4-Oxydiphenyllessigsäure: ebenso (34).

Weitere Synthesen.

β -Phenyl- β -(4-oxyphenyl)propionsäure: β -Bromhydrozimtsäure, Phenol oder Zimtsäure, Phenol, Eg- H_2SO_4 (37).

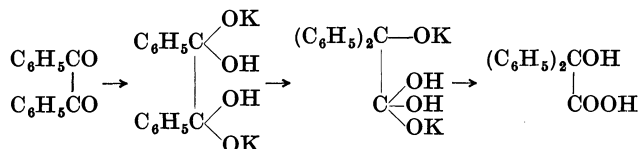
Verbindungen mit alkoholischem Hydroxyl.

Benzilsäureumlagerung.¹

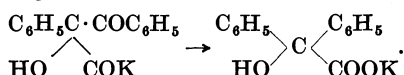
Das Benzil und seine Derivate gehen unter dem Einfluß alkalischer Reagentien bei hoher Temperatur in Verbindungen vom Typus der Benzilsäure über. Die Umlagerung erfolgt sehr glatt. Als Nebenprodukt (durch Spaltung) tritt nur, bei zu energischer Einwirkung des Alkalis, Benzoesäure auf, deren Bildung durch Wasserzusatz² beschränkt werden kann.

Für die Reaktion selbst ist Wasser nicht erforderlich.³ Man reicht mit einem Molekül KOH für ein Molekül Benzil aus.⁴

Damit wird die übliche Erklärung der Reaktion⁵ nach dem Schema:



hinfällig und ist durch folgende zu ersetzen:



Das primäre Additionsprodukt wird umgelagert, was durch das Neutralisationsbestreben des Kaliums bedingt ist.^{4, 6}

Die Umlagerung erfolgt auch, fast quantitativ, wenn an Stelle von KOH $NaNH_2$ benutzt wird.⁷ *Kaliumaethylat*⁵ wirkt ebenso, nur langsam und schlechter. In geringem Umfange erfolgt auch die Reaktion mit Wasser im Sonnenlicht. In gleicher Weise reagieren Benzoinen mit KOH (NaOH) bei Gegenwart von Oxydationsmitteln.

Benzilsäure: nach allen besprochenen Methoden (35).

4-Methylbenzilsäure: 4-Methylbenzil, KOH (40).

p-Tolilsäure: 4,4'-Dimethylbenzoin, KOH, Luft oder 4,4'-Dimethylbenzil, KOH (42).

¹ LIEBIG: Liebigs Ann. 25, 25 (1838). — ZININ: Liebigs Ann. 31, 329 (1839). — E. FISCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 14, 326 (1881). — BÖSLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 14, 326, 327 (1881). — MARX: Liebigs Ann. 263, 255 (1891).

² LACHMANN: Journ. Amer. chem. Soc. 46, 779 (1924).

³ EVANS, DEHN: Journ. Amer. chem. Soc. 52, 252 (1930).

⁴ SCHEUING: Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 252 (1924); 57, 1653 (1924).

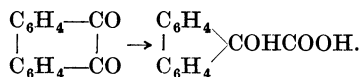
⁵ HANTZSCH, GLOWER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 1519 (1907). — SCHRÖTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 3356 (1909). — STAUDINGER, BINKERL: Helv. chim. Acta 5, 707 (1922).

⁶ HÜCKEL: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, I, 267 (1934). — GATTERMANN, WIELAND: Praktikum, 24. Aufl., 225 (1936).

⁷ KASIWAGI: Journ. chem. Soc. Japan 1, 66 (1926).

Cuminilsäure: Cuminil, KOH (43).

Diphenylenglykolsäure: Phenanthrenchinon, KOH (44).



Retenglykolsäure: Retenchinon, KOH (57).

Chryso glykolsäure: Chrysochinon, Lauge (65).

Methode von GRIGNARD.

Benzilsäure, Aethylester: Aethyloxalylchlorid oder Benzoylameisensäureester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgJ}(\text{Br})$, Ä (35).

p-Tolilsäure, Aethylester: Aethyloxalylchlorid, p-TolylMgBr, Ä.

Methode von REFORMATZKI.

β -Diphenylhydracrylsäure, Aethylester: Benzophenon, Bromessigester, Zn (38).

β -Oxy- α -methyl- β -phenylhydrozimsäure, Methylester: Benzophenon, α -Brompropionsäuremethylester mit Mg oder Zn (41).

β -Phenyl- β -(naphthyl-1-)hydracrylsäure, Aethylester: Phenyl- α -naphthylketon, Bromessigester, Zn (86).

β -Phenyl- β -(naphthyl-2-)hydracrylsäure, Aethylester: analog (66).

Weitere Synthesen.

Benzilsäure: Benzophenon, Na, CO_2 (35).

α - β -Diphenylhydracrylsäure, 4,2'-Dinitronitril: 4-Nitrobenzylcyanid, 2-Nitrobenzaldehyd, Na-Aethylat (36).

β -Diphenylmilchsäure, Nitril: Diphenylacetaldehyd, KCN, HCl (39).

β -Diphenylmilchsäure, Nitril: 9-Formylfluoren, KCN, HCl (55).

α - α -Dimethyl- β - δ -diphenyl- δ -oxyvaleriansäure: Benzalacetophenon, Isobutyraldehyd, K-Methylat (59).

Ungesättigte Verbindungen.

Methode von PERKIN.

α -(2-Oxyphenyl)zimsäure: Benzaldehyd, 2-oxyphenylessigsäures Na, Acetanhydrid (45).

2'-Oxystilben- α -carbonsäure, Methylaethersäure: Salicylaldehydmethylaether, phenylessigsäures Na, Acetanhydrid (46).

3'-Oxystilbencarbonsäure: 3-Oxybenzaldehyd, phenylessigsäures Na, Acetanhydrid, verseifen (47).

4'-Oxystilbencarbonsäure, Acetylderivat: 4-Oxybenzaldehyd, phenylessigsäures Na, Acetanhydrid (48).

Methode von REFORMATZKI.

3-Phenylhexen-4-ol-3-säure, Methylester: Crotonylbenzol, Bromessigsäuremethylester, Zn (31).

β -Oxy- β -phenyl- γ -benzalbuttersäure, Methylester: Benzalacetophenon, Bromessigsäuremethylester, Zn oder Mg (56).¹

β -Oxy- α -methyl- β -phenyl- γ -benzalbuttersäure: Benzalacetophenon, α -Brompropionsäureester, Zink (58).

¹ Die Ausbeute mit Zink ist besser.

Nitrile.

2'-Oxystilben- α -carbonsäure, Nitril: Salicylaldehyd, Benzylcyanid, NaOH (46).

3'-Oxystilben- α -carbonsäure, Nitril: 3-Oxybenzaldehyd, Benzylcyanid, NaOH (47).¹

4'-Oxystilben- α -carbonsäure, Nitril: analog (48).¹

2'-Oxystilben-2-carbonsäure, 4-Nitromethylaethernitril: 5-Nitro-2-methylbenzonitril, Salicylaldehydmethylaether, Piperidin (49).

4'-Oxystilben-2-carbonsäure, 4-Nitronitril: 5-Nitro-2-methylbenzonitril, p-Oxybenzaldehyd, Piperidin (50).

4'-Oxystilben-3-carbonsäure, 4-Nitromethylaethernitril: 6-Nitro-3-methylbenzonitril, Anisaldehyd, Piperidin (51).

2'-Oxystilben-4-carbonsäure, 2-Nitromethylaethernitril: 3-Nitro-4-methylbenzonitril, Salicylaldehydmethylaether, Piperidin (52).

3'-Oxystilben-4-carbonsäure, 2-Nitromethylaethernitril: 3-Nitro-4-methylbenzonitril, 3-Methoxybenzaldehyd, Piperidin (53).

4'-Oxystilben-4-carbonsäure, 2-Nitromethylaethernitril: 3-Nitro-4-methylbenzonitril, Anisaldehyd, Piperidin (54).

Oxyphenanthrencarbonsäuren.

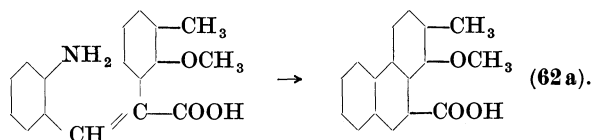
Methode von KOLBE, SCHMITT.

3-Oxyphenanthrencarbonsäure-2: Phenanthrol-3-Na, CO₂ (61).

2-Oxyphenanthrencarbonsäure-3: analog (62).

Methode von PSCHORR.

1-Oxy-2-methylphenanthrencarbonsäure-10, Methylaether: 2-Amino- α -(2'-methoxy-m-tolyl)zimtsäure diaz., verkochen.



Analog 4-Oxy-1-methylphenanthrencarbonsäure-10, Methylaether (62a).

Naphthalinderivate.

Phenyl- α -naphthylglykolsäure: Phenyl- α -naphthylketon, Na, CO₂ (63).

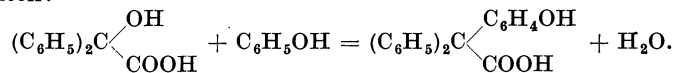
3-Oxy-4-benzyl-naphthoesäure-2: α -Chlormethylester, 3-Oxynaphthoesäure-2-methylester, Benzaldehyd, HCl (64).

3-Oxy-4-(4-methylbenzyl)naphthoesäure-2: α -Brommethylester, 3-Oxynaphthoesäure-2-methylester, p-Toluylaldehyd, HBr (67).

V. Verbindungen mit drei oder vier Benzolringen.

Reaktion von BISTRZYCKI.

Oxytriphenyllessigsäuren werden aus Benzilsäure oder Diphenylenglykolsäure mit Phenolen beim Zusammenschmelzen oder beim Erhitzen im Benzol mit SnCl₄ erhalten:



¹ Im Sonnenlicht.

4-Oxytriphenylessigsäure: Benzilsäure, Phenol 180—200° oder mit SnCl₄ Wb. (68).

4-Oxy-2-methyltriphenylessigsäure: Benzilsäure, m-Kresol zusammenschmelzen oder mit SnCl₄ in Benzol kochen (71).

4-Oxy-3-methyltriphenylessigsäure: Benzilsäure, o-Kresol, SnCl₄ (72).

4-Oxy-2.5-dimethyltriphenylessigsäure: Benzilsäure, p-Xylenol, SnCl₄ (73).

α-(4-Oxyphenyl)diphenylessigsäure: Diphenylenglykolsäure, Phenol, SnCl₄ (75).

α-(4-Oxy-3-methylphenyl)diphenylessigsäure: analog (75).

Weitere Verbindungen.

Phenyldiphenylglykolsäure: 4-Phenylbenzophenon-Na₂, CO₂ (69).

Bis-diphenylglykolsäure: Bis-diphenylketon-Na₂, CO₂ (76).

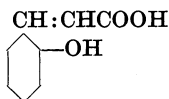
α.β.β-Triphenylhydracrylsäure: Phenylessigsäure, Benzophenon im Sonnenlicht (70).

δ-Oxy-α.β.δ-triphenylvaleriansäure: Benzalacetophenon, Phenylacetaldehyd, Na-Methylat (74).

o-(Diphenylmethylol)diphenyl-o-carbonsäure: C₆H₅MgBr, Ä, Diphensäureanhydrid (76 a).

Beschreibung der Synthesen.

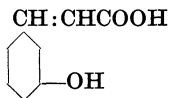
1. 2-Oxyzimtsäure



Methylaethersäure: 90 g 2-Methoxybenzaldehyd, 60 g Na-Acetat, 170 g Acetanhydrid 9 Stn. kochen. A: 65 g.¹

2,7 g o-Methobenzaldehyd, 2 g Malonsäure, 0,15 g Pyridin oder α-Picolin 5 Stn. Wb. A: quant.²

2. 3-Oxyzimtsäure

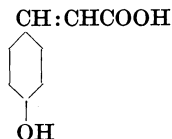


Methylaethersäure: wie bei der o-Säure. A: quant.²

Aethylaethersäure: 10 g 3-Aethoxybenzaldehyd, 10 g Na-Acetat, 10 g Acetanhydrid 5 Stn. kochen.³

Nitril: 3-Oxybenzaldehyd, Cyanessigsäure, Eg 2 Stn. kochen. A: quant.⁴

3. p-Cumarsäure



Methylaethersäure: 1. 6,8 g Anisaldehyd, 7,8 Malonsäure, wenig A + 0,85 g NH₃, 7proz. alk. Lsg 2 Stn. Wb. A: 78%.⁵

¹ POSNER: Journ. prakt. Chem. (2), 82, 429 (1910).

² PANDYA, VAHIDY: Proceed. Indian Acad. Science A 5, 437 (1937).

³ WERNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 2001 (1895).

⁴ FIQUET: Bull. Soc. chim. France (3), 25, 594 (1901).

⁵ MANCHOT: Liebigs Ann. 387, 281 (1912).

2. 10 g Anisaldehyd, 5 g Na-Acetat, 15 g Acetanhydrid Rohr 170°. A: 56%.¹
 3. $\frac{1}{50}$ Mol Anisaldehyd, $\frac{1}{50}$ Mol Malonsäure, 0,07 Mol einer Pyridinbase +
 einiger Tr. Piperidin 4 Stn. Wb. A: 90%.²

4. α -Oxyzimtsäure $C_6H_5CH:COHCOOH$.

Phenylaether: 10 g phenoxyessigsäures Na, 8 g Benzaldehyd, 28 g Acetanhydrid
 150—160°. ³

Phenylaetherester: 36 g Phenoxyessigester, 21,2 g Benzaldehyd, 50 ccm Ä + 4,6 g
 Na. ⁴

5. 2-Oxystyrolcarbonsäure-3 $CH_2:CHC_6H_3OHCOOH$.

ω -Nitroderivat: 2-Oxyisophthalaldehydsäure, A — 5° + $\frac{1}{4}$ Mol Nitromethan +
 2 Mol 50proz. KOH, 10 Vol. A. ⁵

6. 4-Oxystyrylessigsäure $HOC_6H_4CH:CHCH_2COOH$.

Methylaethersäure: Anisaldehyd, bernsteinsaures Na, Acetanhydrid 30—40 Stn.
 120°. ⁶

7. Benzalmilchsäure $C_6H_5CH:CHCHOHCOOH$.

Nitril: Zimtaldehyd, wenig Ä + HCN mehrere Wochen stehen oder + kl. Üb.
 KCN, E.K., konz. HCl zutr., rühren, $\frac{1}{2}$ St. stehen. ⁷

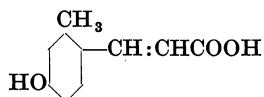
Benzoylnitril: Zimtaldehyd, Benzoylchlorid, 2% Üb. wäss. KCN schütteln.
 A: quant. ⁸

8. α -Methyl-m-cumarsäure $HOC_6H_4CH:C(CH_3)COOH$.

10 g Na-Propionat, 10 g 3-Oxybenzaldehyd, 100 g Acetanhydrid 6 Stn. kochen. ⁹

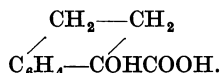
Aethylaethersäure: 26 g Aethoxybenzaldehyd, 26 g Na-Propionat + 26 g Acet-
 anhydrid 5 Stn. kochen oder + 36 g Propionsäureanhydrid Rohr 7 Stn. 150°. ^{9, 10}

9. 2-Methyl-p-cumarsäure



Methylaetherester: 4-Methoxy-2-methylbenzaldehyd, 5 Mol Essigester, $\frac{1}{2}$ Mol
 Na-Staub 0° 24 Stn. ¹¹

10. 1-Oxyhydrindencarbonsäure-1



2.2.3-Trichlorderivat: 3.3.4-Trichlor-1.2-dioxotetralin in kalter verd. NaOH oder
 schwach erwärmter Sodalösung. ¹²

¹ ROTARSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 1996 (1908).

² PANDYA, VAHIDY: Proceed. Indian Acad. Science A **4**, 134 (1936).

³ OGLIALORO: Gazz. chim. Ital. **10**, 483 (1880).

⁴ STOERMER, KIPPE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 1955, 3032 (1905).

⁵ FERMFY: Journ. chem. Soc. London **99**, 286 (1911).

⁶ FITTIG, POLITIO: Liebigs Ann. **255**, 293 (1889).

⁷ FITTIG, GINSBERG: Liebigs Ann. **299**, 11 (1898).

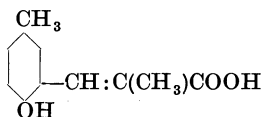
⁸ FRANCIS, DAVIS: Journ. chem. Soc. London **95**, 1406 (1909).

⁹ WERNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2000 (1895).

¹⁰ KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3989 (1904).

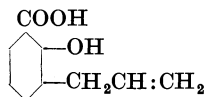
¹¹ PERKIN, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London **89**, 1652 (1906).

¹² ZINCKE, FRÖLICH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 2894 (1887).

11. 5- α -Dimethyl-o-cumarsäure

Methylester: 6-Methoxy-3-methylbenzaldehyd, Propionsäuremethylester, Na kühlen. A: sehr gut.¹

12. 2-Oxy-4-methyl-3-allylbenzoesäure



Aethylester: 2-Oxy-4-methylbenzoesäureester, Allylbromid, Na₂CO₃.²

13. β -Oxy- β -styrylbuttersäure C₆H₅CH:CHCOH(CH₃)CH₂COOH.

Aethylester: Benzalacetone, Bromessigester, Bzl, Zink.³

14. β -Oxy- β -styrylisobuttersäure C₆H₅CH:CHCHOHCH(CH₃)COOH.

Aethylester: 25 g Zimtaldehyd, 34,5 g α -Brompropionsäureester auf Cu-Zn, CO₂-Strom. A: quant.⁴

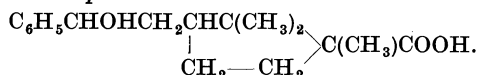
15. β -Oxy- β -phenyl- γ -aethylidenbuttersäure CH₃CH:CHCOH(C₆H₅)CH₂COOH.

Methylester: ω -Aethylidenacetophenon, Bromessigsäuremethylester, Bzl, Zink.³

16. α -(4-Oxybenzal)isovaleriansäure HOC₆H₄CH:C[CH(CH₃)₂]COOH.

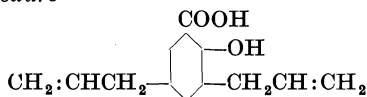
Methylester: 50 g Anisaldehyd, 150 g isovaleriansäures Na, 175 g Isovaleriansäureanhydrid 8 Stn. 150—160°. A: gering.⁵

17. Phenylxyhomocampholsäure



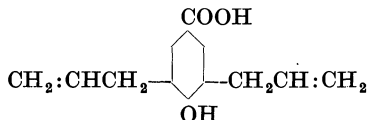
3-(α -Brombenzyl)campher + alk. NH₃ Rohr 100° oder + BrH, Eg Rohr 100°.⁶
Oder 3-Benzalcampher, BrH, Eg, wenig Wasser Rohr 100° + NaOH kochen.^{6, 7}

18. 3,5-Diallylsalicylsäure



2-Allyloxy-3-allylbenzoesäure 180°, dann 260°. A: 67%.⁸

19. 4-Oxy-3,5-diallylbenzoesäure



Aethylester: 4-Allyloxy-3-allylbenzoesäureester 1/2 St. 220—230°. A: fast quant.⁸

¹ AUWERS: Liebigs Ann. 413, 270 (1917).

² D. R. P. 274047 (1914).

³ KOHLER, HERITAGE: Amer. chem. Journ. 43, 484 (1910).

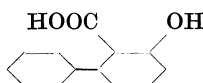
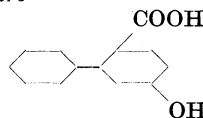
⁴ BAIDAKOWSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 37, 898 (1905).

⁵ SCHAARSMIDT, GEORGEACOPOL, HERZENBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. 51, 1071 (1918).

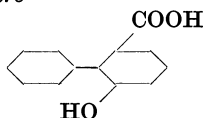
⁶ HALLER, MINGUIN: Compt. rend. Acad. Sciences 130, 1363 (1900).

⁷ RUPE, BLECHSCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 51, 173 (1918).

⁸ CLAISEN, EISLEB: Liebigs Ann. 401, 77, 89 (1913).

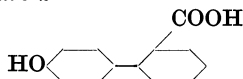
20. 2-Oxynaphthoesäure-1 $\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{COOH}$. β -Naphthol-Na 120—145° + flüss. CO_2 unter Druck. A: sehr gut.¹*Aethyläthersäure*: 1-Bromnaphthol-2-aethyläther-Mg, $\text{Ä} + \text{CO}_2$ 4 Stn.²**21. 4-Oxynaphthoesäure-1** $\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{COOH}$.*Methylätheramid*: Methyl- α -naphthyläther, $1\frac{1}{2}$ Mol Carbaminsäurechlorid, 3 T. $\text{CS}_2 + \text{AlCl}_3$ (soviel wie Harnstoffchlorid). A: fast quant.³ Oder mit Cyansäure, HCl .⁴**22. 1-Oxynaphthoesäure-2** $\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{COOH}$.1. α -Naphthol-Na, CO_2 Wb. A: gut.⁵2. α -Naphthylkohensaures Na (K) Rohr, flüss. CO_2 130°.¹*Aethylester*: 5 Mol α - $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{MgBr}$, Ä , 2,5 l Ä in 7,5 Mol Diaethylcarbonat, 500 cem Ä . A: 70%.⁶**22 a. 1-Oxynaphthoesäure-4** $\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{COOH}$.*Methäthernitril*: 43 g α -Naphtholmethyläther, 26,5 g BrCN , 100 cem CS_2 , 20 g AlCl_3 0° 1 St. Wb. A: sehr gut.⁷**22 b. 2-Oxynaphthoesäure-4** $\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{COOH}$.*Methyläthernitril*: analog.⁷**23. 3-Oxynaphthoesäure-2** $\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{COOH}$. β -Naphthol-Na trocken 40—60° + CO_2 10 at. Druck ablassen, 6 Stn. 260°. A: 90%.⁸**24. α -Naphthylglykolsäure** $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CHOHCOOH}$.*Nitril*: 3 g α -Naphthaldehyd, 12 g KCN , wenig Wasser 0° + 25 g konz. HCl zutropfen, rühren.⁹**25. Methyl- α -naphthylglykolsäure** $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{C}(\text{CH}_3)\text{OHCOOH}$.*Isoamylester*: Brenztraubensäureisoamylester, α -Naphthyl MgBr , Ä .¹⁰**26. 6-Phenylsalicylsäure**1 g 1-Oxyfluorenon-K in 3 g KOH , einigen Tropfen Wasser bis zum Schmelzen rühren. A: 1,1 g.¹¹**27. 4-Oxy-2-phenylbenzoesäure**3-Oxyfluorenon-K + 4 T. KOH 270—290° bis violett.¹²¹ SCHMITT, BURKARD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 2699 (1887). — D. R. P. 138 563 (1903). ² BODROUX: Bull. Soc. chim. France (3), **31**, 32 (1904).³ GATTERMANN, HESS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1117 (1899).⁴ GATTERMANN, ROSSOLYMO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 1193 (1890).⁵ D. R. P. 138 563 (1903).⁶ LODER, WHITMORE: Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 2727 (1935).⁷ KARRER, REBMANN, ZELLER: Helv. chim. Acta **3**, 267 (1920).⁸ A. P. 1700 546 (1929). ⁹ BRANDIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 2152 (1888).¹⁰ GRIGNARD: Compt. rend. Acad. Sciences **135**, 628 (1902).¹¹ HEYL: Journ. prakt. Chem. (2), **59**, 456 (1899).¹² ERRERA, LA SPADA: Gazz. chim. Ital. **35 II**, 549 (1905).

28. 3-Oxy-2-phenylbenzoesäure



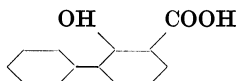
4-Oxyfluorenon + 4 T. KOH, etwas Wasser $\frac{1}{2}$ St. 270°. A: 70%.¹

29. 4'-Oxydiphenylcarbonsäure-2



20 g o-Carboxybenzoldiazoniumsulfat, 50 g Phenol 100°. A: 1,5 g.²

30. 3-Phenylsalicylsäure

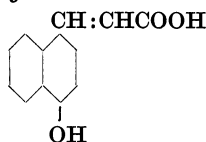


2-Oxydiphenyl-Na + CO₂ unter Druck 100—220°.³

31. 3-Phenylhexen-4-ol-3-säure CH₃CH:CHOH(C₆H₅)CH₂COOH.

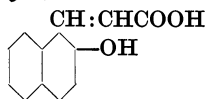
Methylester: 73 g Crotonylbenzol, 85 g Bromessigsäuremethylester, 150 ccm Bzl, 35 g Zink kochen bis Reaktion eintritt, kühlen, 20 Min. kochen. A: 75%.⁴

32. β-(4-Oxynaphthyl-1-)acrylsäure



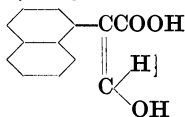
Methylestersäure: 10 g 4-Methoxy-1-naphthaldehyd, 50 g Acetanhydrid, 25 g Na-Acetat 48 Stn. kochen. A: 20%.⁵

33. β-(2-Oxynaphthyl-1-)acrylsäure



Methylestersäure: 10 g 2-Methoxy-1-naphthaldehyd, 9,5 g Essigester, 1,25 g Na. A: 11 g.⁶

33 a. Oxymethylen(naphthyl-1-)essigsäure



3,9 g K, 11,5 g A, 100 g Ä 0° + allm. 16,7 g Naphthyl-1-acetonitril, 9 g Ameisensäureester. 12 Stn. stehen. A: 90%. Analog Oxymethylen(naphthyl-2-)acetonitril. A: 90%.⁷

¹ GRAEBE, SCHESTAKOW: Liebigs Ann. 284, 320 (1894).

² GRAEBE, SCHESTAKOW: Liebigs Ann. 284, 323 (1894).

³ D. R. P. 61125 (1892).

⁴ KUHN, HOFFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 1267 (1933).

⁵ WINDAUS, BERNTHSEN, BUCHNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 50, 1121 (1917).

⁶ BARGER, STARLING: Journ. chem. Soc. London 99, 2032 (1911).

⁷ WISLICENUS, BUTTERFASS, KOHEN: Liebigs Ann. 436, 72 (1924).

34. *2-Oxydiphenyllessigsäure* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

1. 5 g Mandelsäure, 7 g Phenol, 20 g höchstens 73proz. H_2SO_4 . A: 32%¹.
 2. 13,3 g Mandelsäurenitril, 21,3 g Phenol, 45 ccm 73proz. H_2SO_4 kurz aufkochen. A: 43%^{1, 2}.
- Nebenprodukt: *4-Oxydiphenyllessigsäure*. A: 15%²

35. *Benzilsäure* $\text{HOC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COOH}$.

1. 500 g KOH, 250 ccm Wasser 120—125° + 250 g Benzil so langsam zugeben, daß erst zum Schluß 130—140°. A: 92%^{3, 4}.
 2. 500 g NaOH, 115 g NaBrO_3 , 880 ccm Wasser 80—90° + 450—460 g feuchtes Benzoin rühren. In 5—6 Stn. + 800 ccm Wasser. A: 90%^{5, 6}.
 3. 5 g Benzophenon, 7 g Na, 100 ccm Ä + CO_2 . A: 3 g.⁷
 4. Benzil, feuchter Ä Rohr Sonnenlicht. A: gering.⁸
 5. Benzil, NaNH_2 , Toluol mehrere Stunden schütteln. A: fast quant.⁹
- Aethylester*: 1. 2 Mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä, 1 Mol Aethyloxalsäurechlorid.¹⁰
2. 10 g Benzoylameisensäureester allm. auf 10 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, 2 g Mg, 50 ccm Ä. A: 6 g.¹¹

36. α . β -*Diphenylhydracrylsäure* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

4,2'-Dinitronitril: 0,95 g 4-Nitrobenzylcyanid, 1 g 2-Nitrobenzaldehyd, A + Na-Aethylat-Lsg. rühren bis entfärbt.¹²

37. β -*Phenyl- β -(4-oxyphenyl)propionsäure* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOH}$.

1. 30 g β -Bromhydrozimtsäure, 50 ccm Bzl, 13 g Phenol 2 Stn. 85—90°. A: 33%¹³.
2. 10 g Phenol, 10 g Zimtsäure, 5 ccm Eg E.K. + 10 ccm H_2SO_4 , 5 ccm Eg 4 T stehen. A: 3,5 g.¹⁴

38. β . β -*Diphenylhydracrylsäure* $\text{HOC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Aethylester: 18,2 g Benzophenon, 20 g Bromessigester, 90 ccm Bzl + 8 g Zink anwärmen, dann $\frac{3}{4}$ Stn. kochen. A: 95%¹⁵

39. β . β -*Diphenylmilchsäure* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCHOHCOOH}$.

Nitril: Diphenylacetaldehyd, wenig Ä + etw. üb. 1 Mol angefeuchtet. KCN, kühlen, + allm. 1 Mol HCl (1,15), schütteln, kühlen.¹⁶

40. *4-Methylbenzilsäure* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OHCOOH}$.

7 g 4-Methylbenzil, 8 g 80proz. KOH 10 Stn. 150—160°. A: 84%¹⁷

41. β -*Oxy- α -methyl- β -phenylhydrozimtsäure* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COHCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Methylester: 20 g Benzophenon, 24 g α -Brompropionsäuremethylester, Bzl + Mg

¹ BISTRZYCKI, FLATTAU: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 989 (1895).

² BISTRZYCKI, SIMONIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 2812 (1898).

³ STAUDINGER: Liebigs Ann. **356**, 71 (1907).

⁴ SCHÖNBERG, KELLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 1638 (1923).

⁵ Org.-Synth. I, 82 (1932).

⁶ EVANS, DEHN: Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 3649 (1930).

⁷ ACREE: Amer. chem. Journ. **29**, 607 (1903).

⁸ KLINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 1865 (1886).

⁹ KASIWAGI: Journ. chem. Soc. Japan **1**, 66 (1926).

¹⁰ GRIGNARD: Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 949 (1903).

¹¹ ACREE: Amer. chem. Journ. **50**, 394 (1913).

¹² FREUND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 3107 (1901).

¹³ BOGERT, MARCUS: Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 101 (1919).

¹⁴ LIEBERMANN, HARTMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 2582 (1891).

¹⁵ RUPE, BUSOLT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4538 (1907).

¹⁶ WEISS: Liebigs Ann. **248**, 39 (1889).

¹⁷ WEISS: Monatsh. Chem. **40**, 397 (1919).

oder 8 g angeätztes Zn, 40 ccm Bzl, 20 ccm Toluol 1 St. kochen, Bzl abdest., $\frac{1}{2}$ St. kochen.¹

42. *p-Tolilsäure* $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{COHCOOH}$.

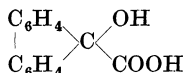
10 g 4.4'-Dimethylbenzoin, 20 g 20proz. KOH kochen, Luft durchsaugen. A: gut.²
Oder 4.4'-Dimethylbenzil, wäss. KOH bis Lösung kochen.³

Aethylester: Oxalsäureesterchlorid auf 2 Mol *p*-TolylMgBr, Ä, 0° 24 Stn. stehen.⁴

43. *Cuminilsäure* $[(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4]_2\text{COHCOOH}$.

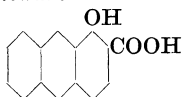
1 g Cuminil in 10 g schmelz. KOH, 5 g Wasser. Bis Kristallhaut eindampfen. A: 70%.⁵

44. *Diphenylenglykolsäure*



40 g Phenanthrenchinon, 4 l 10proz. KOH $2\frac{1}{2}$ Stn. Wb., Luftstrom. A: 94%.⁶

44a. *1-Oxyanthracen-2-carbonsäure*



1-Oxyanthracen-K + CO₂ 90 at 12 Stn. 210—220°.⁷

45. α -*(2-Oxyphenyl)zimtsäure* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CHC}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

6 g 2-Oxyphenylessigsäures Na, 4 g Benzaldehyd, 24 g Acetanhydrid 12 Stn. 100°.⁸

46. *2'-Oxystilben- α -carbonsäure* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

Methylaethersäure: 16 g Salicylaldehydmethylaether, 26 g phenylessigsäures Na, 60 g Acetanhydrid 12 Stn. 150—160°.⁹

Nitril: 10 g Salicylaldehyd, 10 g Benzylcyanid, 100 ccm A + 10 g NaOH, 30 ccm Wasser 3 T stehen.¹⁰

47. *3'-Oxystilben- α -carbonsäure* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

10 g Phenylessigsäures Na, 10 g 3-Oxybenzaldehyd, 50 g Acetanhydrid 6 Stn. kochen, mit Lauge kochen.¹¹

Nitril: 3,7 g 3-Oxybenzaldehyd, 3,5 g Benzylcyanid + 9 g 30proz. NaOH, 9 ccm Wasser, 10 ccm A 1 St. schütteln, mehrere Tage Sonnenlicht stehen.¹²

48. *4'-Oxystilben- α -carbonsäure* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

Acetylderivat: 10 g 4-Oxybenzaldehyd, 15 g phenylessigsäures Na, 50 g Acetanhydrid 7 Stn. kochen. A: 70%.¹³

Nitril: 3,7 g 4-Oxybenzaldehyd, 3,5 g Benzylcyanid + 9 g 30proz. NaOH, 9 ccm

¹ BERBERIANU: Acad. Bukarest **3**, 338 (1915). — DE FAZI: Gazz. chim. Ital. **46 I**, 257 (1916). ² GISIGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 3589 (1906).

³ GATTERMANN: Liebigs Ann. **347**, 364 (1906).

⁴ GRIGNARD: Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 951 (1903).

⁵ BÖSLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 326 (1881).

⁶ KLINGER: Liebigs Ann. **389**, 238 (1912). — ZALESKA-MAZURKIEWICZ, BISTRZYCKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1439 (1912). ⁷ D. R. P. 559333 (1932).

⁸ CZAPLICKI, KOSTANECKI, LAMPE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 834 (1909).

⁹ FUNK, KOSTANECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 940 (1905).

¹⁰ BORSCHKE, STREITBERGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3165 (1904).

¹¹ WERNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 1998 (1895).

¹² BISTRZYCKI, STELLING: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 3085 (1901).

¹³ ZINCKE, GEIBEL: Liebigs Ann. **349**, 110 (1906).

Wasser 1 St. schütteln, + 10 ccm A 1 St. schütteln, mehrere Tage belichten.
A: 2 g.¹

49. *2'-Oxystilben-2-carbonsäure* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH} : \text{CHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

4-Nitromethylaethernitril: 15 g 5-Nitro-2-methylbenzonitril, 11,5 g Salicylaldehyd-methylaether, 4 ccm Piperidin 1 $\frac{1}{2}$ Stn. 150°. A: 16,5 g.²

50. *4'-Oxystilben-2-carbonsäure* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH} : \text{CHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

4-Nitronitril: 16,5 g 5-Nitro-2-methylbenzonitril, 12,6 g p-Oxybenzaldehyd, etwas Piperidin langsam auf 165°, $\frac{1}{4}$ St. 165°. A: 14,5 g.²

51. *4'-Oxystilben-3-carbonsäure* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH} : \text{CHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

4-Nitromethylaethernitril: 4 g 6-Nitro-3-methylbenzonitril, 3 g Anisaldehyd, 10 Tr. Piperidin 2 Stn. 145°. ³

52. *2'-Oxystilben-4-carbonsäure* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH} : \text{CHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

2-Nitromethylaethernitril: 2 g 3-Nitro-4-methylbenzonitril, 1,8 g Salicylaldehyd-methylaether, einige Tropfen Piperidin 1 $\frac{1}{2}$ Stn. 100°. A: 2,7 g.⁴

53. *3'-Oxystilben-4-carbonsäure* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH} : \text{CHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

2-Nitromethylaethernitril: 15 g 3-Nitro-4-methylbenzonitril, 11,5 g 3-Methoxybenzaldehyd, 4 ccm Piperidin 1 $\frac{1}{2}$ Stn. 150°. ⁵

54. *4'-Oxystilben-4-carbonsäure* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH} : \text{CHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

2-Nitromethylaethernitril: 8 g 3-Nitro-4-methylbenzonitril, 7,2 g Anisaldehyd, einige Tropfen Piperidin 1 $\frac{1}{2}$ Stn. 140—150°. A: 13 g.⁶

55. *β - β -Diphenylmilchsäure*

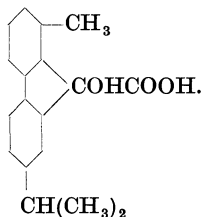


Nitril: 4 g 9-Formylfluoren, 4 ccm A, 1,4 g KCN, 6 ccm 15proz. HCl zutropfen.
A: quant.⁷

56. *β -Oxy- β -phenyl- γ -benzalbuttersäure* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{CHCOH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOH}$.

Methylester: Benzalacetophenon, Bromessigsäuremethylester, Bzl + kl. Üb. Zink 1 St. Wb. A: 98°. Mit Mg A: 80%.⁸

57. *Retenglykolsäure*



Retenchinon + 10proz. methylalk. KOH kochen. A: 30%.⁹

¹ Siehe Note ÉÉ auf S. ÉÉÉ.

² PFEIFFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 2433 (1916).

³ PFEIFFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 561 (1918).

⁴ PFEIFFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 1803 (1915).

⁵ PFEIFFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 2433 (1916).

⁶ PFEIFFER: Liebigs Ann. **411**, 144 (1916).

⁷ WISLICENUS: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **43**, 2731 (1910).

⁸ KOHLER, HERITAGE: Amer. chem. Journ. **43**, 479 (1910).

⁹ LUX: Monatsh. Chem. **29**, 770 (1908).

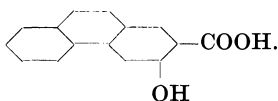
58. β -Oxy- α -methyl- β -phenyl- γ -benzalbuttersäure $C_6H_5CH : CHCOH(C_6H_5)CH \cdot (CH_3)COOH$.

Aethylester: α -Brompropionsäureester, Zink, Benzalacetophenon, Bzl 1 St. kochen. A: 46%.¹

59. α - α -Dimethyl- β - δ -diphenyl- δ -oxyvaleriansäure: 30 g Benzalacetophenon, 30 g Isobutyraldehyd, 90 ccm Methanol, 15 ccm d. Lösung von 12 g K, 90 ccm Methanol 10 Stn. 45—50°, + Rest d. Methylatlösung 24 Stn. stehen. A: 93%.²

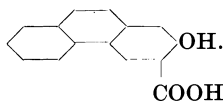
60. 2-Oxyfluoren-3-carbonsäure: 115 g 2-Oxyfluoren, 350 g $KHCO_3$, Glasperlen, CO_2 40 at 20 Stn. 170°. A: 60%. Daneben 2-Oxyfluoren-1-carbonsäure. A: 40%.³

61. 3-Oxyphenanthrencarbonsäure-2



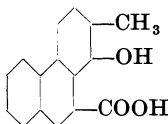
Phenanthrol-3-Na + CO_2 6 Stn. 240—250°, 10—20 at. A: gut.⁴

62. 2-Oxyphenanthrencarbonsäure-3



20 g Phenanthrol-2-Na + CO_2 6 Stn. 240—250°, 15 at. A: 13 g.⁴

62a. 1-Oxy-2-methylphenanthrencarbonsäure-10

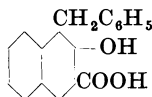


Methylether: 2-Amino- α -(2'-methoxy-m-tolyl)zimtsäure in verd. NaOH lösen, in 2n- H_2SO_4 gießen 0°, + $NaNO_2$ 12 Stn. stehen, bei 0° filtrieren, sodaalkalisch Wb.⁵ Analog 4-Oxy-1-methylphenanthrencarbonsäure-10, *Methylether*.⁶

63. Phenyl- α -naphthylglykolsäure $C_6H_5C(C_{10}H_7)OHCOOH$.

20 g Phenyl- α -naphthylketon, 120 g \ddot{A} + 6 Atome Na kühlen. Vom üb. Na abgießen, + CO_2 2 Stn. A: 11 g.⁷

64. 3-Oxy-4-benzyl-naphthoesäure-2



α -Chlormethylester: 3-Oxynaphthoesäure-2-methylester, 5 Mol Benzaldehyd 0° + 2 Mol HCl 2 Stn. stehen 0°, 24 Stn. stehen 20°. A: 85%.⁸

¹ KOHLER, HERITAGE, MACLEOD: Amer. chem. Journ. **46**, 224 (1911).

² MEERWEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 1833 (1920).

³ E. P. 330305 (1930).

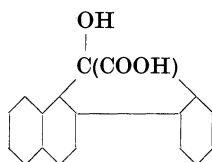
⁴ WERNER, KUNZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 4424 (1902).

⁵ HILL, SHORT: Journ. chem. Soc. London **1937**, 260.

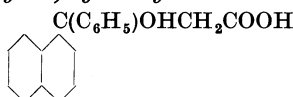
⁶ HIGGINBOTTOM, HILL, SHORT: Journ. chem. Soc. London **1937**, 263.

⁷ BECKMANN, PAUL: Liebigs Ann. **266**, 12 (1891).

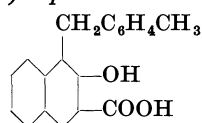
⁸ FRIEDL: Monatsh. Chem. **31**, 923 (1910).

65. *Chryso glykolsäure*

Chrysochinon (frisch gefällt) + Alkalien kochen.¹

66. *β-Phenyl-β-(naphthyl-1-)hydracrylsäure*

Aethylester: Phenyl- α -naphthylketon, Bromessigester, Bzl, Zink kochen.²
Analog *β-Phenyl-β-(naphthyl-2-)hydracrylsäureester*.²

67. *3-Oxy-4-(4-methylbenzyl)naphthoesäure-2*

α -*Brommethylester*: HBr in 3-Oxynaphthoesäure-2-methylester, 2 Mol p-Toluyaldehyd 0°, 1/2 St. stehen. A: fast quant.³

68. *4-Oxytriphenyllessigsäure* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COOH}$.

1. 11 g Phenol, 23 g Benzilsäure, 115 ccm Bzl Wb. + allm. 27 g SnCl_4 . Noch 1/4 St. Wb.⁴

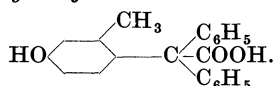
2. Phenol, Benzilsäure 2 Stn. 180—200°. A: 90%.⁵

69. *Phenyldiphenylglykolsäure* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OHCOOH}$.

4-Phenylbenzophenon- Na_2 + CO_2 .⁶

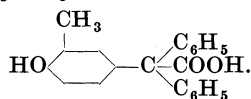
70. α . β -*Triphenylhydracrylsäure* $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

Phenyllessigsäure, Benzophenon, Bzl Sonnenlicht.⁷

71. *4-Oxy-2-methyltriphenyllessigsäure*

1. 4 g Benzilsäure, 2,5 g m-Kresol, 45 ccm Bzl, 3,7 g SnCl_4 3/4 Stn. kochen.⁸

2. Benzilsäure, m-Kresol zusammenschmelzen.⁹

72. *4-Oxy-3-methyltriphenyllessigsäure*

o-Kresol, Benzilsäure, Bzl, SnCl_4 3/4 Stn. kochen. A: 80%.⁸

¹ BAMBERGER, KRANZFELD: Ber. Dtsch. chem. Ges. 18, 1933 (1885).

² DE FAZI: Gazz. chim. Ital. 49 I, 247 (1919).

³ REBEK: Monatsh. Chem. 34, 1524 (1913).

⁴ BISTRZYCKI, NOWAKOWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 3063 (1901).

⁵ LIEBIG: Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 1646 (1908).

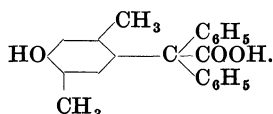
⁶ SCHLENK, APPENRODT, MICHAEL, THAL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 488 (1914).

⁷ PATERNO, CHIEFFI: Gazz. chim. Ital. 40 II, 323 (1910).

⁸ BISTRZYCKI, NOWAKOWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 3069 (1901).

⁹ LIEBIG: Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 1647 (1908).

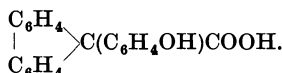
73. 4-Oxy-2.5-dimethyltriphenyllessigsäure



Benzilsäure, p-Xylenol, Bzl, SnCl_4 20 Min. kochen. A: 85%.¹

74. δ -Oxy- α . β . δ -triphenylvaleriansäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$.

10,5 g Benzalacetophenon, 7 g Phenylacetaldehyd, 25 ccm Methanol + 2 g Na, 25 ccm Methanol 12 Stn. stehen. A: 30%.²

75. α -(4-Oxyphenyl)diphenylnessigsäure

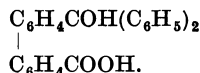
4 g Diphenylglykolsäure, 2 g Phenol, 100 ccm Bzl, 5 g SnCl_4 $1/4$ St. kochen. A: 4 g.³

Analog α -(4-Oxy-3-methylphenyl)diphenylnessigsäure. A: 82%.³

76. Bis-diphenylglykolsäure $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{COHCOOH}$.

Bis-diphenylketon- Na_2 + CO_2 .⁴

76a. o-(Diphenylmethylol)diphenyl-o-carbonsäure



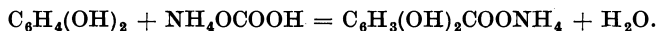
$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, Diphensäureanhydrid.⁵

VI. Verbindungen mit zwei Hydroxylgruppen.

Mit zwei phenolischen Hydroxylgruppen.

Methode von SENHOFER, BRUNNER.^{6, 7}

Der Eintritt der Carboxylgruppe in mehrwertige Phenole erfolgt schon beim Erhitzen der wässrigen Lösungen mit Ammoniumcarbonat; bei Phenolen mit 2 OH-Gruppen in m-Stellung im offenen Gefäß,⁸ sonst unter Druck bei 120—140°.



Bessere Ausbeuten erhält man nach dem Verfahren von BRUNNER, wonach mit Kalium- oder Natriumbicarbonat, meist in Glycerin, im CO_2 -Strom erhitzt wird.

Bei der Verarbeitung leicht oxydabler Phenole wird der Lösung etwas Kaliumbisulfit zugesetzt.

¹ GEIPERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 666 (1904).

² MEERWEIN: Journ. prakt. Chem. (2), **97**, 271 (1918).

³ BISTRZYCKI, WEBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 2497 (1910).

⁴ SCHLENK, APPENRODT, THAL, MICHAEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 489 (1914).

⁵ SSERGEJEV: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **61**, 1421 (1929).

⁶ SENHOFER, BRUNNER: Akad. Wien, II. Abt., **80**, 504 (1879). — Monatsh. Chem. **1**, 236, 468 (1880); **2**, 443, 458 (1884).

⁷ Über direkte Carboxylierung von Phenolen mit CO_2 unter Druck unter Anwendung von Katalysatoren KINNEY, WARD: Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3796 (1933).

⁸ KOSTANECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 3202 (1885). — Org.-Synth. **10**, 82 (1930).

Brenzcatechin-3-carbonsäure: Brenzcatechin, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Wasser 130—140°. Besser mit KHCO_3 in Glycerin bei 180° (1).

β -Resorcylsäure: Resorcin, Wasser, KHCO_3 Wb.; *4-Chlorderivat*: Analog (2).

γ -Resorcylsäure: Resorcin, NaHCO_3 , Glycerin 135° (3).

5-Butyl- γ -resorcylsäure: 4-Butylresorcin, KHCO_3 , Glycerin, CO_2 (3a).

Gentisinsäure: Hydrochinon, Wasser, KHCO_3 , K_2SO_3 oder in Glycerin (4).

Protocatechusäure: Brenzcatechin, Wasser, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (5).

2.5-Dioxy-p-toluylsäure: Toluhydrochinon, Wasser oder Glycerin (11).

Paraorsellinsäure: Orcin, Wasser, KHCO_3 (13).

Methode von KOLBE, SCHMITT.

Brenzcatechin-3-carbonsäure: Brenzcatechin- Na_2 , CO_2 (1).

β -Resorcylsäure: Resorcin- Na_2 , CO_2 unter Druck (2).

2.4-Dioxy-m-toluylsäure: 2.6-Dioxytoluol- Na_2 , CO_2 (12).

Gentisinsäure, 5-Methylaethersäure: Hydrochinonmethylaether- Na , CO_2 (4).

Methode von REIMER, TIEMANN.¹

Gentisinsäure: Hydrochinon, CCl_4 , NaOH , *Cu* (4).

Protocatechusäure, Vanillinsäure: Guajacol, CCl_4 , NaOH , *Cu* (5).

Methode von GRIGNARD.

β -Resorcylsäure: Resorcin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, CO_2 (2).

Gentisinsäure, Dimethylaethersäure: Hydrochinondimethylaether MgJ , Ä , CO_2 ;

Dimethylaethernitril: 2.5-Dimethoxyphenyl MgBr , Ä , ClCN (4).

Methode von SANDMEYER.

Protocatechusäure, 3(4)-Methylaethernitril: 4-Aminobrenzcatechin-2(1)-methylaether nach SANDMEYER; *Dimethylaethernitril*: analog (5).

6-Methylprotocatechusäure, Dimethylaethernitril: 3.4-Dimethoxy-6-aminotoluol nach SANDMEYER (10).

Methode von GATTERMANN.

Gentisinsäure, Dimethylaetheramid: Hydrochinondimethylaether, Carbaminsäurechlorid, AlCl_3 (4).

Protocatechusäure, Dimethylaetheramid: Brenzcatechindimethylaether, Carbaminsäurechlorid, AlCl_3 (5).

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

Homogentisinsäure, Dimethylaetheraethylester: Hydrochinondimethylaether, Chloressigester, AlCl_3 (6).

Nitrile.

Homogentisinsäure, Dimethylaethernitril: 1'-Chlordimethoxy-1-methylbenzol, KCN (6).

Homoprotocatechusäure, 2-Nitrodimethylaethernitril: 2-Nitro-3.4-dimethoxybenzylchlorid, KCN (7).

β -(2.4-Dioxyphenyl)propionitril: Resorcin, β -Chlorpropionitril, ZnCl_2 , HCl . (13a).

γ -(2.4-Dioxyphenyl)butyronitril: analog (13b).

¹ Die Ausbeuten pflegen sehr gut zu sein.

Oxymandelsäuren.

Nitrile:

2-Oxymandelsäure, Nitril: Salicylaldehyd, KCN, HCl; 2-Methyläther- α -benzoyläthernitril: Salicylaldehydmethyläther, Benzoylchlorid, KCN (8).

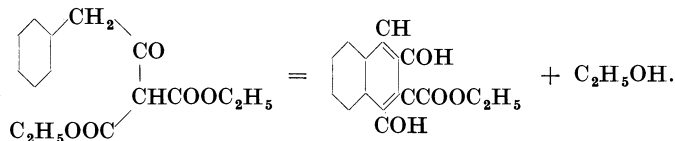
4-Oxymandelsäure, 4-Methyläthernitril: Anisaldehyd, NaHSO₃, KCN; Dibenzoylnitril: 4-Oxybenzaldehyd, Benzoylchlorid, KCN (9).

4-Oxy-3-methylmandelsäure, Dibenzoylnitril: 4-Oxy-3-methylbenzaldehyd, Benzoylchlorid, KCN (14).

Naphthalinderivate.

(2-Oxynaphthyl-1-)glykolsäure, Äthyläthernitril: 2-Äthoxynaphthaldehyd, HCN, NH₃ (19).

1.3-Dioxynaphthoesäure-2, Äthylester: Phenacetylmalonester, H₂SO₄ (20):



1.4-Dioxynaphthoesäure-2: Naphthohydrochinon-Na₂, flüssiges CO₂; 4-Methylätherester: Oxindoncarbonsäureester, Diazomethan¹ (21).

3.4-Dioxynaphthoesäure-2: analog (21).

3.6-Dioxynaphthoesäure-2: analog (21).

Dioxyzimtsäuren.

Methode von PERKIN.

2.3-Dioxyzimtsäure, Dimethyläthersäure: 2,3-Dimethoxybenzaldehyd, Acetanhydrid, Na-Acetat (15).

2.5-Dioxyzimtsäure, Dimethyläthersäure: 2,5-Dimethoxybenzaldehyd, Acetanhydrid, Na-Acetat (18).

3.4-Dioxyzimtsäure, 3-Methyläthersäure, Ferulasäure: analog; Dimethylkaffeesäure: Veratrumaldehyd, Essigester, Na (17).

2.4-Dioxyzimtsäure, Dimethylätheräthylester: analog (16).

m-Dioxy- α -methylzimtsäure, Dimethyläthersäure: Dimethoxybenzaldehyd, Propionsäureanhydrid, Na-Propionat (18b).

Methode von CLAISEN.

2.3-Dioxyzimtsäure, Dimethylätheräthylester: 2,3-Dimethoxybenzaldehyd, Essigester, Na (15).

2.4-Dioxyzimtsäure, Umbellsäure, Dimethylätheräthylester: 2,4-Dimethoxybenzaldehyd, Essigester, Na (16).

Methode von KNOEVENAGEL.

3.5-Dioxyzimtsäure: m-Dioxybenzaldehyd, Malonsäure, Piperidin (18a).²

3.4-Dioxyzimtsäure, Kaffeesäure: Protocatechualdehyd, Malonsäure, Eisessig; 3-Methyläthersäure, Ferulasäure: Vanillin, Malonsäure, NH₃ (17).

2.3-Dioxyphenylpropionsäure, Dimethyläther: 2,3-Dimethoxybenzaldehyd, Na-Essigester.³

¹ Sehr großer Überschuß.

² Die Reaktion von PERKIN gelingt nur mit Diacetyl- α -resorcyaldehyd. ASAHINA, MATSUZAKI: Journ. pharmac. Soc. Japan 1924, Nr. 509, 1.

³ RUHEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 276 (1920).

Verbindungen mit zwei Benzolringen.

Dioxydiphenylderivate.

- 4.4'-Dioxydiphenylcarbonsäure-2: Fluorendisulfosäure-2.7, Kalischmelze (22).
4.4'-Dioxydiphenylcarbonsäure-3: Diphenol, CCl_4 , NaOH (23).

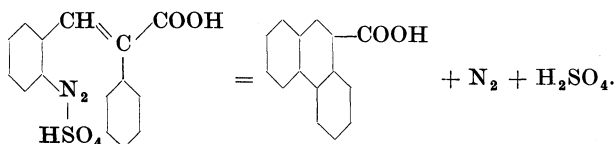
Methode von BISTRZYCKI.

- 2.4'-Dioxydiphenyllessigsäure, 2-Methylaetheramid: 2-Methoxymandelsäurenitril, Phenol, 73proz. H_2SO_4 (24).
4.4'-Dioxydiphenyllessigsäure, 4'-Methylaethernitril: 4-Methoxymandelsäurenitril, Phenol, 73proz. H_2SO_4 (25).
2.2'-Dioxy- β - β -diphenylglutarsäure: Citronensäure, Phenol, H_2SO_4 (28a).

Methode von REFORMATZKI.

- β -Phenyl- β -(2-oxyphenyl)hydracrylsäure, 2-Methylaetheraethylester: 2-Methoxybrenzstein, Bromessigester, Zink (26).
 β -Oxy- β -phenyl- β -(4-oxyphenyl)isobuttersäure, 4-Methylaethermethylester: 4-Methoxybrenzstein, α -Brompropionsäureester, Mg (27).

Dioxyphenanthrencarbonsäuren.

Methode von PSCHORR.¹

- 5.6-Dioxyphenanthrencarbonsäure-9, 8-Bromdimethylaethersäure: 6-Brom-3.4-dimethoxy-2'-aminostilben- α -carbonsäure diazotieren, mit Cu verkochen (35).
6.7-Dioxyphenanthrencarbonsäure-9, Dimethylaethersäure: 3.4-Dimethoxy-2'-aminostilben- α -carbonsäure, diazotieren, mit verd. H_2SO_4 verkochen (36).
2.3-Dioxyphenanthrencarbonsäure-9, Dimethylaethersäure: analog (36).
3.4-Dioxyphenanthrencarbonsäure-9, Dimethylaethersäure: analog (37).
5.6-Dioxy-1-methylphenanthrencarbonsäure-10, Dimethylaethersäure: 2-Amino-3.4-dimethoxy- α -(2-methylphenyl)zimtsäure diazotieren, in Sodalösung verkochen (38).

Weitere Verbindungen.

- α . γ -Dioxy- β . δ -diphenylvaleriansäure, Nitril: Phenylacetaldehyd, KCN (28).
1.3-Dioxy-4-benzyl-naphthoesäure-2, 4- α -Chloraethylester: Benzaldehyd, 1.3-Dioxy-naphthoesäure-2-ester, HCl (39).

Dioxystilbencarbonsäuren.

Methode von PERKIN.

- 2.2'-Dioxystilben- α -carbonsäure, 2'-Methylaethersäure: 2-Methoxybenzaldehyd, 2-oxyphenylelessigsäures Na, Acetanhydrid (29).
2.3'-Dioxystilben- α -carbonsäure, 3'-Methylaethersäure: analog (29).
3.4-Dioxystilben- α -carbonsäure, 2'-Nitrodime-thylaethersäure: 3.4-dimethoxyphenylelessigsäures Na, 2-Nitrobenzaldehyd, Acetanhydrid (30).
2.4'-Dioxystilben- α -carbonsäure, Dimethylaethersäure: Anisaldehyd, 2-methoxyphenylelessigsäures Na, Acetanhydrid (31).

¹ PSCHORR: Ber. Dtsch. chem. Ges. 29, 496 (1896).

4.2'-Dioxystilben- α -carbonsäure, 2'-Methylaether: analog (31).

2'.4'-Dioxystilben- α -carbonsäure, Dimethylaether: Resorcyaldehyddimethylaether, phenylessigsäures Na, Acetanhydrid (32).

2'.5'-Dioxystilben- α -carbonsäure, Dimethylaether: analog (32).

3'.4'-Dioxystilben- α -carbonsäure, Dimethylaether: Veratrumaldehyd, phenylessigsäures Na, Acetanhydrid. 2'-Nitrodimethylaether: analog (33).

Weitere Synthese.

3'.4'-Dioxystilben-4-carbonsäure, 2-Nitro-3'-methylaethernitril: Vanillin, 3-Nitro-4-methylbenzonitril, Piperidin (34).

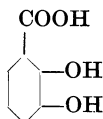
Dioxytriphenylessigsäuren.

3.4-Dioxytriphenylessigsäure, 3-Methylaethersäure: Guajacol, Benzilsäure (40).

4.4'-Dioxytriphenylessigsäure, Dimethylaethernitril: Benzoylcyanid, Anisol, AlCl_3 (41).

Beschreibung der Synthesen.

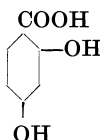
1. Brenzcatechin-3-carbonsäure



1. 1 g Brenzcatechin + 4 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 5 g Wasser 16 Stn. 130—140°. A: gering. Besser + 2 g KHCO_3 , 2 g Glycerin 16 Stn. 180° oder 8 Stn. 210° im CO_2 -Strom.¹ A: 50%.

2. Brenzcatechin- Na_2 + CO_2 unter hohem Druck, dann in CO_2 120—140° Rohr.²

2. β -Resorcylsäure



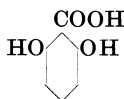
1. 20 g Resorcin, 100 g KHCO_3 , 200 g Wasser 4 Stn. im CO_2 -Strom Wb., 30 Min. kochen. A: 22,5 g.³

2. Resorcin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä. Ä abdest. + CO_2 250—270°.⁴

3. 23 g Resorcin, 4,6 g Na, 46 g Methanol im Vakuum, H_2 -Strom eindampfen + CO_2 6 at 3 Stn. 115—120°. A: über 80%.⁵

4-Chlorderivat: 10 g 4-Chlorresorcin, 40 g KHCO_3 , 50 ccm Wasser 1½ Stn. kochen.⁵

3. γ -Resorcylsäure



10 g Resorcin, 20 g NaHCO_3 , 20 g Glycerin im CO_2 -Strom 6 Stn. 135°.⁶ A: 40%.

¹ PRAXMARER: Monatsh. Chem. 27, 1200 (1906).

² SCHMITT, HÄHLE: Journ. prakt. Chem. (2), 44, 2 (1891).

³ Org.-Synth. 10, 94 (1930).

⁴ ODDO: Gazz. chim. Ital. 41 I, 271 (1911).

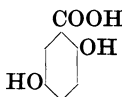
⁵ FABRE: Ann. Chim. (9), 18, 490 (1922).

⁶ BRUNNER: Liebigs Ann. 351, 321 (1907).

3a. 5-Butylresorcylsäure.

20 g 4-Butylresorcin, 40 g KHCO_3 , 40 g Glycerin im CO_2 -Strom 3 Stn. 130° .
A: 16 g.¹

4. Gentisinsäure



1. 1 g Hydrochinon + 4 g KHCO_3 , 4 ccm Wasser, etwas K_2SO_3 20 Stn. Rohr 138° . A: 35%.² Oder + 2 g KHCO_3 , 2 g Glycerin 12 Stn. 180° im CO_2 -Strom. A: 60%.³

2. 22 g Hydrochinon, 31 g CCl_4 , 56 g NaOH (50proz. Lsg.), 0,4 g Cu-Pulver 5 Stn. kochen. A: 70%.⁴

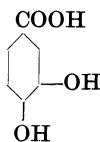
5-Methyläthersäure: Hydrochinonmethyläther-Na + CO_2 220 — 225° .⁵

Dimethyläthersäure: 10 g Hydrochinondimethylätherjodid, 1,5 g akt. Mg, 3 ccm Ä + CO_2 3 Stn.⁶

Dimethylätheramid: 36 g Hydrochinondimethyläther, 20 g Carbaminsäurechlorid, 36 g CS_2 , 36 g AlCl_3 gut kühlen, mehrere Stunden stehen.⁷

Dimethyläthernitril: 2.5-DimethoxyphenylMgBr, Ä + Chloreyan.⁸

5. Protocatechusäure



10 g Brenzcatechin, 40 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 50 g Wasser Rohr 16 Stn. 130 — 140° .⁹

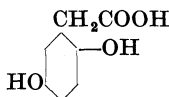
3-Methyläthersäure, Vanillinsäure: 12,3 g Guajacol, 15,4 g CCl_4 , 28 g NaOH (40proz. Lsg.), 0,3 g Cu-Pulver 2 Stn. kochen. A: 90%.⁴

3(4)-Methyläthernitril: 4-Aminobrenzcatechin-2(1)-methyläther nach SANDMEYER.¹⁰

Analog Dimethyläthernitril.¹¹

Dimethylätheramid: Brenzcatechindimethyläther, CS_2 , Carbaminsäurechlorid, AlCl_3 Wb.¹²

6. Homogentisinsäure



Dimethylätheräthylester: Hydrochinondimethyläther, Chloressigester, CS_2 , AlCl_3 kochen.¹³

Dimethyläthernitril: 4 g 1'-Chlor-2.5-dimethoxy-1-methylbenzol, 5 g KCN, 20 ccm Wasser, 60 ccm A 3 T stehen. A: gering.¹⁴

¹ OVERBAUGH, SANDIN: Journ. Amer. chem. Soc. 57, 1658 (1935).

² JUCH: Monatsh. Chem. 26, 839 (1905).

³ Siehe Note 6 auf S. 1238.

⁴ D. R. P. 258 887 (1913).

⁵ KÖRNER, BERTONI: Ber. Dtsch. chem. Ges. 14, 848 (1881).

⁶ KAUFFMANN, FRITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 4425 (1908).

⁷ KAUFFMANN, GROMBACH: Liebigs Ann. 344, 71 (1905).

⁸ GRIGNARD, BELLET, COURTOT: Ann. Chim. (9), 4, 47 (1915).

⁹ MILLER, Liebigs Ann. 220, 116 (1883).

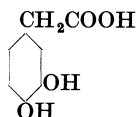
¹⁰ MAMELI: Gazz. chim. Ital. 37 II, 378 (1907).

¹¹ MOUREU: Bull. Soc. chim. France (3), 15, 650 (1896).

¹² GATTERMANN: Liebigs Ann. 244, 71 (1888).

¹³ OSBOURNE: J. Th. 1904, 106.

¹⁴ BAUMANN, FRÄNKEL: Ztschr. physiol. Chem. 20, 221 (1894).

7. *Homoprotocatechusäure*

2-Nitrodimethylaethernitril: 23 g 2-Nitro-3.4-dimethoxybenzylchlorid, 250 ccm 96proz. A, 12 g KCN, 20 ccm Wasser 6 Stn. Wb. A: 85%.¹

8. *2-Oxymandelsäure* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CHOHCOOH}$.

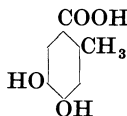
Nitril: Salicylaldehyd, KCN, Ä, E.K. + rauch. HCl zutropfen.²

2-Methylaether- α -benzoylaethernitril: Salicylaldehydmethylaether, Benzoylchlorid, wäss. KCN schütteln. A: quant.³

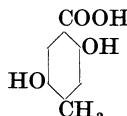
9. *4-Oxymandelsäure* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CHOHCOOH}$.

4-Methylaethernitril: 40 g Anisaldehyd, 115 ccm NaHSO_3 -Lsg., 25 ccm Wasser $0^\circ + 27$ g KCN, konz. Lsg., 2 Stn. stehen. A: 61%.⁴

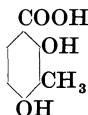
Dibenzoylnitril: 4-Oxybenzaldehyd, 2 Mol wäss. KCN, 2 Mol Benzoylchlorid schütteln.⁵

10. *6-Methylprotocatechusäure*

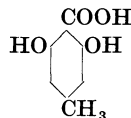
Dimethylaethernitril: 3.4-Dimethoxy-6-aminotoluol nach SANDMEYER. A: 60%.⁶

11. *2.5-Dioxy-p-toluylsäure*

40 g Toluhydrochinon + 130 g KHCO_3 , 110 ccm Wasser, 40 ccm konz. K_2SO_3 unter Druck 36 Stn. A: 45%.⁷ Oder + 80 g KHCO_3 , 80 g Glycerin im CO_2 -Strom 30 Stn. 180° . A: 45%.⁸

12. *2.4-Dioxy-m-toluylsäure*

5 g 2.6-Dioxytoluol, 0,9 g Na + CO_2 Rohr 6 Stn. 180° , 5 at.⁹

13. *Paraorsellinsäure*

250 g Orcin, 750 ccm Wasser + allm. 1 kg KHCO_3 , 4 Stn. kochen.¹⁰

¹ KAY, PICTET: Journ. chem. Soc. London **103**, 954 (1913).

² PLÖCHL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 1317 (1881).

³ FRANCIS, DAVIS: Journ. chem. Soc. London **95**, 1405 (1909).

⁴ BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2597 (1911).

⁵ ALOY, RABAUT: Bull. Soc. chim. France (4), **11**, 390 (1912).

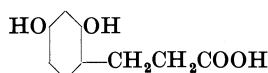
⁶ LUFF, PERKIN, ROBINSON: Journ. chem. Soc. London **97**, 1135 (1912).

⁷ BRUNNER: Monatsh. Chem. **2**, 459 (1881).

⁸ SCHMID: Monatsh. Chem. **32**, 440 (1911).

⁹ HERZIG, WENZEL, HAISER: Monatsh. Chem. **24**, 908 (1903).

¹⁰ HERZIG, WENZEL, HORNSTEIN: Monatsh. Chem. **27**, 788 (1906).

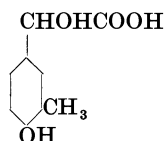
13 a. β -(2,4-Dioxyphenyl)propionsäure

Nitril: 130 g Resorcin, 90 g β -Chlorpropionitril, 700 ccm Ä, 40 g $ZnCl_2$ mit HCl sätt., 12 Stn. stehen, 5 Stn. HCl einl. 10 T stehen. A: 63 g.¹

13 b. γ -(2,4-Dioxyphenyl)buttersäure

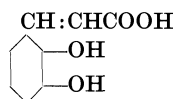
Nitril: 64 g Resorcin, 60 g γ -Chlorbutyronitril, 400 ccm Ä, 30 g $ZnCl_2$, 2 Stn. HCl einl. A: 20,8%.¹

14. 4-Oxy-3-methylmandelsäure



Nitrildibenzoat: 12 g 4-Oxy-3-methylbenzaldehyd, 14 g KCN, 120 ccm Wasser + in $\frac{1}{4}$ St. 28 g Benzoylchlorid.²

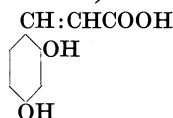
15. 2,3-Dioxyzimtsäure



Dimethylaethersäure: 30 g 2,3-Dimethoxybenzaldehyd, 120 g Acetanhydrid, 25 g Na-Acetat 24 Stn. 200°. A: 72%.³

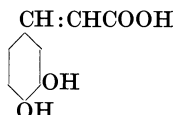
Dimethylaetheraethylester: 20 g 2,3-Dimethoxybenzaldehyd, 50 g Essigester 0° + 5 g Na. Kurz Wb.⁴

16. 2,4-Dioxyzimtsäure (Umbellsäure)



Dimethylaetheraethylester: 16,6 g 2,4-Dimethoxybenzaldehyd, 30 g Essigester, 2,5 g Na-Staub 2 Stn. 0°, 12 Stn. 20°. A: 80%.⁵ Oder nach PERKIN.⁶

17. 3,4-Dioxyzimtsäure (Kaffeensäure)



100 g Protocatechualdehyd, 100 g Malonsäure, 35 g Eg 10 Stn. Wb. A: 30 g.⁷

¹ LANGLEY, ADAMS: Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 2325 (1922).

² Siehe Note 5 auf S. 1240.

³ KRANICHFELDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 4021 (1913).

⁴ PERKIN, ROBINSON: Journ. chem. Soc. London **105**, 2387 (1914).

⁵ PERKIN, SCHIESS: Journ. chem. Soc. London **85**, 162 (1904).

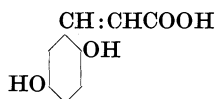
⁶ TSCHIRCH, POLÁSEK: Arch. Pharmaz. **235**, 125 (1897).

⁷ POSNER: Journ. prakt. Chem. (2), **82**, 432 (1910).

3-Methylaethersäure, Ferulasäure: 10 g Vanillin, 10 g Malonsäure, 18 ccm kaltges. alk. NH_3 $\frac{1}{2}$ St. 100° . A: 6,3 g.¹ Oder nach PERKIN.²

Dimethylaethersäure: Veratrumaldehyd, Essigester, Na. A: 80%.³

18. *2.5-Dioxyzimtsäure*



Dimethylaethersäure: 5 g 2.5-Dimethoxybenzaldehyd, 8 g Acetanhydrid, 3 g Na-Acetat 8 Stn. 180° . A: 3,5 g.⁴

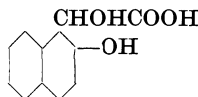
18 a. *3.5-Dioxyzimtsäure*.

3,6 g m-Dioxybenzaldehyd, 2,5 g Malonsäure, 60 ccm A, 2 g Piperidin Wb. A abdest. $\frac{1}{2}$ St. Wb.⁵

18 b. *3.5-Dioxy- α -methylzimtsäure*.

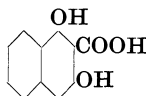
8 g m-Dioxybenzaldehyd, 12 g Propionaldehyd, 4,5 g Na-Propionat 7 Stn. Rohr $150\text{--}160^\circ$.⁶

19. *(2-Oxynaphthyl-1-)glykolsäure*



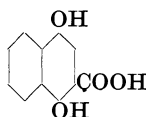
Aethylaethernitril: 10 g 2-Aethoxynaphthaldehyd-1, 10 g HCN + 1 Tr. NH_3 3 Stn. stehen.⁷

20. *1.3-Dioxynaphthoesäure-2*



Aethylester: 5 ccm Phenacetylmalonester, 15 ccm H_2SO_4 mehrere Tage stehen. A: 75%.⁸

21. *1.4-Dioxynaphthoesäure-2*



4-Methylaetherester: Oxindoncarbonsäureester, Methanol, Diazomethan, Ä .⁹ α -Naphthohydrochinon- Na_2 + 10fachen Üb. flüss. CO_2 unter Druck 30 Stn. 170° .¹⁰

Analog *3.4-Dioxynaphthoesäure-2* (20 Stn., $130\text{--}150^\circ$)¹¹ und *3.6-Dioxynaphthoesäure-2*.¹²

¹ Siehe Note 7 auf S. 1241.

² Siehe Note 6 auf S. 1241.

³ VAN DUIN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 45, 345 (1926).

⁴ KAUFFMANN, BURR: Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 2355 (1907).

⁵ MAUTHNER: Journ. prakt. Chem. (2), 110, 125 (1925).

⁶ MAUTHNER: Journ. prakt. Chem. (2), 107, 104 (1924).

⁷ SACHS, BRIGL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 2098 (1911).

⁸ METZNER: Liebigs Ann. 298, 383 (1897).

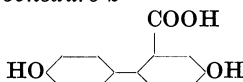
⁹ HANTZSCH, CZAPP: Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 566 (1930).

¹⁰ RUSSIG: Journ. prakt. Chem. (2), 62, 34 (1900).

¹¹ RUSSIG: Journ. prakt. Chem. (2), 62, 57 (1900).

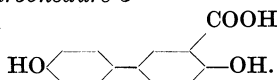
¹² SCHMID: Ber. Dtsch. chem. Ges. 26, 1117 (1893).

22. 4,4'-Dioxydiphenylcarbonsäure-2



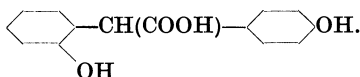
Fluorendisulfosäure-2.7 + KOH 20 Min. 320—325°.¹

23. 4,4'-Dioxydiphenylcarbonsäure-3



75 g Diphenol, 80 ccm 33,5proz. NaOH, 500 ccm Wasser + allm. 60 g CCl₄; 150 Stn. kochen.²

24. 2,4'-Dioxydiphenyllessigsäure



2-Methylaetheramid: 5 g 2-Methoxymandelsäurenitril, 6,8 g Phenol, 17 ccm 73proz. H₂SO₄ Wb. A: 40%.³

25. 4,4'-Dioxydiphenyllessigsäure



4'-Methylaethernitril: 8 g 4-Methoxymandelsäurenitril, 11,2 g Phenol, 30 ccm 73proz. H₂SO₄ 100°, dann Wb. bis farblos. A: 90%.³

26. β-Phenyl-β-(2-oxyphenyl)hydracrylsäure HOC₆H₄C(C₆H₅)OHCH₂COOH.

2-Methylaetheraethylester: 20 g 2-Methoxybenzophenon, 25 g Bromessigester, 40 g Bzl + allm. 9,8 g Zink. Anwärmen. Nach 40 Min. noch 20 Min. kochen. A: 70%.⁴

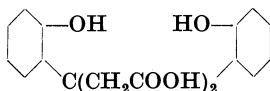
27. β-Oxy-β-phenyl-β-(4-oxyphenyl)isobuttersäure HOC₆H₄C(C₆H₅)OHCH·(CH₃)COOH.

4-Methylaethermethylester: 4-Methoxybenzophenon, α-Brompropionsäuremethylester, Bzl, Mg.⁵

28. α,γ-Dioxy-β,δ-diphenylvaleriansäure C₆H₅CH₂CHOHCH(C₆H₅)CHOH·COOH.

Nitril: 10 g Phenylacetaldehyd, 20 g KCN, 35 ccm Wasser, 60 ccm 80proz. A 8 Stn. stehen. A: 6,9 g.⁶

28 a. 2,2'-Dioxy-β,β-diphenylglutarsäure



25 g Citronensäure, 75 g H₂SO₄ 1/2 St. 60—70° + 12 g Eis + 20 g Phenol, 24 Stn. 20°.⁷

¹ SCHMIDT, RETZLOFF, HAID: Liebigs Ann. **390**, 221 (1912).

² FAURE: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 349 (1905).

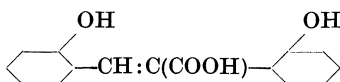
³ BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2598, 2615 (1911).

⁴ STOERMER, FRIDERICI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 331 (1908).

⁵ BERBERIANU: Acad. Bukarest **3**, 338 (1915).

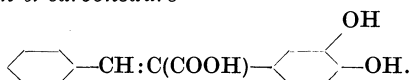
⁶ SPÄTH: Monatsh. Chem. **33**, 1036 (1912).

⁷ DIXIT, GOKHALE: Journ. Univ. Bombay **3**, 80 (1934).

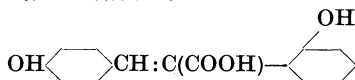
29. 2,2-Dioxystilben- α -carbonsäure

2'-Methylaethersäure: 2-Oxyphenylessigsäures Na, 2-Methoxybenzaldehyd, Acetanhydrid 100°. ¹

Analog 2,3'-Dioxystilben- α -carbonsäure-3'-methylaether. ¹

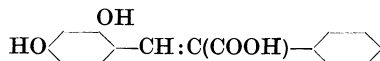
30. 3,4-Dioxystilben- α -carbonsäure

2'-Nitrodimethylaethersäure: 15 g 3,4-dimethoxyphenylessigsäures Na, 15 g 2-Nitrobenzaldehyd, 75 ccm Acetanhydrid 60 Stn. 100°. A: 60%. ²

31. 2,4'-Dioxystilben- α -carbonsäure

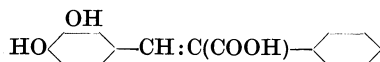
Dimethylaethersäure: 9,5 g 2-methoxyphenylessigsäures Na, 6,8 g Anisaldehyd, 48 g Acetanhydrid 40 Stn. 123—125°. A: 9,8 g. ³

Analog 4,2'-Dioxystilben- α -carbonsäure-2'-methylaether. ³

32. 2',4'-Dioxystilben- α -carbonsäure

Dimethylaethersäure: 7 g Resorcyaldehyddimethylaether, 9 g phenylessigsäures Na, 35 g Acetanhydrid 12 Stn. 150—160°. A: 3 g. ⁴

Analog 2',5'-Dioxystilben- α -carbonsäuredimethylaether. ⁵

33. 3',4'-Dioxystilben- α -carbonsäure

2'-Nitrodimethylaethersäure: 16 g phenylessigsäures Na, 21 g 2-Nitroveratrumaldehyd, 105 ccm Acetanhydrid 24 Stn. Rohr 100°. ⁶

Dimethylaethersäure: 7 g Veratrumaldehyd, 9 g phenylessigsäures Na, 35 g Acetanhydrid 12 Stn. 150—160°. A: 9 g. ⁴

34. 3',4'-Dioxystilben-4-carbonsäure



2-Nitro-3'-methylaethernitril: 9 g Vanillin, 10 g 3-Nitro-4-methylbenzonitril, 4 ccm Piperidin 1½ Stn. 115°. A: 6 g. ⁷

¹ CZAPLICKI, KOSTANECKI, LAMPE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 835 (1909).

² PSCHORR: Liebigs Ann. **391**, 38 (1912).

³ STOERMER, FRIEMEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1850 (1911).

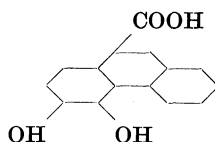
⁴ KAUFFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1432 (1919).

⁵ KAUFFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 636 (1917).

⁶ PSCHORR, SUMULEANU: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 1816 (1900).

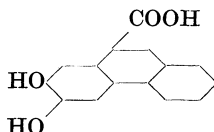
⁷ PFEIFFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 566 (1918).

35. 5.6-Dioxyphenanthrencarbonsäure-9



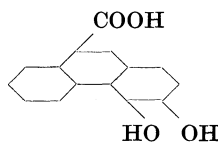
8-Bromdimethyläthersäure: 6-Brom-3.4-dimethoxy-2'-aminostilben- α -carbonsäure mit Amylnitrit, A, HCl diaz., mit Cu-Pulver verkochen. A: 65%.¹

36. 6.7-Dioxyphenanthrencarbonsäure-9



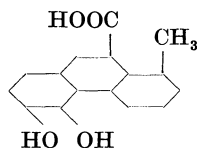
Dimethyläthersäure: 3.4-Dimethoxy-2'-aminostilben- α -carbonsäure diaz., in siedende verd. H_2SO_4 gießen. A: 60%.¹
Analog das Derivat der 2.3-Dioxyphenanthrencarbonsäure-9 (+ Cu-Pulver). A: 60%.²

37. 3.4-Dioxyphenanthrencarbonsäure-9



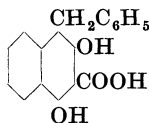
Dimethyläthersäure: 2-Amino-3.4-dimethoxy- α -phenylzimtsäure diaz., + Cu-Pulver in 40 T. 13proz. H_2SO_4 erwärmen bis blaugrün. A: 80%.³

38. 5.6-Dioxy-1-methylphenanthrencarbonsäure-10



Dimethyläthersäure: 2-Amino-3.4-dimethoxy- α -(2-methylphenyl)zimtsäure in HCl diaz., alkalisch mit Na_2CO_3 , Wb. A: 90%.⁴

39. 1.3-Dioxy-4-benzylphthoesäure-2



4- α -Chloräthylester: 6 Mol Benzaldehyd, 1.3-Dioxynaphthoesäure-2-ester, Ä, E.K. HCl einl., 24 Stn. 0°. A: 87%.⁵

¹ PSCHORR: Liebigs Ann. **391**, 37 (1912).

² PSCHORR, BUCKOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 1830 (1900).

³ Siehe Note 6 auf S. 1244.

⁴ PSCHORR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 3109 (1906).

⁵ NOVAK: Monatsh. Chem. **35**, 911 (1914).

40. 3.4-Dioxytriphenyllessigsäure $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COOH}$.

3-Methyläthersäure: Guajacol, Benzilsäure zusammenschmelzen.¹

41. 4.4'-Dioxytriphenyllessigsäure $(\text{HOC}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

Dimethyläthernitril: 7 g Benzoylcyanid, 13 g Anisol, 50 ccm CS_2 , 20 g AlCl_3 0°
3 Stn. stehen. A: 15 g.²

VII. Trioxycarbonsäuren.

Mit drei phenolischen Hydroxylgruppen.

Methode von SENHOFER, BRUNNER.

Pyrogallolcarbonsäure-4: Pyrogallol mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ oder KHCO_3 , Wasser.
Oder mit Na-Amalgam, CO_2 (6).

Oxyhydrochinoncarbonsäure-5: Oxyhydrochinon, KHCO_3 (7).

Phloroglucincarbonsäure: Phloroglucin, KHCO_3 in Wasser oder Glycerin.
Oder mit Na, CO_2 (8).

4-Methylphloroglucincarbonsäure-2: 2-Methylphloroglucin, KHCO_3 (11).

4.6-Dimethylphloroglucincarbonsäure-2: 2.4-Dimethylphloroglucin, KHCO_3 (12).

Dioxymandelsäuren.

2.3-Dioxymandelsäure, 2.3-Dimethyläthernitril: 2.3-Dimethoxybenzaldehyd,
 NaHSO_3 , KCN (9).

3.4-Dioxymandelsäure, Nitril: Protocatechualdehyd mit NaHSO_3 , KCN oder
mit HCN, K_2CO_3 (10).

Trioxyzimtsäuren.

Methode von PERKIN.

3.4.5-Trioxyzimtsäure: Gallusaldehyd, Malonsäure, Piperidin;³ Trimethyl-
äthersäure: 3.4.5-Trimethoxybenzaldehyd, Na-Acetat, Acetanhydrid (18).

2.4.5-Trioxyl- α -methylzimtsäure, Trimethyläthersäure: Asarylaldehyd, Na-
Propionat, Propionsäureanhydrid (27).

3.4.5-Trioxyl- α -methylzimtsäure, Trimethyläthersäure: analog (27).

Methode von KNOEVENAGEL.

2.4.6-Trioxyzimtsäure, Trimethyläthersäure: 2.4.6-Trimethoxybenzaldehyd,
Malonsäure, Pyridin (17).⁴

Nitrile.

Pyrogallolcarbonsäure-4, Trimethyläthernitril: Pyrogalloltrimethyläther,
 BrCN , AlCl_3 (6).

3.4.4'-Trioxydiphenyllessigsäure, Trimethyläthernitril: 4-Methoxymandelsäure-
nitril, Veratrol, 73proz. H_2SO_4 (32).

4.4'.4''-Trioxytritan- α -carbonsäure, Nitril: Auramin, KCN (35).

Pentaoxysäuren.

3.4.2'.4'.6'-Pentaoxydiphenyllessigsäure, Pentamethyläthersäure: Pentameth-
oxydiphenylmethylMg, Cl + CO_2 (12a).

¹ LIEBIG: Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 1648 (1908).

² VORLÄNDER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 2471 (1911).

³ Mit alk. NH_3 Ausbeute geringer.

⁴ Methode von PERKIN gelingt nicht.

VIII. Alicyclische Oxydicarbonsäuren.

Durch Ringschluß.

Oxycaronsäure, Methyläthersäure: α,α' -Dibrom- β,β -dimethylglutarsäureester, KOH (1).

3.3-Dipropylcyclopropan-1-ol-1.2-dicarbonsäure: α -Keto- β,β -dipropylglutarsäure, K_2CO_3 (3 a).

1-Oxy-3-methyl-3-äthylcyclopropan-1.2-dicarbonsäure, Äthyläther: Dibrom-methyläthylglutarsäureester, KOH (5 a).

Methode von REFORMATSKI.

Cyclopentanol-3-carbonsäure-1-(α -isobuttersäure-3), Diaethylester: Cyclopentanon-3-carbonsäureester, α -Bromisobuttersäureester, Zn (2).

Oxyhomofenchonsäure, Diaethylester: 1-Methylcyclopentanon-3-carbonsäure-1-ester, α -Bromisobuttersäureester, Zink (5).

Oxyisohomopinocampfersäure, Methyl ester: Pinonosäuremethylester, Bzl, Bromessigsäuremethylester, Zn (5 b).

Nitrile.

Cyclohexanol-1-dicarbonsäure-1.3, 1-Nitril: Cyclohexanon-3-carbonsäure-1, KCN, HCl (3).

Cyclohexanol-1-dicarbonsäure-1.4, 1-Nitril: Cyclohexanon-4-carbonsäure-1, HCN, KCN (4).

IX. Aromatische Oxydicarbonsäuren.

Oxyphthalsäuren.

Methode von REIMER, TIEMANN.

2-Oxyisophthalsäure: Salicylsäure, NaOH, CCl_4 evtl. mit Cu (14).

4-Oxyisophthalsäure: ebenso (15).

α -Coccinsäure: m-Kresotinsäure, KOH, CCl_4 , Cu (23).

4-Oxyuvitinsäure: o-Kresotinsäure, NaOH, CCl_4 , Cu (24).

Methode von KOLBE.

4-Oxyisophthalsäure: Dinatriumsalicylat, 4-oxybenzoesaures Na oder Phenol-K, CO_2 (15).

Oxyterephthalsäure, Monoäthylester: 3-Oxybenzoesäureester, CO_2 (16).

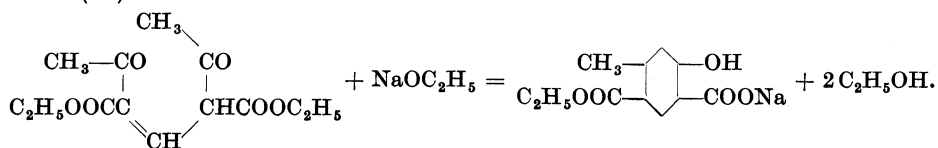
4-Oxyuvitinsäure: o-Kresol-K, CO_2 (24).

Weitere Synthesen.

3-Oxyphthalsäure, 6-Nitro-3-methylätherdinitril: Methyläther-5.6-dinitrosalicylsäurenitril, KCN (13).

2-Oxyisophthalsäure, 5-Nitroderivat: Nitromalondialdehyd, Acetondicarbonsäure (14).

4-Oxyisophthalsäure, Diaethylester: 2 Mol Glutaconsäureester vereinigen sich unter der Einwirkung von Na-Aethylat unter Abspaltung von Alkohol und Essigester (15).



α -Coccinsäure, *Monoaethylaether*: Methenyl-bis-acetessigester, Na-Aethylat (23).

Oxymalonsäuren.¹

2-Oxyphenylmalonsäure, 4,6-Dinitro-2-methylaetherdiäthylester: 2-Chlor-3,5-dinitroanisol, Na-Malonester (19).

Phenyltartronsäure, Dimethylester: Mesoxalsäuredimethylester, Benzol, H₂SO₄ (20).

4-Oxybenzylmalonsäure, 4-Methylaetheramidnitril: Anisaldehyd, Cyanessigester, NH₃ (28).

Benzylloxymethylmalonsäure, Methylaetherester: Na-Benzylmalonester, Chlor-methylaether (20 a).

Oxycinnamylidenmalonsäure, Methylaetherester: Äthylidenmalonester, Anisaldehyd, H₂SO₄ (28 a).

Carboxymandelsäuren.

Mandelsäure-*o*-carbonsäure: 1.1.3.3-Tetrabromhydrindon-2, KOH (21).

4-Carboxymandelsäure, Nitril: Terephthalaldehydsäure-NaHSO₃, KCN (22).

Oxybernsteinsäuren.

2-Oxyphenylbernsteinsäure, Nitril: Cumarin, KCN (25).

β -Phenyläpfelsäure, β -Äthylester- α -nitril: Phenylformylessigester, HCN (26).

4-Oxybenzalbernsteinsäure, Methylaetherdiamid: Äthylencyanid, Anisaldehyd, Na-Aethylat (30).

Isopropylidensalicylidenbernsteinsäure, Methylaethersäure: Methoxybenzaldehyd, γ , γ -Dimethylitaconsäureester, Na-Aethylat (31).

Weitere Verbindungen.

Benzilsäureumlagerung.

Benzilsäurecarbonsäure-2: Benzilcarbonsäure-2 oder 3-Oxybenzoylphthalid, KOH (33).

Diphenylcarbinoldicarbonsäure-2.2': Benzildicarbonsäure-2.2', KOH (34).

β -Oxy- α , γ -bis-(2-carboxyphenyl)- β -*o*-tolylpropan, Äthylester: 2-Brommethylbenzoesäureester, Ä, Mg (36).²

Diphenyl(4-oxy-3-carboxynaphthyl-1-)essigsäure: Benzilsäure, 1-Oxynaphthoesäure-2, SnCl₄ (37).

(4-Oxy-3-carboxynaphthyl-1-)diphenylessigsäure: Diphenylenglykolsäure, 1-Oxynaphthoesäure-2, SnCl₄ (38).

X. Tetraoxycarbonsäuren.

2.3.4.6-Tetraoxybenzoesäure: 1.2.3.5-Tetraoxybenzol, KHCO₃, Wasser (42).

4.6.4'.6'-Tetraoxy-2.2'-dimethyldiphenylessigsäure: Chloralhydrat, Orcin, KHSO₄, Wasser (58).

¹ Über die Bildung von *Anisalmalonsäure* aus Anisaldehyd und Malonsäure bei Gegenwart von Pyridinbasen siehe PANDYA, VAHIDY: Proceed. Indian Acad. Science A 4, 134 (1936).

² Läßt man Mg auf halogenierte Ester einwirken, so reagiert die entstandene Magnesyilverbindung mit der Estergruppe weiter. SALKIND: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 38, 97 (1906). — ZELTNER, REFORMATSKI: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 38, 103 (1906).

XI. Dioxydicarbonsäuren.

Alicyclische Verbindungen.

1.3-Dioxyhexahydroisophthalsäure, Dinitril: Dihydroresorcin, KCN, HCl (40).

1.4-Dioxyhexahydroterephthalsäure, Dinitril: Cyclohexandion-1.4, KCN, HCl (41).

Aromatische Verbindungen.

Alle Substituenten am Kern.

Methode von SENHOFER, BRUNNER.

Resorcindicarbonsäure-2.5: 3.5-Dioxybenzoesäure, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ oder KHCO_3 (43).

Resorcindicarbonsäure-4.6: Resorcin, KHCO_3 in Wasser oder Glycerin. 2.4(2.6)-Dioxybenzoesäure, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ oder β -Resorcylsäure, NaHCO_3 (45).

Brenzcatechindicarbonsäure-3.6: Brenzcatechin oder Brenzcatechincarbon-säure 3-K, KHCO_3 (46).

Hydrochinondicarbonsäure-2.5: Hydrochinon, KHCO_3 evtl. mit Na_2SO_3 , K_2CO_3 (47).

1.5-Dioxy-naphthalindicarbonsäure-2.6: 1.5-Dioxy-naphthalin, KHCO_3 (59).¹

Methode von KOLBE, SCHMITT.

Brenzcatechindicarbonsäure-3.6: Brenzcatechin- Na_2 , CO_2 (46).

Hydrochinondicarbonsäure-2.5: Hydrochinon- Na_2 , CO_2 (47).

Weitere Synthesen.

Hydrochinondicarbonsäure-2.3, 1-Methylester-2-nitril: Chinoncarbonsäure-methylester, KCN, H_2SO_4 ; Dinitril: Chinon oder 5-Chlorchinon, KCN, H_2SO_4 (44).²

Hydrochinondicarbonsäure-2.5, Diaethylester: Dibromacetessigester, Na (47).

2.3-Dioxy-naphthalindicarbonsäure-1.4, Dinitril: o-Xylylendinitril, Oxalester, Na-Aethylat (56).

1.4-Dioxy-naphthalindicarbonsäure-2.3, Diaethylester: Phthalsäureester, Bernsteinsäureester, Na-Aethylat (57).

5.5'-Methylendisalicylsäure: Salicylsäure, Formalin, H_2SO_4 (60).

6.6'-Dioxyditandicarbonsäure-3.3': 4-Oxybenzoesäure, Formalin, HCl (61).

Methylendi- β -oxynaphthoesäure: 3-Oxynaphthoesäure-2, Formalin, H_2SO_4 (64).

Dioxymalonsäuren.

3.4-Dioxybenzylmalonsäure, Dimethylaetheramidnitril: Veratrumaldehyd, Cyanessigester, NH_3 (49).

2.3-Dioxybenzalmalonsäure, Dimethylaethernitrilester: 2.3-Dimethoxybenzaldehyd, Cyanessigester, Piperidin (51).

2.4-Dioxybenzalmalonsäure, Dinitril: Resorcylaldehyd, Malonitril, Na_2CO_3 ; Dimethylaethernitrilester: Dimethoxybenzaldehyd, Cyanessigester, Piperidin (52).

3.4-Dioxybenzalmalonsäure, Dimethylaethernitrilester: analog (52).

2.5-Dioxybenzalmalonsäure, Dimethylaethersäure: 2.5-Dimethoxybenzaldehyd, Malonsäure (53).

Weitere Verbindungen.

4.5-Dioxyhomophthalsäure, 4.5-Dimethylaethersäure: 5.6-Dimethoxy-2-oximohydrindon-1, PCl_5 , 5.6-Dimethoxy-1.2-dioxohydrinden, H_2O_2 , KOH (48).

¹ Lösungsmittel Trichlorbenzol.

² Geht nicht mit reinem HCN.

α.α'-Dioxy-α-methyl-α'-phenylglutarsäure, Dinitril: Benzoylacetone, KCN, HCl (50).

3.4-Dioxybenzalbernsteinsäure, Dimethylaethersäure: Veratrumaldehyd, Bernsteinsäureester, Na-Aethylat (54).

α.α-Dimethyl-δ-(3.4-dioxyphenyl)fulgensäure, Dimethylaethersäure: Veratrumaldehyd, Teraconsäureester, Na-Aethylat (55).

Diphenylweinsäure, Diaethylester: Benzoylameisensäureester, Zn, HCl (61 a).

Diphenylenweinsäure, Dinitril: Phenanthrenchinon, HCN (62).

Dicumarsäure: o-Cumarsäure im *Sonnenlicht* (63).

XII. Trioxydicarbonsäuren.

Phloroglucindicarbonsäure, Diaethylester: Durch Kondensation von 3 Mol Na-Malonester unter Abspaltung von Kohlensäureester und intermediärer Bildung von Acetontricarbonsäureester. Oder aus Acetondicarbonsäureester und Malonester mit Na-Aethylat.¹ Oder aus Malonester und Zinkmethyl (65).

Pyrogalloldicarbonsäure-4.6: Gallussäure oder Pyrogallol, KHCO₃ (66).²

(3.4.5-Trioxyphenyl)tartronsäure, 3.5-Dimethylaetherdimethylester: Pyrogallol-1.3-dimethylaether, Mesoxalsäureester, ZnCl₂ (71).

XIII. Oxytricarbonsäuren.

Oxytrimesinsäure: Di-Na-Salicylat 360°; *Triethylester*: Acetondicarbonsäureester, Orthoameisensäureester, Acetanhydrid (67).

4-Oxy-2-methyltrimesinsäure, Triethylester: Acetondicarbonsäureester, Na, α-(Aethoxymethylen)acetessigester (68).

1-Oxynaphthalincarbonsäure-2-malonsäure-3, Triethylester: Phenylchloracetylen, Na-Malonester (69).

4'-(α-Oxyisopropyl)diphenyltricarbonsäure-2.3.2': Retenchinon, KMnO₄ (70).

Orcintricarbonsäure, Trimethylester: Acetondicarbonsäuredimethylester (73).

XIV. Dioxytricarbonsäuren.

Dioxytrimesinsäure, Triethylester: Acetondicarbonsäureester, Na-Aethylat, Aethoxymethylenmalonester (72).

XV. Dioxytetracarbonsäuren.

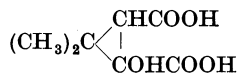
Hydrochinontetracarbonsäure, Tetraethylester: Na₂-Acetondicarbonsäureester, Jod (74).

XVI. Hexaoxydicarbonsäuren.

2.2'-Methylenidigallussäure: Gallussäure, Formalin, HCl (75).

Beschreibung der Synthesen.

1. Oxycarbonsäure

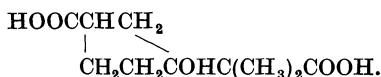


Methylaethersäure: α.α'-Dibrom-β.β-dimethylglutarsäureester + methylalk. KOH 3 Stn. Wb.³

¹ Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 4171 (1908).

² Die Anwendung einer Cu-Flasche ist hier schädlich.

³ PERKIN, THORPE: Journ. chem. Soc. London 79, 759 (1901).

2. *Cyclopentanol-3-carbonsäure-1-(α -isobuttersäure-3)*

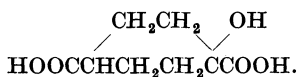
Diaethylester: 32,3 g Cyclopentanon-3-carbonsäureester, 41 g α -Bromisobuttersäureester, 130 ccm Bzl, 20 g Zink 1 St. kochen, 12 Stn. stehen. A: 43,5%.¹

3. *Cyclohexanol-1-dicarbonensäure-1.3* $\text{HOOC}_6\text{H}_9(\text{COOH})_2$.

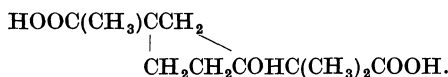
1-Nitril: 0,8 g Cyclohexanon-3-carbonsäure-1, 1,5 g KCN E.K. + 3,5 ccm rauch. HCl eintropfen, schütteln, 12 Stn. stehen.²

3a. *3.3-Dipropylcyclopropan-1-ol-1.2-dicarbonensäure.*

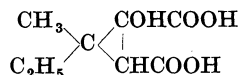
α -Keto- β , β -dipropylglutarsäure, viel 60proz. K_2CO_3 6 Stn. kochen. A: 71%.³

4. *Cyclohexanol-1-dicarbonensäure-1.4*

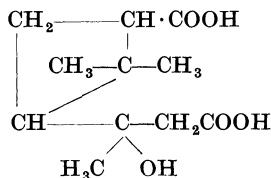
1-Nitril: 4 g Cyclohexanon-4-carbonsäure-1, 10 ccm 15proz. HCN, 5 g KCN 24 Stn. stehen. A: sehr gut.⁴

5. *Oxyhomofenchonsäure*

Diaethylester: 20 g 1-Methylcyclopentanon-3-carbonsäure-1-ester, 23 g α -Bromisobuttersäureester, 80 ccm Bzl, 8 g Zink kochen. A: 13 g.⁵

5a. *1-Oxy-3-methyl-3-ethylcyclopropan-1.2-dicarbonensäure*

Aethylaether: 60 g Dibrommethylaethylglutarsäureester, 60 g KOH, 36 ccm Wasser, 240 ccm A 3 Stn. kochen.⁶

5b. *Oxyisohomopinocampfersäure*

Methylester: Pinononsäuremethylester, Bzl, Bromessigsäuremethylester, Zn, Wb.⁷

¹ LIPP: Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 873 (1914).

² BAEYER, TUTEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 22, 2186 (1889).

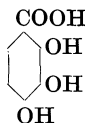
³ BRAUN, STUCKENSCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 1727 (1923).

⁴ PERKIN: Journ. chem. Soc. London 85, 434 (1904).

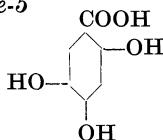
⁵ RUZICKA: Ber. Dtsch. chem. Ges. 50, 1369 (1917).

⁶ SING, THORPE: Journ. chem. Soc. London 123, 119 (1923).

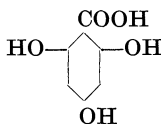
⁷ KOMPPA, KLAMI: Ber. Dtsch. chem. Ges. 70, 788 (1937).

6. *Pyrogallolcarbonsäure-4*

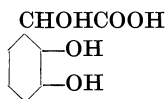
1. Pyrogallol, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Wasser 130° .¹
 2. Pyrogallol, KHCO_3 , Wasser kochen.² Oder 10 g Pyrogallol, 20 g KHCO_3 im CO_2 -Strom 4 Stn. 115° . A: 2 g.³
 3. 10 g Pyrogallol, 100 ccm Wasser + 250 g 3proz. Na-Amalgam kochen, CO_2 einl. A: 33%.⁴
- Trimethylaethernitril*: 21 g Pyrogalloltrimethylaether, 13,3 g BrCN, 50 ccm CS_2 , 20 g AlCl_3 2 Stn. Wb.⁵

7. *Oxyhydrochinoncarbonsäure-5*

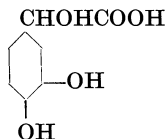
10 g Oxyhydrochinon, 40 g KHCO_3 , 70 ccm Wasser kurz kochen.⁶

8. *Phloroglucincarbonsäure*

1. 10 g Phloroglucin, 10 g Wasser $60-70^\circ$ + allm. 20 g KHCO_3 , kurz Wb.⁷ Oder Phloroglucin, Glycerin, KHCO_3 + CO_2 20° , Sonnenlicht.⁸
2. Phloroglucin, Ä kochen + Na, CO_2 einl.⁹

9. *2.3-Dioxymandelsäure*

2.3-Dimethylaethernitril: 10 g 2.3-Dimethoxybenzaldehyd, 50 ccm NaHSO_3 -Lösung; + 10 g KCN, konz. Lösung, kühlen, rühren. A: gut.¹⁰

10. *3.4-Dioxymandelsäure*

Nitril: Protocatechualdehyd-Bisulfit + KCN oder Protocatechualdehyd, HCN, Spur K_2CO_3 .¹¹

¹ BARGELLINI, MOLINA: Gazz. chim. Ital. **42** II, 399 (1912).

² KOSTANECKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 3205 (1885).

³ HEMMELMAYR: Monatsh. Chem. **38**, 81 (1917).

⁴ THIELE, JAEGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2842 (1901).

⁵ KARRER, REBMANN, ZELLER: Helv. chim. Acta **3**, 269 (1920).

⁶ HEMMELMAYR: Monatsh. Chem. **32**, 786 (1911).

⁷ HÄLLSTRÖM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2288 (1905).

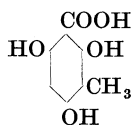
⁸ BRUNNER: Liebigs Ann. **351**, 324 (1907).

⁹ ODDO, MAMELI: Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (5), **10** II, 242 (1901).

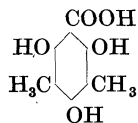
¹⁰ KRANICHFELDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 4023 (1913).

¹¹ D. R. P. 193634 (1907).

11. 4-Methylphloroglucincarbonsäure-2

2-Methylphloroglucin, KHCO_3 70° .¹

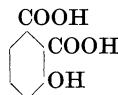
12. 4,6-Dimethylphloroglucincarbonsäure-2

2,4-Dimethylphloroglucin, KHCO_3 Wb.²

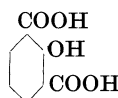
12 a. 3,4,2',4',6'-Pentaoxydiphenyllessigsäure.

Pentamethyläthersäure: 12 g Pentamethoxydiphenylmethylchlorid, Ä, 2 g akt. Mg Wb. $3\frac{1}{2}$ Stn. CO_2 einl. A: 74%.³

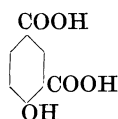
13. 3-Oxyphthalsäure

6-Nitro-3-methylätherdinitril: Methyläther-5,6-dinitrosalicylsäurenitril, A, KCN.⁴

14. 2-Oxyisophthalsäure

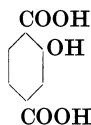
Salicylsäure in alkal., schwach alk. Lösung + CCl_4 $120-130^\circ$ oder + 5 Mol 40proz. NaOH, CCl_4 , wenig Cu-Pulver 3 Stn. kochen. A: gering.⁵5-Nitroderivat: Nitromalondialdehyd, Acetondicarbonsäure in neutr. od. schw. alkal. Lösung.⁶

15. 4-Oxyisophthalsäure

1. Salicylsäure, CCl_4 , 5 Mol NaOH, 40proz. Lösung, wenig Cu-Pulver 3 Stn. kochen. A: 75%.⁵2. Dinatriumsalicylat, CO_2 mehrere Stunden $380-400^\circ$, rühren.⁷3. 4-Oxybenzoesaures Na im Cl_2 -Strom auf über 260° .⁸4. 3 Mol Phenol-Na, 1 Mol Phenol-K $120-160^\circ$, CO_2 einl., allm. Temp. steigern, zuletzt 2 Stn. $300-320^\circ$. A: gut.⁹¹ SCHREIER, WENZEL: Monatsh. Chem. 25, 312 (1904).² BÖHM: Liebigs Ann. 302, 174 (1898).³ NIERENSTEIN: Journ. chem. Soc. London 117, 979 (1920).⁴ BLANKSMA: Chem. Weekbl. 9, 436 (1912).⁵ D. R. P. 258887 (1913).⁶ HILL: Amer. chem. Journ. 24, 13 (1900).⁷ OST: Journ. prakt. Chem. (2), 14, 99 (1877).⁸ KUPFERBERG: Journ. prakt. Chem. (2), 16, 428 (1877).⁹ OST: Journ. prakt. Chem. (2), 15, 305 (1877).

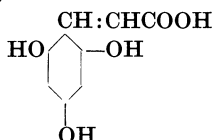
Diaethylester: 50 g Glutaconsäurediaethylester, 50 g Ä, 18,25 g Na-Aethylat, 200 g Ä 4 Stn. kochen.¹

16. *Oxyterephthalsäure*



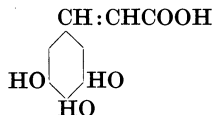
Monoaethylester: 3-Oxybenzoesäureester + CO₂ 170°. A: gut.²

17. *2.4.6-Trioxyzimtsäure*



Trimethylaethersäure: 10 g 2.4.6-Trimethoxybenzaldehyd, 10 g Malonsäure + Pyridin bis zur Lösung 3 Stn. Wb. A: 8 g.³

18. *3.4.5-Trioxyzimtsäure*



1,7 g Gallusaldehyd, 1,1 g Malonsäure, 0,8 g Piperidin, 25 ccm A, Wb. A: 50%.⁴

Trimethylaethersäure: 20 g 3.4.5-Trimethoxybenzaldehyd, 100 g Acetanhydrid, 30 g Na-Acetat Rohr 5 Stn. 140—150°. A: 16 g.⁵

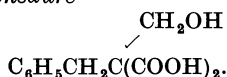
19. *2-Oxyphenylmalonsäure* HOC₆H₄CH(COOH)₂.

4.6-Dinitro-2-methylaetherdiaethylester: 2-Chlor-3.5-dinitroanisol, Na-Malonester.⁶

20. *Phenyltartronsäure* C₆H₅COH(COOH)₂.

Dimethylester: 10 g Mesoxalsäuredimethylester, 30 g Bzl, 20 g H₂SO₄ 1 St. schütteln.⁷

20a. *Benzylloxymethylmalonsäure*



Methylaetherester: 25 g Benzylmalonester allm. auf 2,3 g Na, 200 ccm Ä + 8 g Chlormethylaether, 2 Vol. Ä kühlen, 12 Stn. stehen. A: 23 g.⁸

21. *Mandelsäure-o-carbonsäure* HOCC₆H₄CHOHCOOH.

1.1.3.3-Tetrabromhydrindon-2 + 20proz. KOH kochen.⁹

22. *4-Carboxymandelsäure* HOCC₆H₄CHOHCOOH.

Nitril: Terephthalaldehydsäure-Na-Bisulfit, KCN, Wasser Wb.¹⁰

¹ PECHMANN, BAUER, OBERMILLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2117 (1904).

² HÄHLE: Journ. prakt. Chem. (2), **44**, 14 (1891).

³ HERZIG, WENZEL, GEHRINGER: Monatsh. Chem. **24**, 868 (1903).

⁴ ROSENMUND, BÖHM: Liebigs Ann. **437**, 136 (1924).

⁵ MAUTHNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2531 (1908).

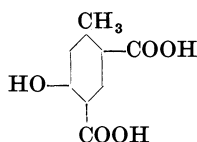
⁶ BORSCHÉ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 1348 (1917).

⁷ GUYOT, ESTÉVA: Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 565 (1909).

⁸ SIMONSEN: Journ. chem. Soc. London **117**, 565 (1920).

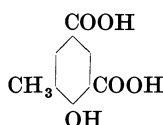
⁹ CREETH, THORPE: Journ. chem. Soc. London **93**, 1512 (1908).

¹⁰ SIMONIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1591 (1912).

23. α -Coccinsäure

m-Kresotinsäure, KOH, CCl_4 , wenig Cu-Pulver kochen. A: fast quant.¹
Monoaethylaether: Methenyl-bis-acetessigester + alk. Na-Aethylat Wb.²

24. 4-Oxyvitinsäure



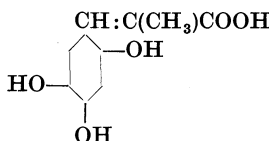
1. o-Kresol-K, CO_2 u. Druck 220° .³
 2. o-Kresotinsäure, CCl_4 , 7 Mol 40proz. NaOH, 0,2 g Cu-Pulver 4 Stn. kochen.
 A: fast quant.¹

25. 2-Oxyphenylbernsteinsäure $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.

Nitril: 50 g Cumarin, 1500 ccm A, 30 g KCN, 150 g Wasser 6 Stn. kochen.⁴

26. β -Phenyläpfelsäure $\text{HOOCCHOHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

β -Aethylester- α -nitril: Phenylformylessigester, Ä, kl. Üb. feuchtes KCN + HCl (1,15)⁵ oder mit wasserfreier HCN.⁶

27. 2.4.5-Trioxy- α -methylzimtsäure

Trimethylaethersäure: 2 g Asarylaldehyd, 3 g Propionsäureanhydrid, 1 g Na-Propionat Rohr 7 Stn. 150° . A: 60%.⁷
 Analog das Derivat der 3.4.5-Trioxy- α -methylzimtsäure.⁸

28. 4-Oxybenzylmalonsäure $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$.

4-Methylaetheramidnitril: Anisaldehyd, Cyanessigester, NH_3 .⁹

28a. p-Oxycinnamylidenmalonsäure $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CHCH}:\text{C}(\text{COOH})_2$.

Methylaetherester: 1,36 g Aethylidenmalonester, 1,86 g Anisaldehyd, 4 Tr. H_2SO_4 1 St. Wb. A: 55%.¹⁰

30. 4-Oxybenzalbernsteinsäure $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{C}(\text{COOH})\text{OH}_2\text{COOH}$.

Methylaetherdiamid: Aethylencyanid, Anisaldehyd, A + allm. heißes alk. Na-Aethylat. Stehen.¹¹

¹ Siehe Note 5 auf S. 1253.

² CLAISEN: Liebigs Ann. **297**, 40 (1897).

³ D. R. P. 65316 (1892).

⁴ BREDT, KALLEN: Liebigs Ann. **293**, 366 (1896).

⁵ ALEXANDER: Liebigs Ann. **258**, 80 (1890).

⁶ BÖRNER: Diss. Würzburg 1 (1899).

⁷ GATTERMANN, EGGERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 290 (1899).

⁸ Siehe Note 5 auf S. 1254.

⁹ GUARESCHI: Accad. Torino **37**, 15/16 (1902).

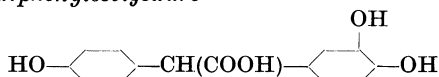
¹⁰ HIGGINBOTTOM, LAPWORTH: Journ. chem. Soc. London **121**, 2828 (1922).

¹¹ BECHERT: Journ. prakt. Chem. (2), **50**, 8 (1894).

31. *Isopropylidensalicylidenbernsteinsäure* $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH} : \text{C}(\text{COOH})\text{C}(\text{COOH}) : \text{C}(\text{CH}_3)_2$.

Methylaethersäure: 15 g 2-Methoxybenzaldehyd, 25 g γ - γ -Dimethylitaconsäureester, + 5 g Na, 85 g A E.K., dann 1 St. Wb. A: 60%.¹

32. *3.4.4'-Trioxydiphenyllessigsäure*



Trimethylaethernitril: 8,3 g 4-Methoxymandelsäurenitril, 14 g Veratrol, 30 ccm 73proz. H_2SO_4 60—70° 10 Min. schütteln. A: 88%.²

33. *Benzilsäurecarbonsäure-2* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}(\text{COOH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$.
Benzilcarbonsäure-2 oder 3-Oxybenzoylphthalid + 25proz. KOH Wb.³

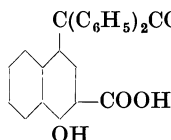
34. *Diphenylcarbinoldicarbonsäure-2.2'* $\text{HOCH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$.
10 g Benzildicarbonsäure-2.2', 100 g 50proz. KOH 5 Min. 125—130°. A: 96%.⁴

35. *4.4'.4''-Trioxytritan- α -carbonsäure* $(\text{HOC}_6\text{H}_4)_3\text{CCOOH}$.
Nitril: alkal. Auraminlösung, KCN.⁵

36. β -*Oxy- α - γ -bis-(2-carboxyphenyl)- β -o-tolylpropan* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$.

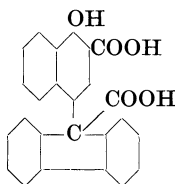
Aethylester: 2-Brommethylbenzoesäureester, Ä + akt. Mg.⁶

37. *Diphenyl(4-oxy-3-carboxynaphthyl-1-)essigsäure*



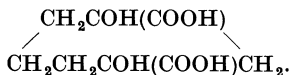
12,1 g Benzilsäure, 10 g 1-Oxynaphthoesäure-2, 500 ccm Bzl kochen, + allm. 6,3 ccm SnCl_4 . $\frac{1}{2}$ St. kochen. A: 93%.⁷

38. *(4-Oxy-3-carboxynaphthyl-1-)diphenylenessigsäure*



3 g Diphenylenglykolsäure, 2,5 g 1-Oxynaphthoesäure-2, 100 ccm Bzl kochen, + 1,5 ccm SnCl_4 , 10 ccm Bzl $\frac{1}{2}$ St. kochen. A: fast quant.⁷

40. *1.3-Dioxyhexahydroisophthalsäure*



¹ STOBBE, LENZNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 766 (1906).

² BISTRZYCKI, PAULUS, PERRIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2609 (1911).

³ GRAEBE, JUILLARD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 1345 (1890).

⁴ GRAEBE, JUILLARD: Liebigs Ann. **242**, 238 (1887).

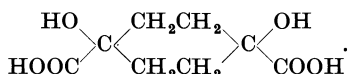
⁵ CARO, GRAEBE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 1116 (1878).

⁶ SALKIND, SCHMIDT: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 683 (1914).

⁷ ZALESKA, MAZURKIEWICZ, BISTRZYCKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1432 (1912).

Dinitril: 20 g Dihydroresorcin, 25 g KCN 0° + 30 ccm HCl (1,19) zutropfen. 12 Stn. stehen.¹

41. 1.4-Dioxyhexahydroterephthalsäure

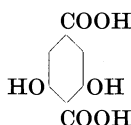


Dinitril: 1 g Cyclohexandion-1.4, 1,5 g KCN, 3 ccm konz. HCl 2 T stehen.²

42. 2.3.4.6-Tetraoxybenzoesäure (HO)₄C₆HCOOH.

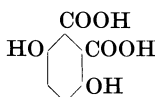
1.2.3.5-Tetraoxybenzol, KHCO₃, Wasser kochen, CO₂ einl.³

43. Resorcindicarbonsäure-2.5



5 g 3.5-Dioxybenzoesäure + 20 g (NH₄)₂CO₃, 25 ccm Wasser 12 Stn. 135°⁴ oder + 10 g KHCO₃ Rohr 6 Stn. 260°.⁵

44. Hydrochinondicarbonsäure-2.3

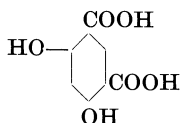


1-Methylester-2-nitril: 4 g Chinoncarbonsäuremethylester, 60 g 96proz. A + 30 ccm n-alk. H₂SO₄ + 2 g 86proz. KCN, 2 ccm Wasser 0° + allm. 6 ccm alk. H₂SO₄ mehrere Stunden stehen. A: über 81%.⁶

Dinitril: 1. 20 g Chinon, 600 ccm A + 25 ccm H₂SO₄, A kühlen, + konz. KCN bis alkalisch. A: über 70%.^{7, 8}

2. 5 g Chlorchinon, A, + 6 ccm H₂SO₄, A + 17 g KCN 20°. A: gut.⁹

45. Resorcindicarbonsäure-4.6



1. 10 g Resorcin, 20 g KHCO₃ Rohr 2 Stn. 180°. A: 7 g. Oder in Glycerin, CO₂-Strom 18 Stn. 210°.¹⁰

2. 1 g 2,4-(oder 2,6-)Dioxybenzoesäure, 4 g (NH₄)₂CO₃, 5 g Wasser Rohr 20 Stn. 130°. A: gut.¹¹ Oder β-Resorcylsäure, NaHCO₃, Wasser Rohr mehrere Stunden 160°.¹²

¹ MERLING: Liebigs Ann. **278**, 49 (1893).

² ZELINSKY, SCHLESINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 2890 (1907).

³ NIERENSTEIN: Journ. chem. Soc. London **111**, 5 (1917).

⁴ SENHOFER, BRUNNER: Akad. Wien **80 II**, 519 (1879).

⁵ HEMMELMAYR, MEYER: Monatsh. Chem. **38**, 84 (1917).

⁶ BRUNNER: Monatsh. Chem. **34**, 920 (1913).

⁷ THIELE, MEISENHEIMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 675 (1900).

⁸ HELFERICH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 156 (1921).

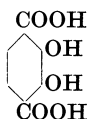
⁹ THIELE, GÜNTHER: Liebigs Ann. **349**, 48 (1906).

¹⁰ HEMMELMAYR: Monatsh. Chem. **38**, 82 (1917).

¹¹ WAITZ: Monatsh. Chem. **32**, 430 (1911).

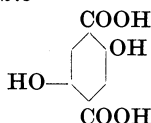
¹² ERRERA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2797 (1899).

46. Brenzcatechindicarbonsäure-3.6



1. Brenzcatechin-Na₂ + CO₂ unter hohem Druck, dann 8 Stn. 210°. A: quant.¹
2. 10 g Brenzcatechin, 20 g KHCO₃ Rohr 4 Stn. 200°. A: 8 g.
3. Brenzcatechincarbonsäure 3-K, KHCO₃, Glycerin, CO₂-Strom 6 Stn. 210°.²

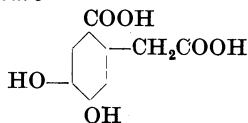
47. Hydrochinondicarbonsäure-2.5



1. 10 g Hydrochinon, 20 g KHCO₃ Rohr 5 Stn. 260—270°. A: fast quant.³ Oder + 6 g K₂CO₃, 30 g KHCO₃, 20 g Glycerin, 1 g Na₂SO₃ 16 Stn. 210°. A: 3 g.⁴
2. Hydrochinon-K₂ + CO₂ unter Druck.¹

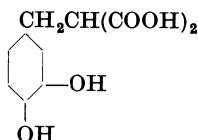
Diaethylester: 5 g Dibromacetessigester, 25 g Ä + Na, Ä 24 Stn. stehen. A: gering.⁵

48. 4.5-Dioxyhomophthalsäure



- 4.6-Dimethylaethersäure: 1. 3 g 5.6-Dimethoxy-2-oximinohydrindon-1, 20 cem Ä + allm. 10 g PCl₅. 1/2 St. stehen.⁶
2. 5.6-Dimethoxy-1.2-dioxohydrinden, H₂O₂, verd. KOH Wb. bis Entfärbung.⁷

49. 3.4-Dioxybenzylmalonsäure



Dimethylaetheramidnitril: 10 g Veratrumaldehyd, 13,6 g Cyanessigester + 16 cem 23proz. NH₃ stehen.⁸

50. $\alpha.\alpha'$ -Dioxy- α -methyl- α' -phenylglutarsäure C₆H₅COH(COOH)CH₂COH · (CH₃)COOH.

Dinitril: Benzoylacetone, 4 Mol KCN, A + allm. HCl (1,19).⁹

51. 2.3-Dioxybenzylmalonsäure (HO)₂C₆H₃CH : C(COOH)₂.

Dimethylaethernitrilester: 10 g 2,3-Dimethoxybenzaldehyd, 6,2 g Cyanessigester, 10 Tr. Piperidin Wb.¹⁰

¹ SCHMITT, HÄBLE: Journ. prakt. Chem. (2), 44, 2 (1891).

² PRAXMARER: Monatsh. Chem. 27, 1207 (1906).

³ Siehe Note 10 auf S. 1257. ⁴ BRUNNER: Liebigs Ann. 351, 321 (1907).

⁵ WEDEL: Liebigs Ann. 219, 74 (1883). — MEWES: Liebigs Ann. 245, 75 (1888).

⁶ PERKIN, ROBINSON: Journ. chem. Soc. London 91, 1082 (1907).

⁷ PERKIN, ROBERTS, ROBINSON: Journ. chem. Soc. London 105, 2407 (1914).

⁸ PICCININI: Accad. Torino 39, 19. VI. 1904.

⁹ CARLSON: Ber. Dtsch. chem. Ges. 25, 2728 (1892).

¹⁰ PERKIN, ROBINSON: Journ. chem. Soc. London 105, 2380 (1914).

52. 2,4-Dioxybenzalmalonsäure $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH} : \text{C}(\text{COOH})_2$.

Dinitril: Resorecyaldehyd, Malonitril, A + wenig Na_2CO_3 -Lösung kochen.¹

Dimethylaethernitrilester: 3 g Dimethoxybenzaldehyd, 2 g Cyanessigester, 3 ccm A, 3 Tr. Piperidin Wb. A: quant.²

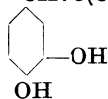
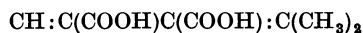
Analog das Derivat der 3,4-Dioxybenzalmalonsäure. A: quant.²

53. 2,5-Dioxybenzalmalonsäure $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH} : \text{C}(\text{COOH})_2$.

Dimethylaethersäure: 4 g 2,5-Dimethoxybenzaldehyd, 3 g Malonsäure, 1,5 g Eg 6 St. Wb.³

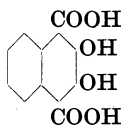
54. 3,4-Dioxybenzalbernsteinsäure $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH} : \text{C}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.

Dimethylaethersäure: 25 g Veratrumaldehyd, 13 g Bernsteinsäureester, Ä, 10,4 g Na-Aethylat E.K., dann 8 T stehen.⁴

55. α,α -Dimethyl- δ -(3,4-dioxyphenyl)fulgensäure

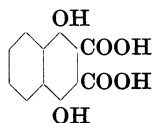
Dimethylaethersäure: 20 g Veratrumaldehyd, 26 g Teraconsäureester + 5,4 g Na, 80 g A 1 T E.K., 4 T stehen, kochen.⁵

56. 2,3-Dioxyphthalindicarbonsäure-1,4



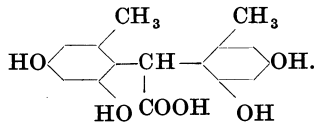
Dinitril: o-Xylylendinitril, Oxalester, Bzl, Ä, Na-Aethylat. A: fast quant.⁶

57. 1,4-Dioxyphthalindicarbonsäure-2,3



Diaethylester: 66,6 g Phthalsäureester, wenig A, Na-Aethylat $1\frac{1}{2}$ Stn. Wb., + Bernsteinsäureester Wb. A: 5 g.⁷

58. 4,6,4',6'-Tetraoxy-2,2'-dimethyldiphenyllessigsäure



2 g Chloralhydrat, 3 g Orcin, 2 g KHSO_4 , 12 g Wasser 16 Stn. 100° im CO_2 -Strom.⁸

¹ WALTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 1320 (1902).

² KAUFFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1433 (1919).

³ KAUFFMANN, BURR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 2355 (1907).

⁴ STOBBE, LEUNER: Liebigs Ann. **380**, 77 (1911).

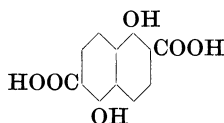
⁵ STOBBE, LENZNER: Liebigs Ann. **380**, 30 (1911).

⁶ WISLICENUS, PENNDORF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 1838 (1910).

⁷ SCHWERIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 112 (1894).

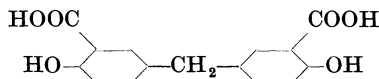
⁸ HEWITT, DIXON: Journ. chem. Soc. London **73**, 399 (1898).

59. 1,5-Dioxynaphthalindicarbonsäure-2,6



5 g 1,5-Dioxynaphthalin, 10 g KHCO_3 Rohr 7 Stn. 220—230°, am besten + Trichlorbenzol, rühren.¹

60. 5,5'-Methylen-disalicylsäure



32 g Salicylsäure, 10 g 40proz. Formalin, 180 g 50proz. H_2SO_4 10 Stn. kochen.²

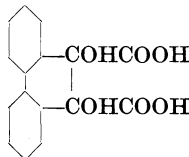
61. 6,6'-Dioxyditandicarbonsäure-3,3'

$\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOOH})_2$.
100 g 4-Oxybenzoesäure, 500 g verd. HCl, 75 g 40proz. Formalin 10 Stn. Wb. A: 115 g.³

61a. Diphenylweinsäure $\text{HOCCOH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

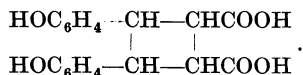
Diaethylester: 15 g Benzoylameisensäureester, 33 g amalg. Zn, 82 g A 20°, 5 Stn. HCl einl. 20 Stn. stehen. A: 2,5 g.⁴

62. Diphenylenweinsäure



Dinitril: Phenanthrenchinon, groß. Üb. 30proz. HCN 5 T 20°.⁵

63. Dicumarsäure

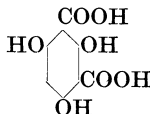


o-Cumarsäure 14 T belichten.⁶

64. Methylendi- β -oxynaphthoesäure $\text{CH}_2(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{OHCOOH})_2$.

200 g 3-Oxynaphthoesäure-2, 2 kg Eg Wb. rühren + 120 g Formalin, 200 g Eg, 19 g H_2SO_4 66 Bé $\frac{1}{2}$ St. Wb. rühren. A: 90,1%.⁷

65. Phloroglucindicarbonsäure



¹ HEMMELMAYR: Monatsh. Chem. **38**, 84 (1917). — D. R. P. 296035 (1916); 296501 (1917).

² CLEMMENSEN, HEITMAN: Journ. Amer. chem. Soc. **33**, 737 (1911).

³ EPSTEIN: Journ. prakt. Chem. (2), **81**, 89 (1910).

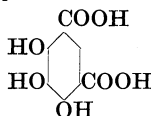
⁴ STEINKOPF, WOLFRAM: Liebigs Ann. **430**, 134 (1923).

⁵ JAPP, KNOX: Journ. chem. Soc. London **87**, 686 (1905).

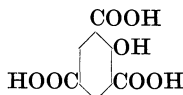
⁶ STRÖM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1384 (1904).

⁷ STROHBACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 4162 (1901).

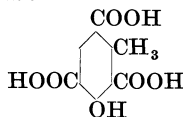
Diaethylester: 1. 100 g Malonester, 100 ccm A + 7,5 g Na; A abdest., Rückstand 12 Stn. 135—140°. A: 28%.¹ Oder 15 Stn. Rohr 108°. A: gut.²
2. Malonester, Zn(CH₃)₂ stehen, dann mehrere Stunden Rohr 100°.³

66. *Pyrogalloldicarbonbonsäure-4.6*

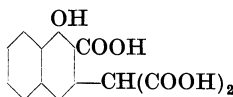
1. 10 g Gallussäure, 20 g Glycerin, 40 g KHCO₃ 5 Stn. 170°, CO₂ überleiten. A: 7 g.⁴
2. Pyrogallol, 2 T. KHCO₃ Rohr 4 Stn. 200°. A: fast quant.⁵

67. *Oxytrimesinsäure*

650 g Na-Phenolat im CO₂-Strom 180°, das entstandene Dinatriumsalicylat 90 Stn. 360°. A: 200 g.⁶
Triaethylester: 50 g Acetondicarbonsäureester, 37 g Orthoameisensäureester, 51 g Acetanhydrid 1 St. kochen.⁷

68. *4-Oxy-2-methyltrimesinsäure*

Triaethylester: Acetondicarbonsäureester, 0,4 g Na + allm. 1,2 g α -(Aethoxymethylen)acetessigester, A, Wb. 2 Stn. stehen. A: 72%.⁸

69. *1-Oxynaphthalincarbonbonsäure-2-malonsäure-3*

Triaethylester: 5 g Phenylchloracetylen, 2 Mol Malonester, alk. Na-Aethylat 2 Stn. 100°, dann Vakuum 230°. A: 5,3 g.⁹

70. *4'-(α -Oxyisopropyl)diphenyltricarbonsäure-2.3.2'* (CH₃)₂COHC₆H₃(COOH)·C₆H₃(COOH)₂.

10 g Retenchinon, 25 ccm Wasser, 50 ccm Pyridin Wb. + in $\frac{1}{2}$ St. 60 g KMnO₄, schütteln, + Wasser auf 100 ccm, 1 St. Wb. schütteln. A: 2,2 g.¹⁰

¹ LEUCHS, SIMION: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1878 (1911).

² MOORE: Journ. chem. Soc. London **85**, 168 (1904).

³ LANG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 2938 (1886).

⁴ FEIST, SANDSTEDT: Arch. Pharmaz. **256**, 29 (1918).

⁵ HEMMELMAYR: Monatsh. Chem. **38**, 83 (1917).

⁶ OST: Journ. prakt. Chem. (2), **15**, 302 (1877).

⁷ ERRERA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 1684 (1898).

⁸ ERRERA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2781 (1899).

⁹ NEF: Liebigs Ann. **308**, 321 (1899).

¹⁰ BUCHER: Journ. Amer. chem. Soc. **32**, 377 (1910).

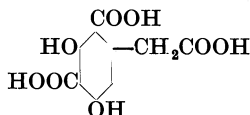
71. (3.4.5-Trioxyphenyl)tartronsäure $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COH}(\text{COOH})_2$.

3.5-Dimethylätherdiäthylester: 50 g Pyrogallol-1.3-dimethyläther, 25 ccm Eg, 62,5 g Mesoxalsäureester, 125 g ZnCl_2 , 2 g Harnstoff $\frac{1}{2}$ St. schütteln, 14 T stehen. A: 54,5 g.¹

72. Dioxytrimesinsäure $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}(\text{COOH})_3$.

Triäthylester: 19,4 g Acetondicarbonsäureester + 2,2 g Na, 25 g A + 20,7 g Äthoxymethylenmalonester $\frac{1}{2}$ St. stehen, + gleiche Menge alk. Na-Äthylat mehrere Stunden stehen. A: 10 g.²

73. Orcinricarbonsäure

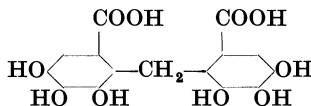


Trimethylester: 65 g Acetondicarbonsäuredimethylester 2 Stn. 170—180°, bei 50 mm im Luftstrom weiter erhitzen bis alles abdest. A: 60%.³

74. Hydrochinontetracarbonsäure $(\text{HO})_2\text{C}_6(\text{COOH})_4$.

Tetraäthylester: 123 g Na_2 -Acetondicarbonsäureester + 127 g Jod, Ä.⁴

75. 2.2'-Methylendigallussäure



100 g Gallussäure, 40 g 40proz. Formalin, 1500 g HCl (1 konz.: 4) 1 St. Wb. A: 40%.⁵

Zweiter Abschnitt.

Oxosäuren.

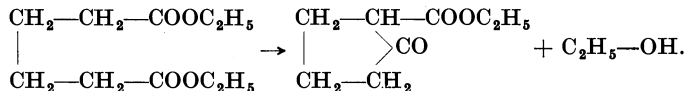
I. Alicyclische Monooxosäuren.

A. Die CO-Gruppe steht im Ring.

Reaktion von BOUVEAULT, DIECKMANN.⁶

Cyclische Acetessigesterkondensation aus Dicarbonsäureestern mit Na oder NaNH_2 durch Kochen in Benzol oder Toluol, oder Erhitzen auf 120—140° unter Zusatz von etwas Alkohol.⁷

Cyclopentanon-2-carbonsäure-1, Äthylester: Adipinsäureester, Na (1).



Cyclohexanon-2-carbonsäure-1, Äthylester: Pimelinsäureester, Na (3).

¹ MAUTHNER: Liebigs Ann. **395**, 274 (1913).

² Siehe Note 8 auf S. 1261.

³ DOOTSON: Journ. chem. Soc. London **77**, 1199 (1900).

⁴ PECHMANN, WOLMAN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 2570 (1897).

⁵ MÖHLAU, KAHL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 261 (1898).

⁶ BOUVEAULT: Bull. Soc. chim. France (3), **21**, 1020 (1899). — DIECKMANN: Liebigs Ann. **317**, 27 (1901).

⁷ Der Zusatz von kleinen Mengen Alkohol ist zum Gelingen dieser Reaktionen unbedingt erforderlich.

1-Methylcyclopentanon-3-carbonsäure-1: 2-Methylbutantricarbonsäure-1.2.4-triäthylester, Na. Mit HCl verseifen (4).

3-Methylcyclopentanon-2-carbonsäure-1, Methyl(Aethyl)ester: α -Methyladipinsäureester, Na oder NaNH_2 (5).

3-Methylcyclopentanon-5-carbonsäure-1, Aethylester: β -Methyladipinsäureester, Na, NH_2 (6).

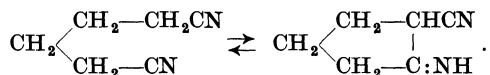
Cycloheptanon-2-carbonsäure, Aethylester: Korksäureester, Na (9).

4-Methylcyclohexanon-2-carbonsäure-1, Aethylester: β -Methylpimelinsäureester, Na (12).

3-Methoethylcyclopentanon-2-carbonsäure-1, Aethylester: α -Isopropyladipinsäureester, Na oder NaNH_2 (20).

α -Aethylcyclopentanon- α -carbonsäure, Aethylester: Adipinsäureester, Na, $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ (12a).

Die Synthese vielgliedriger Ringketone gelingt nicht recht nach dem BOUVEAULT, DIECKMANNschen Verfahren. Leichter ist die Kondensation mit Nitrilen ausführbar: So läßt sich Adipinsäurenitril mit Na-Aethylat in *Cyancyclopentanimid* überführen.¹ Die Reaktion ist aber reversibel:

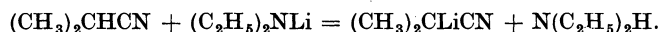


Dagegen gibt die

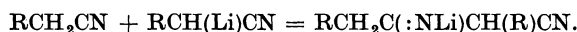
Methode von ZIEGLER²

ausgezeichnete Resultate.³

Dialkyl lithiumamide reagieren mit zweifach substituierten Nitrilen glatt unter Bildung von Li-Nitrilen:



Es entstehen nun sehr rasch die Li-Verbindungen der dimeren Nitrile:



Die Monolithiumverbindung des Dinitrils wird unter innerer Kondensation spontan cyclisiert. Am besten arbeitet man mit Phenyläthyllithiumamid.

Wesentlich ist Arbeiten in sehr verdünnten Lösungen.⁴

Cycloheptanoncarbonsäure, Nitril: Phenyläthyllithiumamid, Korksäurenitril. Mit HCl schütteln (9, 22).

Cyclooctanoncarbonsäurenitril: analog (22).

Cyclopentadecanoncarbonsäurenitril: analog (22).

Cycloheptadecanoncarbonsäurenitril: analog (22).

Methode von PERKIN.⁵

Einwirkung von Na oder NaNH_2 und CO_2 auf Cycloketone. Lösungsmittel Aether, Benzol oder Petroläther.

3-Methylcyclohexanon-2-carbonsäure-1: 1-Methylcyclohexanon-2, NaNH_2 , CO_2 (10).

¹ THORPE: Journ. chem. Soc. London 95, 1905 (1909).

² ZIEGLER, EBERLE, OHLINGER: Liebigs Ann. 504, 94, 416 (1933).

³ Bei der Cyclisierung von Ringen mit C_5 — C_9 sind die Ausbeuten fast 100%. Für C_9 1%, C_{10} Bruchteile von 1%, C_{11} 0,5% (ähnlich wie nach RUZICKA), C_{12} 8,8%, C_{13} 16%, C_{14} 66%, C_{15} 66%, C_{16} 85%, C_{17} 77%, C_{18} 91%, C_{19} 80%, C_{20} 88% Ketimid. ZIEGLER, AUERNHAMMER: Liebigs Ann. 513, 43 (1934).

⁴ Näheres siehe in der Originalabhandlung.

⁵ GARDNER, PERKIN, WATSON: Journ. chem. Soc. London 97, 1769 (1910). — LUFF, PERKIN: Journ. chem. Soc. London 97, 2150 (1910). — CHOU, PERKIN: Journ. chem. Soc. London 99, 531 (1911).

3-Methylcyclohexanon-6-carbonsäure-1: 1-Methylcyclohexanon-4, NaNH_2 , CO_2 (11).

4-Methylcyclohexanon-2-carbonsäure-1: 1-Methylcyclohexanon-3, NaNH_2 , CO_2 (12).

Camphocarbonsäure: Campher, Na ,¹ CO_2 (30).

Durch Alkylierung.

1-Methylcyclohexanon-2-carbonsäure-1, Aethylester: Cyclohexanon-2-carbonsäure-1-ester, Na -Aethylat, CH_3J (8).

1,3-Dimethylcyclopentanon-5-carbonsäure-1, Aethylester: 3-Methylcyclopentanon-5-carbonsäureester, Na , CH_3J (15).

1-Methoethylcyclopentanon-2-carbonsäure-1, Methylester: Cyclopentanon-2-carbonsäure-1-methylester, Na-K , Isopropyljodid (19).

Mit Zinkmethyl.

1,2,2-Trimethylcyclopentan-1-acetyl-3-carbonsäure, Methylester: Camphersäure- α -methylester- β -chlorid, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ (32).

Methode von GRIGNARD.

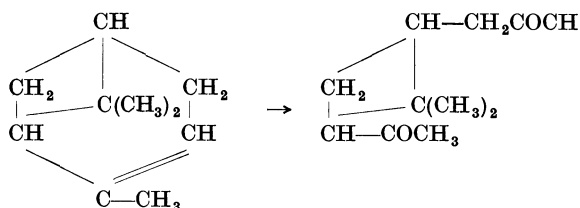
Camphocarbonsäure: Campher MgBr , Ä , CO_2 (30).

Durch Ringsprengung.

1,1-Pentamethylcyclopentanon-4-carbonsäure-2-cyclohexanspiran-1,1': Pentamethylenbicyclo[-0.1.2-]pentanon-3-carbonsäure-1, Na -Amalgam (29).

1,1-Dimethylcyclopentanon-4-carbonsäure-2: 5,5-Dimethylbicyclo[-0.1.2-]pentanon-3-carbonsäure-1, Na -Amalgam (13).

Pinonsäure: Pinan oder α -Pinen,² KMnO_4 (25).



α -Thujaketonsäure: Thujon oder Tanaceton, KMnO_4 (26).³

Weitere Synthesen.

1,1-Dimethylcyclopentanon-5-carbonsäure-2: α,α -dimethyl- β -carboxyadipinsaures Na_3 , Acetanhydrid (14).

1,3-Dimethylcyclohexanon-5-carbonsäure-1, Nitril: 1,3-Dimethylcyclohexen-3-on-5- NaHSO_3 , KCN oder mit HCl , KCN (18).

4-Aethylcyclohexen-3-on-2-carbonsäure-1, Aethylester: α -Acetyl- γ -propionylbuttersäureester, HCl (27).

Isophoroncarbolsäure: Aethylester, α -Isopropylidenacetessigester, Na -Acetessigester (28).

¹ Besser als mit NaNH_2 in Benzol.

² TIEMANN, SEMMLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 1345 (1895). — TIEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 29, 3006 (1896). — BAEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 29, 13, 326, 1912, 2775 (1896).

³ Auch durch Luftoxydation des Thujons.

Camphocarbonsäure: Nitril, Na-Campher, Dicyan (30).
 $\Delta^{1,9}$ -*Octalon-2-carbonsäure-10*, *Aethylester*: 4-Diaethylaminobutanon-2-jod-methylat, Cyclohexanon-2-carbonsäureester, Na-Aethylat.¹

B. Mit extracyclischer CO-Gruppe.

Reaktion von PERKIN.

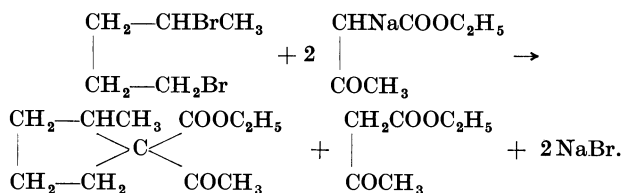
Bei der Einwirkung von Alkylenbromiden auf 2 Mol Na-Acetessigester entstehen Acetylcycloparaffincarbonsäureester.

α,α -*Aethylenacetessigester*: Na-Acetessigester, Aethylenbromid (2).

α,α -*Propylenacetessigester*: Na-Acetessigester, Propylenbromid (7).

1-Acetylcyclohexancarbonsäure-1, *Aethylester*: Na-Acetessigester, 1,5-Dibrom-pentan (17).

2-Methyl-1-acetylcyclopentancarbonsäure-1, *Aethylester*: 2 Mol Na-Acetessig-ester, 1,4-Dibrompentan (21).



α -*Cyclohexylacetessigester*: entsteht ähnlich aus Na-Acetessigester und Jodcyclohexan (23).

Weitere Synthesen.

Hexahydrobenzoylessigsäure, *Methylester*: Hexahydrobenzoylessigsäuremethylester, Essigsäuremethylester, Na (16).

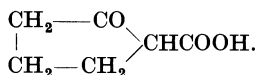
Cyclopentadien-2,4-oxalylsäure-1, *Aethylester*: Cyclopentadien, Oxalester, Na-Aethylat (31).

Aldehydsäuren.

β -*Campheraldehydsäure*: Campherchinon, Kalischmelze (24).

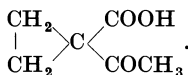
Beschreibung der Synthesen.

1. *Cyclopentanon-2-carbonsäure-1*



Aethylester: 20 g Adipinsäureester, einige Tropfen A, Toluol, 4,6 g Na 120—140°. A: 80%.²

2. α,α -*Aethylenacetessigsäure*



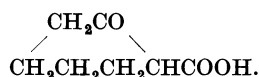
Aethylester: 5 g Na, 60 g A + 26 g Acetessigester, + 20 g Aethylenbromid Rohr 8 Stn. 100°. A: mäßig.³

¹ DU FEU, MCQUILLIN, ROBINSON: Journ. chem. Soc. London 1937, 53.

² BOUVEAULT: Bull. Soc. chim. France (3), 21, 1020 (1899). — DIECKMANN: Liebigs Ann. 317, 51 (1901).

³ PERKIN: Journ. chem. Soc. London 47, 829 (1885).

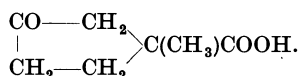
3. Cyclohexanon-2-carbonsäure-1



19,6 g Cyclohexanon, 80 ccm Ä, 7,8 g NaNH₂ kochen, dann 8 Stn. 35° CO₂ einl., schütteln.¹

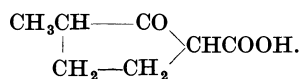
Aethylester: Pimelinsäureester, 2 Atome Na, etwas A 1/2 St. 120—140°. A: 60%.²

4. 1-Methylcyclopentanon-3-carbonsäure-1



60 g 2-Methylbutantricarbonsäure-1.2.4-triaethylester, 200 ccm Bzl, 5,5 g Na-Pulver 1 St. Wb. Kochen mit HCl. A: über 24 g.³

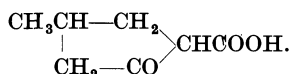
5. 3-Methylcyclopentanon-2-carbonsäure-1



Methylester: α-Methyladipinsäuredimethylester + Toluol, Na oder + Bzl, NaNH₂ kochen.⁴

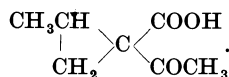
Aethylester: 28 g α-Methyladipinsäureester, etwas A, 2 Atome Na 1/2 St. 120 bis 140°. A: 70%.⁵

6. 3-Methylcyclopentanon-5-carbonsäure-1



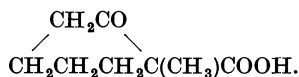
Aethylester: β-Methyladipinsäureester, wenig A, NaNH₂, Toluol 1/2 St. kochen. A: 74%.⁶

7. α.α-Propylenacetessigsäure



Aethylester: 360 g Acetessigester + 60 g Na, 1500 ccm A, kühlen, + 528 g Propylenbromid Rohr 6 Stn. 100°.⁷

8. 1-Methylcyclohexanon-2-carbonsäure-1



Aethylester: Cyclohexanon-2-carbonsäure-1-ester, Na-Aethylat, üb. CH₃J 8 Stn. Wb. A: 60%.⁸

¹ GARDNER, PERKIN, WATSON: Journ. chem. Soc. London **97**, 1760 (1910).

² DIECKMANN: Liebigs Ann. **317**, 47 (1901).

³ RUZICKA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 1368 (1917).

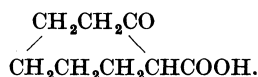
⁴ BOUVEAULT, LOCQUIN: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 436 (1908).

⁵ DIECKMANN: Liebigs Ann. **317**, 73 (1901).

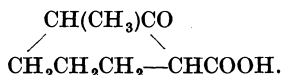
⁶ HALLER, CORNUBERT: Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 1618 (1914).

⁷ LIPP, SCHELLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 1962 (1909).

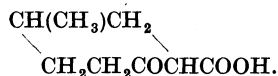
⁸ KÖTZ, MICHELS: Liebigs Ann. **350**, 212 (1906).

9. *Cycloheptanon-2-carbonsäure*

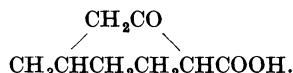
Aethylester: 10 g Korksäureester, etwas A, 2 Atome Na 4 Stn. 120—140°. A: 1 g.¹
Nitril: Korksäurenitril, Li-Aethylanilin. A: 90%.²

10. *3-Methylcyclohexanon-2-carbonsäure-1*

1-Methylcyclohexanon-2, Petrolaether, NaNH₂ kochen, CO₂ bei 20° einl.³

11. *3-Methylcyclohexanon-6-carbonsäure-1*

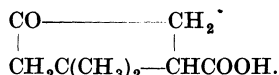
100 g 1-Methylcyclohexanon-4, Petrolaether (oder Ä) + 4mal 10 g NaNH₂ rühren, 1 St. Wb., CO₂ einl., rühren. A: 50 g.^{3, 4}

12. *4-Methylcyclohexanon-2-carbonsäure-1*

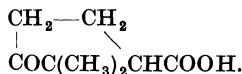
100 g 1-Methylcyclohexanon-3, 250 ccm Petrolaether (50—60°) rühren, kochen + in 20 Min. 40 g NaNH₂, + CO₂ 3½ Stn. kochen. A: 90 g.^{3, 5}
Aethylester: β-Methylpimelinsäureester, Na.⁶

12a. *α-Aethylcyclopentanon-α-carbonsäure.*

0,5 Atome Na-Staub, 100 g Toluol, 0,5 Mol Adipinsäure 6 Stn. kochen, im Vakuum abdest., + 250 ccm Toluol stehen, + 92 g C₂H₅J 6 Stn. kochen.⁷

13. *1.1-Dimethylcyclopentanon-4-carbonsäure-2*

2 g 5.5-Dimethylbicyclo[-0.1.2-]pentanon-3-carbonsäure-1, 100 ccm verd. Na₂CO + 100 g 3proz. Na-Amalg. im CO₂-Strom 15 Stn. Wb., oder + Zn, Eg. A: quant.

14. *1.1-Dimethylcyclopentanon-5-carbonsäure-2*

α,α-Dimethyl-β-carboxyadipinsäures Na₃ (aus 109 g Säure), 150 g Acetanhydrid 6 Stn. 135—140° + 50 g Acetanhydrid noch 3 Stn. 135—140°. A: 35 g.⁸

¹ DIECKMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 2483 (1922).

² ZIEGLER, EBERLE, OHLINGER: Liebigs Ann. 504, 94 (1933).

³ Siehe Note 1 auf S. 1266.

⁴ LUFF, PERKIN: Journ. chem. Soc. London 97, 2150 (1910).

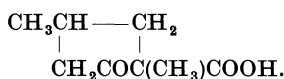
⁵ CHOU, PERKIN: Journ. chem. Soc. London 99, 531 (1911).

⁶ EINHORN, KLAGES: Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 3793 (1901).

⁷ CHIURDOGLU: Bull. Acad. Roy. Belg. (5), 17, 1404 (1932).

⁸ PERKIN, THORPE: Journ. chem. Soc. London 85, 138 (1904). — TOIVONEN: Liebigs Ann. 419, 213 (1919).

15. 1.3-Dimethylcyclopentanon-5-carbonsäure-1



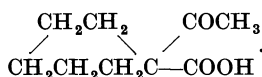
Aethylester: 30 g 3-Methylcyclopentanon-5-carbonsäureester, Ä, Na + CH₃J Wb. A: 23 g.¹

16. Hexahydrobenzoylessigsäure



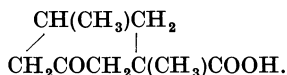
Methylester: 1/2 Mol Hexahydrobenzoesäuremethylester, 55 g Essigsäuremethylester + etwas über 1/2 Atom Na Wb. 2 T schütteln. A: 23%.²

17. 1-Acetylcyclohexancarbonsäure-1



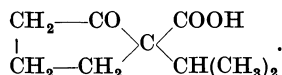
Aethylester: 1.5-Dibrompentan, 2 Mol Na-Acetessigester, A Wb.³

18. 1.3-Dimethylcyclohexanon-5-carbonsäure-1



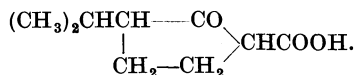
Nitril: 10 g 1.3-Dimethylcyclohexen-3-on-5-NaHSO₃ + 10 g konz. KCN 1/2 St. Wb. A: 79%. Oder + 15 ccm HCl 1,19, 15 g KCN, etwas Wasser 0°. 5 T stehen. A: 14 g.⁴

19. 1-Methoethylcyclopentanon-2-carbonsäure-1



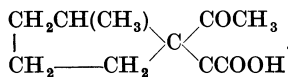
Methylester: 1,11 g K, 0,9 g Na unter 20 g Xylol schmelzen, zerstäuben, 10,5 g Cyclopentanon-2-carbonsäure-1-methylester in 1/2 St. zutropfen, 25 g Isopropyljodid bei 100° zugeben, 35 Stn. 130—140°. A: 55%.⁵

20. 3-Methoethylcyclopentanon-2-carbonsäure-1



Aethylester: 20 g α-Isopropyladipinsäureester, NaNH₂ oder 4 g Na 80°. A: 9 g.⁶

21. 2-Methyl-1-acetylcyclopentancarbonsäure-1



Aethylester: 10 g Na, 100 g A + 50 g Acetessigester + 46 g 1.4-Dibrompentan 12 Stn. Wb. A: sehr gut.⁷

¹ HALLER, DESFONTAINES: Compt. rend. Acad. Sciences 140, 1206 (1905).

² WAHL, MEYER: Bull. Soc. chim. France (4), 3, 961 (1908).

³ BRAUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 3944 (1907).

⁴ KNOEVENAGEL, LANGE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 4061 (1904).

⁵ KÖTZ, SCHÜLER: Liebigs Ann. 350, 221 (1906).

⁶ BOUVEAULT, LOCQUIN: Bull. Soc. chim. France (4), 3, 446 (1908).

⁷ COLMANN, PERKIN: Journ. chem. Soc. London 53, 197 (1888).

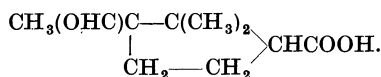
22. Cycloheptanoncarbonsäure.

Nitril: 500 ccm Ä, 40 ccm 10 n-Li-Butyl, 93 g Aethylanilin rühren, kochen + 27,2 g Korksäurenitril, Ä in 14 Stn. In 600 ccm 2 n-HCl + 40 ccm konz. HCl, 40 ccm Wasser 5 Min. schütteln. A: 90%.¹ 500 g 1.16-Dicyanhexan cyclisieren, das rohe α -Cyanocycloheptanonimid mit 2n-H₂SO₄ 10 Stn. unter Rückfluß kochen. A: 372 g.²

Analog Cyclooctanon-, Cyclopentadecanon-, Cycloheptadecanon-nitril.¹

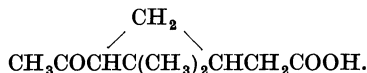
23. α -Cyclohexylacetessigsäure

Aethylester: 150 g Na-Acetessigester, 250 ccm A, 210 g Jodecyclohexan 10 Stn. Wb., Hälfte des A abdest., 30 Stn. Wb. A: 13 g.³

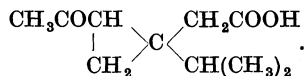
24. β -Campherlaldehydsäure

Campherchinon, 50proz. KOH 40 Min. 280—290°.⁴

25. Pinonsäure

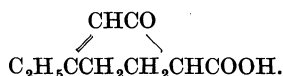


70 g Pinan, 500 g Eg 30° + 161 g KMnO₄ 5 Stn. schütteln.⁵

26. α -Thujaketonsäure

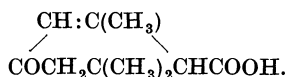
75 g Thujon oder Tanacetone + 5proz. KMnO₄ (= 2 Atome O) 3 Stn. schütteln. A: 50 g.⁶

27. 4-Aethylcyclohexen-3-on-2-carbonsäure-1



Aethylester: α -Acetyl- γ -propionylbuttersäureester, Bzl mit HCl sätt. + Diaethylanilin 140°.⁷

28. Isophoroncarbonsäure



Aethylester: 170 g α -Isopropylidenacetessigester 0° auf 23 g Na, 300 ccm A, 130 g Acetessigester 1 Mon. stehen. A: 94%.⁸

¹ ZIEGLER, OHLINGER: Liebigs Ann. 504, 416 (1933).

² ZIEGLER, HECKELHAMMER: Liebigs Ann. 528, 114 (1937).

³ HELL, SCHAAL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 2232 (1909).

⁴ BREDT: Journ. prakt. Chem. (2), 95, 67 (1917).

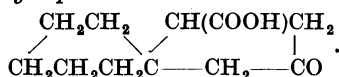
⁵ LIPP: Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 2104 (1923).

⁶ THOMSEN: Journ. chem. Soc. London 97, 1510 (1910).

⁷ BLAISE, MAIRE: Bull. Soc. chim. France (4), 3, 418 (1908).

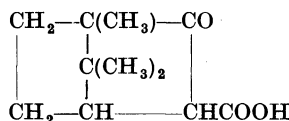
⁸ MERLING, WELDE: Liebigs Ann. 366, 141 (1909).

29. 1.1-Pentamethylencyclopentanon-4-carbonsäure-2-cyclohexanspiran-1.1'



5 g 5.5-Pentamethylenbicyclo[-0,1,2-]pentanon-3-carbonsäure-1 neutralisieren, auf 200 ccm bringen, + allm. 120 g 3proz. Na-Amalg. 14°. Im langsamen CO₂-Strom $\frac{1}{2}$ St. stehen.¹

30. Camphocarbonsäure

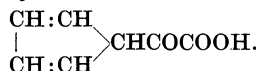


1. 9,1 g Na, 200 g Ä, 45,6 g Campher 30 Min. + CO₂ 30°. A: 80%.² Mit NaNH₂ Bzl. A: 76%.³

2. Brommagnesiumcampher, CO₂.⁴

Nitril: 10 g Campher, 0,8 g Na, 10 g Toluol kochen, Dicyan einl. bis rot.⁵

31. Cyclopentadien-2.4-oxalylsäure-1



Aethylester: 6,6 g Cyclopentadien, 14,6 g Oxalester auf 2,3 g Na, 40 ccm A 30°. ⁶

32. 1.2.2-Trimethylcyclopentan-1-acetyl-3-carbonsäure.

Methylester: 21,5 g Zinkmethyl, Bzl, E.K. + 100 g Camphersäure- α -methylester- β -chlorid, 100 ccm Bzl rühren. A: 60%.⁷

II. Aromatische Aldehydsäuren.

Methode von SANDMEYER.

Isophthalaldehydsäure, Nitril: 3-Aminobenzaldehyd nach SANDMEYER (2).

Terephthalaldehydsäure, Nitril: analog (3).

Mit Ameisensäureester.

Phenylformylessigsäure, Methylester: Phenylessigsäuremethylester, Methylformiat, Na oder K;⁸ Nitril: Benzylcyanid, Ameisensäureester mit Na oder Na-Aethylat (6).

α -Formylhydrozimtsäure, Aethylester: Hydrozimtsäureester, Ameisensäureester, Na (15).

α -Naphthylformylessigsäure, Aethylester: α -Naphthylessigester, Ameisensäureester, Na (57).

β -Naphthylformylessigsäure, Aethylester: analog (57).

Methode von PERKIN.

4-Formylzimtsäure: Terephthalaldehyd, Na-Acetat, Acetanhydrid (41).

¹ INGOLD, THORPE: Journ. chem. Soc. London 115, 372 (1919).

² BREDT, SANDKUHL: Liebigs Ann. 366, 11 (1909).

³ BREDT: Journ. prakt. Chem. (2), 104, 9 (1923).

⁴ ZELINSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 208 (1903).

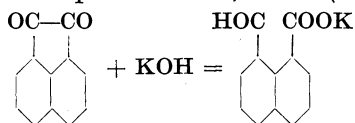
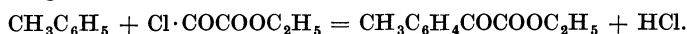
⁵ HALLER: Jahresber. Chem. 1878, 644.

⁶ THIELE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 33, 671 (1900).

⁷ RUPE, JÄGGI: Liebigs Ann. 428, 164 (1922).

⁸ Anilid. WISLICENUS, ERBE: Liebigs Ann. 421, 130 (1920).

Durch Ringsprengung.

Naphthaldehydsäure: Acenaphthenchinon, KOH (56):*Phenanthren-4-aldehyd-5-carbonsäure*: Pyren in Eg mit Ozon und dann Hypochloritlösung.¹**III. Aromatische Ketonsäuren.***α-Ketonsäuren, in denen das Carbonyl sich am Kern befindet.*Methode von JACOBSEN.²Einwirkung von Aethoxalylchlorid und AlCl₃ auf Kohlenwasserstoffe:Als Lösungsmittel empfiehlt sich ein Gemisch von Nitrobenzol und CS₂ oder reines Nitrobenzol. *Sonnenlicht* kann günstig wirken.*Benzoylameisensäure*: Oxalesterchlorid, Benzol, AlCl₃ (1).*p-Toluylameisensäure, Aethylester*: analog (10).*4-Aethylbenzoylameisensäure, Aethylester*: analog (20).*α-Naphthylglyoxylsäure, Aethylester*: Oxalesterchlorid, Naphthalin, AlCl₃ (55).*β-Naphthylglyoxylsäure, Aethylester*: ebenso (55).

Nitrile.

Benzoylameisensäure, Nitril: Benzoesäureanhydrid, KCN. Benzoylchlorid mit HCN, Pyridin oder mit Hg(CN)₂. Benzol, AlCl₃, Dicyan; *2-Nitronitril*: 2-Nitrobenzoylchlorid, AgCN (1).*p-Toluylameisensäure, Nitril*: Toluol, AlCl₃, Dicyan (10).*α-Naphthylglyoxylsäure, Nitril*: α-Naphthoylchlorid, Hg(CN)₂ (55).

Weitere Synthesen.

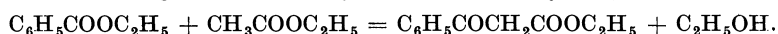
Benzoylameisensäure, Methylamid: Benzoylchlorid, Methylisocyanid (1).*β-Ketonsäuren, in denen das Carbonyl durch Kohlenstoff vom Kern getrennt ist.**Phenylbrenztraubensäure, 2-Nitroester*.³ Oxalester, o-Nitrotoluol, Na-Aethylat (5).⁴*p-Tolylbrenztraubensäure, 2-Nitroderivat*: Oxalester, eso-Nitro-p-xylo, Na-Aethylat (18).*5-Methylphenylbrenztraubensäure, 2-Nitroderivat*: 4-Nitro-m-xylo, Oxalester, K-Aethylat (18 a).¹ VOLLMANN, LANGBEIN: Liebigs Ann. 531, 1 (1937).² JACOBSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 22, 1218 (1889). — BOUVEAULT: Compt. rend. Acad. Sciences 122, 1062, 1207 (1895). — Bull. Soc. chim. France (3), 15, 1014 (1896); 17, 363, 366, 940 (1897). — FOURNIER: Compt. rend. Acad. Sciences 136, 557 (1903). — ROUSSET: Bull. Soc. chim. France (3), 17, 301 (1897). Ähnlich wird *Benzoylameisensäureester* aus Oxalesterchlorid und Hg(C₆H₅)₂ erhalten (1).³ Analog *4-Nitroester*. Die Darstellung von 3-Nitroester gelingt dagegen nicht.⁴ Besser nach WISLICENUS, MUMLINGER: Liebigs Ann. 436, 55 (1924): 50 ccm Ä, etwas A + 1/3 Atom K + allm. 2—4fache Menge Ä + 750 ccm Ä 0° + 1/3 Mol Oxalester. 15 Min. stehen + 1/3 Mol o-Nitrotoluol 12 Stn. stehen. A: 80%. Analog *p-Nitrophenylbrenztraubensäureester*. A: 45%. *1-Nitronaphthalin-2-brenztraubensäureester*. A: 86,5%.

6-Methylnaphthyl-2-brenztraubensäure, 1-Nitroderivat: 1-Nitro-2.6-dimethylnaphthalin, Oxalester, Na-Aethylat (18b).

β -Ketonsäuren, in denen die CO-Gruppe direkt an den Kern gebunden ist.

Nach Art der Acetessigesterkondensation. Methode von CLAISEN, LOWMAN.

Benzoylessigsäure, Methylester: Methylbenzoat, Methylacetat, Na; Aethylester: Aethylbenzoat, Essigester, Na-Aethylat oder K-Aethylat (4):



α -Benzoylpropionsäure, Aminonitril: Benzonitril, Propionitril, Na (13).

p-Toluylelessigsäure, Aminonitril: analog (17).

Bei der Umsetzung von Benzyl-, Benzhydryl- und Cinnamalacetat mit Na werden Diphenylaethan, bzw. Dicinnamyl gebildet; die normale Acetessigesterkondensation tritt nicht ein, infolge des stark positiven Charakters des Methylenkohlenstoffes.¹

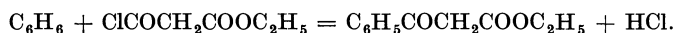
Methode von BUCHNER, CURTIUS.

Aus Aldehyd und Diazoessigester beim Kochen in Toluol:

Benzoylessigsäure, Aethylester: Benzaldehyd, Diazoessigester (4).

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

Benzoylessigester: Malonesterchlorid, Benzol, AlCl_3 (4).



p-Toluylelessigester: Malonesterchlorid, Toluol, AlCl_3 (17).

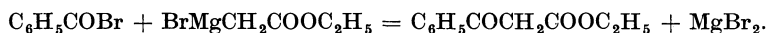
2.5-Dimethylbenzoylessigsäure, Aethylester: Malonesterchlorid, *p*-Xylol, AlCl_3 (27 a).

2.4.6-Trimethylbenzoylessigester: Malonesterchlorid, Mesitylen, AlCl_3 (28).

β -*p*-Toluyl- α -methylpropionsäure: Methylbernsteinsäureanhydrid, Toluol, AlCl_3 (21 a).

Methode von GRIGNARD.

Benzoylessigester: BromessigesterMg, Ä mit Benzoylbromid (4):



α -Benzoylpropionsäure, Aethylester: α -Brompropionsäureester, Mg, Ä mit Benzoylbromid (13).

α -Benzoylbuttersäureester: Aethylketencarbonsäureester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. Mit überschüssiger GRIGNARD-Lösung entsteht das ungesättigte Keton $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COC}_6\text{H}_5$ ² (23).

Methode von BECKMANN, PAUL.

Benzoylessigsäure: Acetophenon-Na, CO_2 ; Aethylester: Acetophenon-Na, Diaethylcarbonat (4).

Indirekte Synthese nach CLAISEN.

Bildung von C-Benzoylacetessigester-Na aus 2 Mol Na-Acetessigester und 1 Mol Benzoylchlorid und Spalten des Esters durch gelindes Erwärmen mit wässrigem Ammoniak.

Benzoylessigsäure, Aethylester: wie angegeben (4).

p-Toluylelessigsäure, Aethylester: Na-Acetessigester, Toluylchlorid (17).

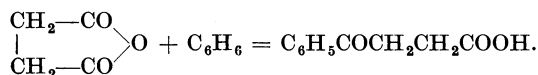
¹ TSEOU, WANG: Journ. Chin. chem. Soc. 5, 224 (1937).

² HURD, JONES, BLUNCK: Journ. Amer. chem. Soc. 57, 2033 (1935).

Nitrile.

Benzoylessigsäurenitril: Phenacylbromid, KCN (4).

Durch Alkylierung.

 α -Benzoylpropionsäure, *Aethylester*: Na-Benzoylessigester, CH_3J (13). α -Benzoylbuttersäure, *Aethylester*: Na-Benzoylessigester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ (23). β -Ketonsäuren, in denen die Ketongruppe durch ein C-Atom vom Kern getrennt ist. α -Phenacetylisobuttersäure, *Aethylester*: Benzylcyanid, α -Bromisobuttersäureester, Zn (34). $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetramethyl- γ -phenylacetessigsäure: 2,4-Dibrom-2,4-dimethylpentanon-3, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (36). γ -Ketonsäuren.Mit Bernsteinsäureanhydrid, AlCl_3 .*Propiophenoncarbonsäure*: Bernsteinsäureanhydrid, Benzol, AlCl_3 ; *Aethylester*: β -JodpropionsäureesterMg, Ä , Benzoylbromid. Na-Dibenzoylmethan, Jodessigester (11).*Methylphenacylessigsäure*: Brenzweinsäureanhydrid, Benzol, AlCl_3 ; β -Nitromethylester: β -Benzoylacrylsäuremethylester, Nitromethan, Na-Methylat (25). β -*p*-Toluylpropionsäure: Bernsteinsäureanhydrid, Toluol, AlCl_3 (27).¹ β -Methyl- β -benzoylbuttersäure, *Aethylester*: Isopropylphenylketon-Na, Jodessigester (33). β -(Naphthoyl-1-)propionsäure: Bernsteinsäureanhydrid, Naphthalin, AlCl_3 (58). δ -, ϵ - usw. Ketocarbonsäuren.

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

Butyrophenon- ω -carbonsäure: Glutarylchlorid, Benzol, AlCl_3 . Oder mit Glutarsäureanhydrid (21). ϵ -Benzoylcapronsäure: Pimelinsäurechlorid, Benzol, AlCl_3 (29). δ -Benzoylvaleriansäure: Adipinsäurechlorid, Benzol, AlCl_3 (31). ζ -Benzoyloenanthsäure: Korksäurechlorid, Benzol, AlCl_3 (35). θ -Benzoylpelargonsäure: Sebacylchlorid, Benzol, AlCl_3 (38).

Durch Ringsprengung.

 ϵ -Benzoylcapronsäure: 1-Benzoylcyclohexanon-2 oder 2-Benzoyloxy-1-benzoylcyclohexen-1, KOH (29). β -Methyl- δ -benzoylvaleriansäure: 1-Methyl-4-phenylcyclohexen-3, KMnO_4 (30). δ -Benzoylvaleriansäure: 1-Phenylcyclohexen-1, KMnO_4 (31).

Alphyl-phenyl-ketoncarbonsäuren.

Acetophenoncarbonsäure-2: Acetanhydrid, Benzoylchlorid, HNO_3 ; ω,ω -Dichlorderivat: β,β -Dichlor- α,γ -diketohydrinden, KOH (7).*Acetophenoncarbonsäure-3, Nitril*: 3-Aminoacetophenon nach SANDMEYER (8).*Acetophenoncarbonsäure-4, Nitril*: analog (9).¹ Bestes Lösungsmittel Aethylentetrachlorid. BARNETT, SANDERS: Journ. chem. Soc. London 1933, 435.

- 2-Propionylbenzoesäure: Phthalsäure, C_2H_5MgBr , \ddot{A} (14).
 Butyrophenoncarbonsäure-2: Phthalsäure, $PropylMgBr$, \ddot{A} (26).
 2-Acetyl-4-methyl- β -methylhydrozimsäure: Trimethyldialin mit Ozon (31 a).
 2.5-Dimethyl-6-diaethylacetylbenzoesäure: 4.7-Dimethyl-2.2-diaethylindandion-1.3, KOH (37).
 3-Isobutyrylnaphthoesäure-1: 2.2-Dimethylperinaphthindandion-1.3, KOH (59).
 3-Isobutyrylnaphthoesäure-2: analog (59).
 3-Diaethylacetylnaphthoesäure-3: analog (59).
 4-Acetylphenylessigsäure, Nitril: Benzylcyanid, Acetyl bromid, $AlCl_3$ (19).

Weitere Verbindungen.

β -Oxo- α -phenylbuttersäure, Nitril: Benzylcyanid, Essigester, Na; 2.4-Dinitroaethylester: Na-Acetessigester, 4-Chlor-1.3-dinitrobenzol; 2.6-Dinitroaethylester: analog (12).

Phenylaceton-o-carbonsäure: β -Methylhydrindon, feuchter Sauerstoff (16).
 Phenylpropionylessigsäure, Nitril: Na-Benzylcyanid, Propionsäureester (22).
 α -Acetylhydrozimsäure, Aethylester: Na-Acetessigester, Benzylchlorid (24).
 β -Phenyl- α -acetylbuttersäure, Aethylester: Na-Acetessigester, α -Phenaethylbromid (32).

γ -Benzoylbutyronitril $C_6H_5CO[CH_2]_3CN$ kann nicht aus γ -Chlorbutyrophenon mit KCN oder CuCN erhalten werden, da sofort *Benzoylcyclopropan* entsteht.¹

Ungesättigte Ketonsäuren.

Benzaldehyd: Brenztraubensäure, Benzaldehyd, NaOH; Nitril: Zimtsäurechlorid, AgCN (39).²

β -Benzoylacrylsäure: Benzol, Maleinsäureanhydrid, $AlCl_3$ (40).²

β -Benzoylcrotonsäure: Benzol, Citraconsäureanhydrid, $AlCl_3$ (45).²

α -Acetylzimtsäure, Aethylester: Benzaldehyd, Acetessigester mit HCl, Piperidin oder Dimethylamin. Oder mit β -Aminocrotonsäureester, Piperidin-o-crotonsäureester, Benzaldipiperidin (44).³

Benzaldehyd: Benzaldehyd, Aceton, NaOH (47).

α -Benzallävulinsäure: Benzaldehyd, Δ^2 -Angelicalacton mit Diaethylamin oder Piperidin (48).²

δ -Benzallävulinsäure: Benzaldehyd, Lävulinsäure, NaOH (49).²

β -Benzallävulinsäure: Benzaldehyd, Lävulinsäure, Na-Acetat (50).²

p-Tolylacrylsäure: analog (40).⁴

β -Benzoyl- α -methylacrylsäure: Citraconsäureanhydrid, Benzol, $AlCl_3$ (40 a).

Indenderivate.

1-Ketohydrinden-3-essigsäure: β -Phenylglutarsäure, H_2SO_4 (51 a).

Indenoxalsäure, Methylester: Inden, Oxalester, Na (52).

2-Acetylhydrindencarbonsäure-2, Aethylester: Na-Acetessigester, o-Xylylenbromid (51).

Indonylessigsäure: Phenylaticonsäure, H_2SO_4 (53).

1-Hydrindon-2-carbonsäure, Aethylester: o-Carboxyphenylpropionsäureester, Na (53 a).

¹ ALLEN, BALL: Journ. Amer. chem. Soc. 59, 686 (1937).

² Phenylolefin- und -diolefin- γ -ketocarbonsäuren entstehen aus Olefindicarbonsäureanhydriden, Benzol und $AlCl_3$. Ebenso aus Aldehyden und γ -Ketonsäuren mit Säuren oder Alkalien.

³ Phenylolefin- β -ketocarbonsäuren entstehen aus Acetessigester und Aldehyden mit HCl oder besser primären oder sekundären Aminen in der Kälte.

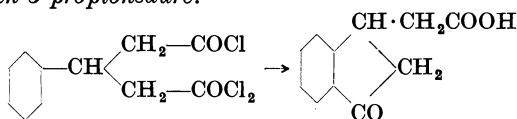
⁴ Analog auch β -*p*-Phenylbenzoylacrylsäure.

Weitere Verbindungen.

1-Benzoylcyclopropan-carbonsäure-1, Aethylester: Benzoylessigester, Aethylenchlorbromid, Na (46).

4-Methyl-2-phenylcyclohexen-4-on-6-carbonsäure-1, Aethylester: Na-Acetessigester, Benzolaceton (54).

1-Ketohydrinden-3-propionsäure:



mit AlCl_3 .¹

Beschreibung der Synthesen.

1. Benzoylameisensäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCO}_2\text{H}$.

Oxalesterchlorid, Bzl, Nitrobenzol ($1\frac{1}{2}$ -fache Menge des AlCl_3), 1 Vol. CS_2 + allm. AlCl_3 .²

Aethylester: 35 g $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, 27 g Oxalesterchlorid Rohr mehrere Stunden 150 bis 160°. A: 43%.³

Nitril: 1. Benzoessäureanhydrid, KCN kurz 190°.⁴

2. Benzoylchlorid, 42 g HCN, Ä + allm. Pyridin. A: 133 g.⁵

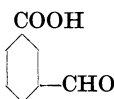
3. Benzoylchlorid, $\text{Hg}(\text{CN})_2$ dest.⁶

4. 50 ccm Bzl, 20 g AlCl_3 kühlen, 1 St. Dicyan einl. A: 2 g.⁷

Methylamid: 10,2 ccm Methylisocyanid, 27 g Benzoylchlorid Rohr $\frac{1}{2}$ St. 100°. Zerlegen mit Wasser.⁸

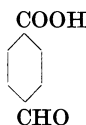
2-Nitronitril: 2-Nitrobenzoylchlorid, kl. Üb. AgCN Rohr 24 Stn. 100°. A: fast quant.⁹

2. Isophthalaldehydsäure



Nitril: 3-Aminobenzaldehyd nach SANDMEYER.¹⁰

3. Terephthalaldehydsäure



Nitril: 4-Aminobenzaldehyd nach SANDMEYER. A: gut.¹¹

4. Benzoylessigsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{H}$.

Acetophenon-Na, Ä + CO_2 . 3 Wochen stehen.¹²

¹ MANSKE: Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 1104 (1931).

² BOUVEAULT: Bull. Soc. chim. France (3), **17**, 363 (1897).

³ CLAISEN, MORLEY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 1598 (1878).

⁴ NEF: Liebigs Ann. **287**, 306 (1895).

⁵ CLAISEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 1024 (1898).

⁶ WÖHLER, LIEBIG: Liebigs Ann. **3**, 267 (1832).

⁷ VORLÄNDER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 2456 (1911).

⁸ NEF: Liebigs Ann. **280**, 292 (1894).

⁹ FEHRLIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 1577 (1890). ¹⁰ D. R. P. 70537 (1893).

¹¹ RASSOW, GRUBER: Journ. prakt. Chem. (2), **91**, 343 (1915).

¹² BECKMANN, PAUL: Liebigs Ann. **266**, 17 (1891).

Methylester: 136 g Methylbenzoat, 259 g Methylacetat, 60 g Na 20 Stn. 85—95°. A: 85%.¹

Aethylester: 1. Malonesterchlorid, Bzl, AlCl₃.²

2. Diazoessigester, Benzaldehyd, 1 Vol. Toluol kochen.³

3. 300 g Benzoesäureester, 140 g Na-Aethylat 2 Stn. Wb. + 350 g Essigester 15 Stn. Wb. A: 33%.⁴ Oder 10 g K, 22,5 g Essigester, 200 ccm Ä + 39 g Benzoesäureester 20 Stn. stehen. A: 3,5 g.⁵

4. 35,4 g Na + A auf 600 ccm, davon 300 ccm, 100 g Acetessigester 5°, rühren, in 15 Min. 45 g Benzoylchlorid eintr. 10—12°. 1/2 St. stehen + 150 ccm Na-Aethylat, 22,5 g Benzoylchlorid stehen + die Hälfte der letzten Zusätze usw., bis 600 ccm Aethylat, 90 g Benzoylchlorid verbraucht. 12 Stn. stehen. A: fast quant.⁶

5. 16,7 g Bromessigester, 2,4 g Mg, 15 ccm Ä, Jod + 18,5 g Benzoylbromid 3 Stn. Wb. A: 31,2%.⁷

6. Acetophenon, Diaethylcarbonat, Na-Aethylat längere Zeit 100°.⁸

Nitril: 10 g Phenacylbromid, 30 ccm 96proz. A, 30 ccm Wasser, 10 g KCN 30°. 1/2 St. stehen. A: 60%.⁹

5. *Phenylbrenztraubensäure* C₆H₅CH₂COCOOH.

2-Nitroderivat: 46 g Na, 920 g A + 146 g Oxalester, 137 g 2-Nitrotoluol, 4 T. A 3 T 35—40°. A: 55%.¹⁰

6. *Phenylformyllessigsäure* OHCCH(C₆H₅)COOH.

Methylester: 50 g Phenyllessigsäuremethylester, 23 g Methylformiat auf 250 ccm Ä, 13 g K. Kühlen. Mehrere Stunden stehen. A: 70 g. Auch mit Na. A: 80%.¹¹

Nitril: Benzylcyanid, Ameisensäureester langsam auf Na oder kl. Üb. Na-Aethylat, Ä 0°, rühren, 12 Stn. stehen.¹²

7. *Acetophenoncarbonsäure-2* CH₃COC₆H₄COOH.

18 g Acetanhydrid, 24 g HNO₃ 1,515 auf 25 g Benzoylchlorid, 18 g Acetanhydrid 40° 12 Stn. stehen. A: gering.¹³

ω.ω-Dichlorderivat: β.β-Dichlor-α.γ-diketohydrinden, Methanol + allm. konz. KOH + etwas Methanol.¹⁴

8. *Acetophenoncarbonsäure-3* CH₃COC₆H₄COOH.

Nitril: 3-Aminoacetophenon nach SANDMEYER.¹⁵

9. *Acetophenoncarbonsäure-4* CH₃COC₆H₄COOH.

Nitril: 4-Aminoacetophenon nach SANDMEYER.¹⁶

¹ WAHL, DOLL: Bull. Soc. chim. France (4), **13**, 277 (1913).

² MARGUERY: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 549 (1905).

³ BUCHNER, CURTIUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 2373 (1885).

⁴ CLAISEN, LOWMAN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 653 (1887).

⁵ Org.-Synth. **15**, 92 (1935).

⁶ CLAISEN: Liebigs Ann. **291**, 67 (1896).

⁷ R. MEYER, TÖGEL: Liebigs Ann. **347**, 76 (1906).

⁸ CLAISEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 656 (1887).

⁹ GABRIEL, ESCHENBACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1127 (1897).

¹⁰ REISSERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1036 (1897).

¹¹ BÖRNER: Diss. Würzburg **18** (1899). — WISLICENUS: Liebigs Ann. **413**, 229 (1917).

¹² WALTHER, SCHICKLER: Journ. prakt. Chem. (2), **55**, 331 (1897).

¹³ KARLSLAKE, HUSTON: Journ. Amer. chem. Soc. **31**, 481 (1909).

¹⁴ ZINCKE, GERLAND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 2399 (1888).

¹⁵ RUPE, MAJEWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3407 (1900).

¹⁶ AHRENS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 2955 (1887).

10. *p*-Toluyameisensäure $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCOOH}$.

Aethylester: Oxalesterchlorid, Toluol, 1 Vol. CS_2 , AlCl_3 + ($1\frac{1}{2}$ faches des AlCl_3) Nitrobenzol, Sonnenlicht. A: gut.¹

Nitril: 100 g Toluol, 100 g AlCl_3 40°, 6 Stn. Dicyan einl. A: 7,2 g.²

11. *Propiophenon- ω -carbonsäure* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

350 g Bzl, 68 g Bernsteinsäureanhydrid + 200 g AlCl_3 $\frac{1}{2}$ St. rühren, kochen. A: 95%^{3,4}

Aethylester: 1. 22,8 g β -Jodpropionester, 10 ccm Ä, 2,4 g Mg + 18 g Benzoylbromid Wb. A: 15,4%⁵

2. 10 g Na-Dibenzoylmethan, 12 g Jodessigester Wb. bis neutral.⁶

12. β -Oxo- α -phenylbuttersäure $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

Nitril: 58,5 g Benzylcyanid, 44 g Essigester + 11,5 g Na, 115 g A 2 Stn. Wb. A: 70%⁷

2,4-Dinitroaethylester: 39 g Acetessigester, 30 g 4-Chlor-1,3-dinitrobenzol, alk. Na-Aethylat einige Stunden Wb. A: 75%⁸

2,6-Dinitroaethylester: 2-Chlor-1,3-dinitrobenzol, Na-Acetessigester, Ä 4 T Wb. A: 90%⁹

13. α -Benzoylpropionsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Aethylester: 1. 11 g Na, 120 g A kühlen + allm. 80 g CH_3J , 90 g Benzoylessigester. 3 Stn. 100°. A: sehr gut.¹⁰

2. 18,4 g α -Brompropionsäureester, 2,4 g Mg, Ä + 18 g Benzoylbromid 2 Stn. Wb. A: 29%¹¹

Aminonitril: 21 g Benzonitril, 12 g Propionitril, Ä + 4,5 g Na.¹²

14. 2-Propionylbenzoesäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

5 g Phthalsäure + 30 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, 6 g Mg, 60 ccm Ä 3 Stn. Wb. A: 1 g.¹³

15. α -Formylhydrozimtsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CHO})\text{COOH}$.

Aethylester: Hydrozimtsäureester, Ameisensäureester, 5 T. Ä + Na stehen. A: mäßig.¹⁴

16. Phenylacetone-*o*-carbonsäure $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

β -Methylhydrindon + feuchtem Sauerstoff mehrere Monate stehen. A: 5%¹⁵

17. *p*-Toluylessigsäure $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{COOH}$.

Aethylester: 1. Toluol, Malonesterchlorid, AlCl_3 .¹⁶

2. 70 ccm *p*-Toluychlorid, 80 g Na-Acetessigester, 480 ccm A 0° 12 Stn. stehen.¹⁷

¹ BOUVEAULT: Bull. Soc. chim. France (3), 17, 363 (1897).

² VORLÄNDER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 2460 (1911).

³ KOHLER, ENGELBRECHT: Journ. Amer. chem. Soc. 41, 768 (1919).

⁴ SCHEIBLER, ZIEGNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 798 (1922).

⁵ Siehe Note 7 auf S. 1276.

⁶ ABELL: Journ. chem. Soc. London 101, 996 (1912).

⁷ BECKH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 31, 3160 (1898). — BODROUX: Bull. Soc. chim. France (4), 9, 726 (1911).

⁸ REISSERT, HELLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 4369 (1904).

⁹ BORSCHKE, RANTSCHKEFF: Liebigs Ann. 379, 177 (1911).

¹⁰ PERKIN, CALMAN: Journ. chem. Soc. London 49, 156 (1886).

¹¹ R. MEYER, TÖGEL: Liebigs Ann. 347, 81 (1906).

¹² v. MEYER: Journ. prakt. Chem. (2), 39, 189 (1889).

¹³ SIMONIS, ARAND: Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 3725 (1909).

¹⁴ AUWERS: Liebigs Ann. 415, 166 (1918).

¹⁵ SALWAY, KIPPING: Journ. chem. Soc. London 95, 168 (1909).

¹⁶ MARGUERY: Bull. Soc. chim. France (3), 33, 549 (1905).

¹⁷ DUFF: Journ. chem. Soc. London 105, 2186 (1914).

Aminonitril: 12 g Acetonitril, 17,5 g p-Toluylsäurenitril, \ddot{A} + 7 g Na-Pulver mehrere Stunden Wb.¹

18. *p-Tolylbrenztraubensäure* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COCOOH}$.

2-Nitroderivat: 292 g Oxalester, 137 g *eso*-Nitro-p-xylyl + 92 g Na, 920 g A 3 T 35—40°. A: 85%.²

18a. *5-Methylphenylbrenztraubensäure* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COCOOH}$.

2-Nitroderivat: 4-Nitro-m-xylyl, Oxalester, K-Aethylat, \ddot{A} . A: 63%.³

18b. *6-Methylnaphthyl-2-brenztraubensäure*.

1-Nitroderivat: 2,3 g Na, 23 g A + 7,4 g Oxalester, 10 g 1-Nitro-2.6-dimethylnaphthalin 15 Min. kochen. A: 6 g.⁴

19. *4-Acetylphenyllessigsäure* $\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$.

Nitril: 16 g Benzylcyanid, 25 g Acetylbromid, 50 g CS_2 + allm. 42 g AlCl_3 3 Stn. Wb.⁵

20. *4-Aethylbenzoylameisensäure* $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COCOOH}$.

Aethylester: Aethoxalylehlorid, Aethylbenzol, AlCl_3 30—40°.°

21. *Butyrophenon- ω -carbonsäure* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

1. Glutarylchlorid, Bzl + AlCl_3 .⁷
2. Glutarsäureanhydrid, Bzl, AlCl_3 . A: 85%.⁸

21a. *β -p-Tolyl- α -methylpropionsäure*.

1. 20 g Methylbernsteinsäureanhydrid, 200 ccm Toluol 0° + 30 g AlCl_3 2 Stn. stehen, 2 Stn. Wb. A: 77%.⁹
2. 7,5 g Isobernsteinsäureester, 1 g Na, 25 ccm A + 9 g Brommethyl-p-tolylketon.⁹

22. *Phenylpropionyllessigsäure* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

Nitril: Propionsäureester, Na-Benzylcyanid, \ddot{A} . A: 75%.¹⁰

23. *α -Benzoylbuttersäure* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$.

Aethylester: 5 g Benzoylessigester + 0,6 g Na, 15 ccm A kühlen + 10 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ Wb. bis neutral. Oder mit Ag_2O .¹¹

24. *α -Acetylhydrozimtsäure* $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

Aethylester: 31,8 g Benzylchlorid + 65 g Acetessigester, 75 ccm A, 5,75 g Na 1 St. 30°, 1 St. kochen. A: 89%.¹²

25. *Methylphenacylessigsäure* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

37 g Brenzweinsäureanhydrid, 185 g Bzl 0° + 74 g AlCl_3 in 10 Min., schütteln, $\frac{1}{2}$ St. stehen, 2 Stn. 100°. A: 60%.¹³

¹ V. MEYER: Journ. prakt. Chem. (2), 52, 110 (1895).

² REISSERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 30, 1050 (1897).

³ KISHI, KISHI: Journ. pharm. Soc. Japan 1927, 90.

⁴ MAYER, ALKEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 2282 (1922).

⁵ KUNCKELL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 3145 (1906).

⁶ FOURNIER: Compt. rend. Acad. Sciences 136, 557 (1903).

⁷ AUGER: Ann. Chim. (6), 22, 360 (1891).

⁸ Org.-Synth. 13, 12 (1935).

⁹ MAYER, STAMM: Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 1427 (1923).

¹⁰ BODROUX: Bull. Soc. chim. France (4), 7, 852 (1911).

¹¹ PERKIN: Journ. chem. Soc. London 45, 179 (1884). — LANDER: Proceed. chem. Soc. 17, 59 (1901).

¹² LEUCHS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 1510 (1911).

¹³ OPPENHEIM: Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 4228 (1901).

β -Nitromethylester: 26 g β -Benzoylacrylsäuremethylester, 30 ccm Methanol + 3,5 g Na, 20 ccm Nitromethan kühlen, schütteln. A: 92%.¹

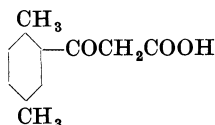
26. *Butyrophenoncarbonsäure-2* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

Phthalsäure + PropylMgBr, Ä.²

27. β -*p*-Toluylpropionsäure $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

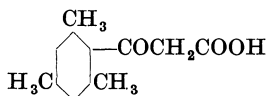
20 g Bernsteinsäureanhydrid, 100 g Toluol, 30 g AlCl_3 1 T Wb. A: 70%.³

27 a. *2.5-Dimethylbenzoylessigsäure*



Aethylester: Malonesterchlorid, *p*-Xylol, AlCl_3 .⁴

28. *2.4.6-Trimethylbenzoylessigsäure*



Aethylester: 12 g Mesitylen, 15 g Malonesterchlorid 0° + 10 g AlCl_3 , $50-60^\circ$, 12 Stn. stehen.⁵

29. ϵ -Benzoylcapronsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}[\text{CH}_2]_5\text{COOH}$.

1. Pimelinsäurechlorid, Bzl, AlCl_3 .⁶

2. 1-Benzoylcyclohexanon-2 oder 2-Benzoyloxy-1-benzoylcyclohexen-1 + wäss.-alk. KOH kochen.⁶

30. β -Methyl- δ -benzoylvaleriansäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$.

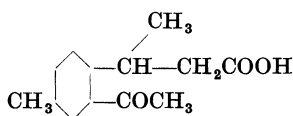
10 g 1-Methyl-4-phenylcyclohexen-3, 200 ccm 10proz. KMnO_4 kochen.⁷

31. δ -Benzoylvaleriansäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}[\text{CH}_2]_4\text{COOH}$.

1. 8 g 1-Phenylcyclohexen-1 in wäss. Aceton + allm. 16 g KMnO_4 $1\frac{1}{2}$ Stn. schütteln.^{6, 8}

2. 36 g Adipinsäurechlorid, 120 g Bzl + in $\frac{1}{2}$ St. AlCl_3 , kühlen, 1 T stehen.⁹

31a. *2-Acetyl-4-methyl- β -methylhydrozimtsäure*



20 g 1.4.6-Trimethyl- Δ^3 -dialin, 180 ccm CCl_4 0° , 18 Stn. ozonisierten Sauerstoff einleiten, mit Wasser kochen. A: 4 g.¹⁰

¹ KOHLER, ENGELBRECHT: Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 769 (1919).

² Siehe Note 13 auf S. 1277.

³ BORSCHÉ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 1110 (1914).

⁴ MARGUÉRY: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 550 (1905).

⁵ WENZEL: Monatsh. Chem. **35**, 950 (1914).

⁶ BAUER: Ann. Chim. (9), **1**, 379, 402 (1914).

⁷ LE BRAZIDAC: Bull. Soc. chim. France (4), **17**, 106 (1915).

⁸ AUWERS, TREPPMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 1217 (1915).

⁹ BORSCHÉ, WOLLEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3715 (1912).

¹⁰ RUPE, SCHÜTZ: Helv. chim. Acta **9**, 994 (1926).

32. *β-Phenyl-α-acetylbuttersäure* $C_6H_5CH(CH_3)CH(COCH_3)COOH$.
Aethylester: Na-Acetessigester, *α*-Phenaethylbromid, 2 Stn. Wb.¹
33. *β-Methyl-β-benzoylbuttersäure* $C_6H_5COC(CH_3)_2CH_2COOH$.
Aethylester: Isopropylphenylketon-Na, Bzl, Jodessigester 0° 2 Stn. schütteln.
 A: 80%.²
34. *α-Phenacetylisobuttersäure* $C_6H_5CH_2COC(CH_3)_2COOH$.
Aethylester: Benzylcyanid, *α*-Bromisobuttersäureester, Zink.³
35. *ζ-Benzoyloenanthsäure* $C_6H_5CO[CH_2]_6COOH$.
 11 g Korksäurechlorid, 40 g Bzl 0° + 17 g $AlCl_3$ 1 T stehen. A: 2 g.⁴
36. *α.α.γ-Tetramethyl-γ-phenylacetessigsäure* $C_6H_5C(CH_3)_2COC(CH_3)_2COOH$.
 33 g 2.4-Dibrom-2.4-dimethylpentanon-3 + 85 g C_6H_5Br , 13 g Mg, Ä + CO_2 .⁵
37. *2.5-Dimethyl-6-diaethylacetylbenzoessäure*
- $$\begin{array}{c}
 CH_3 \\
 | \\
 \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\
 | \\
 COOH \\
 | \\
 COCH(C_2H_5)_2 \\
 | \\
 CH_3
 \end{array}$$
- 23 g 4.7-Dimethyl-2.2-diaethylindandion-1.3, 60 ccm 50proz. KOH kochen.
 A: 20 g.⁶
38. *θ-Benzoylpelargonsäure* $C_6H_5CO[CH_2]_8COOH$.
 20 g Sebacylchlorid, 80 ccm Bzl in $\frac{1}{4}$ St. + 24 g $AlCl_3$, mehrere Stunden Wb.
 A: 5 g.⁷
39. *Benzaldehyd-2.2-diaethyl-3-oxopropionsäure* $C_6H_5CH : CHCOCOOH$.
 4,4 g Brenztraubensäure, 5,3 g Benzaldehyd kühlen, + 3 g NaOH, 30 ccm Wasser schütteln, 10 Min. stehen.⁸
Nitril: Zimtsäurechlorid, AgCN längere Zeit 100°. A: gut.⁹
40. *β-Benzoylacrylsäure* $C_6H_5COCH : CHCOOH$.
 100 ccm Bzl, 9 g Maleinsäureanhydrid + allm. 27 g $AlCl_3$, 20 Min. 20°, $1\frac{1}{2}$ St. 60°. A: 95%.¹⁰
 Analog *β-p-Toluylacrylsäure*: A: 77%.¹¹ *β-p-Phenylbenzoylacrylsäure*. A: 80%.¹¹
- 40a. *β-Benzoyl-α-methylacrylsäure* $C_6H_5COCH : C(CH_3)COOH$.
 25 g Citraconsäureanhydrid, 250 ccm Bzl 0° rühren, + allm. 35 g $AlCl_3$ 3 T 0° stehen. A: 0,3 g.¹²
41. *4-Formylzimtsäure* $OHCC_6H_4CH : CHCOOH$.
 2 g Terephthalaldehyd, 2 g Na-Acetat, 3 g Acetanhydrid mehrere Stunden 150 bis 160°. ¹³

¹ RUPE, WILD: Liebigs Ann. 414, 123 (1917).

² HALLER, RAMART-LUCAS: Compt. rend. Acad. Sciences 159, 145 (1914).

³ BLAISE: Compt. rend. Acad. Sciences 132, 480 (1901).

⁴ Siehe Note 9 auf S. 1279.

⁵ UMNOWA: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 45, 883 (1913).

⁶ FREUND, FLEISCHER: Liebigs Ann. 411, 29 (1916).

⁷ BORSCHKE, WOLLEMAN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 3185 (1911).

⁸ ERLNMEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 2528 (1903).

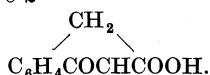
⁹ CLAISEN, ANTWEILER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 13, 2124 (1880).

¹⁰ KOŹNIEWSKI, MARCHLEWSKI: Anz. Akad. Krakau 1906, 81.

¹¹ ODDY: Journ. Amer. chem. Soc. 45, 2156 (1923).

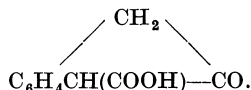
¹² MAYER, STAMM: Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 1430 (1923).

¹³ LÖW: Liebigs Ann. 231, 375 (1885).

42. *Hydrindon-1-carbonsäure-2*

8,5 g α -Hydrindon, 6 g NaNH_2 , 100 ccm Ä 2 Stn. schütteln, CO_2 einl. A: 8 g.¹
Aethylester: Hydrozimt-o-carbonsäureester, 2 Atome Na, Xylol mehrere Stunden kochen.²

Aminoäthylester: 15 g 2-Cyanbenzylchlorid, A kochen + 2,2 g Na, 16 g Malonester 5 Min. Wb. A: gut. Oder + Na-Acetessigester, kl. Üb. Na-Aethylatlösung. A: 80%.³

43. *Hydrindon-2-carbonsäure-1*

Aethylester: o-Phenylendiessigester, Bzl, 2 Atome Na mehrere Stunden kochen. A: gut.²

Nitril: 5 g 1-Bromhydrindon-2, A, konz. KCN H_2 -Strom 2 Stn. Wb.⁴

44. *α -Acetylzimtsäure (Benzalacetessigsäure)* $\text{CH}_3\text{COC}(\text{:CHC}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

Aethylester: 1. Benzaldehyd, Acetessigester 0° + HCl sätt., 4—5 T CO_2 -Strom Wb. A: 66%.⁵

2. 5 g β -Aminocrotonsäureester, 4,2 g Benzaldehyd 4 T —10 bis -5° .⁶

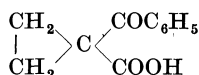
3. 100 g Acetessigester, 82 g Benzaldehyd E.K. + allm. 1 g Piperidin (Diaethylamin), 2 g A 24 Stn. -5° . A: 95%.⁶ Oder 2,5 g Acetessigester, 5 g Benzaldipiperidin, verd. A 4 T E.K. A: fast quant.⁶

4. 2,5 g Benzaldehyd, 0,5 g Piperidinocrotonsäureester, 2,8 g Acetessigester 4 T E.K. A: 75%.⁶

Menthylester: Benzaldehyd, Acetessigsäurementhylester + einige Tropfen Piperidin 24 Stn. 20° oder + HCl sätt., 3 Stn. stehen, Wb. A: quant.⁷

45. *β -Benzoylcrotonsäure* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(\text{CH}_3)\text{:CHCOOH}$.

Citraconsäureanhydrid, Bzl, AlCl_3 .⁸

46. *1-Benzoylcyclopropan-carbonsäure-1*

Aethylester: 192 g Benzoylessigester, 20 g Äthylenchlorbromid + 5 g Na, 60 g A Rohr 6 Stn. 100° . A: 63 g.⁹

47. *Benzalacetone-carbonsäure-3* $\text{CH}_3\text{COCH:COC}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

1 g Isophthalaldehydsäure, 0,85 g Aceton, 75 ccm Wasser + 3 ccm 10proz. NaOH 24 Stn. stehen.¹⁰

¹ CRABTREE, ROBINSON, TURNER: Journ. chem. Soc. London **113**, 879 (1918).

² DIECKMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 2483 (1922).

³ MITCHELL, THORPE: Journ. chem. Soc. London **97**, 2271 (1910).

⁴ CREETH, THORPE: Journ. chem. Soc. London **93**, 1509 (1908).

⁵ CLAISEN, MATTHEWS: Liebigs Ann. **218**, 177 (1883).

⁶ KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 730, 745 (1898).

⁷ HANN, LAPWORTH: Journ. chem. Soc. London **85**, 54 (1904). — RUPE, KÄGI: Liebigs Ann. **420**, 70 (1920).

⁸ PECHMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**, 891 (1882); **56**, 1424 (1923).

⁹ KISHNER: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **43**, 1164 (1911).

¹⁰ SIMONIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1586 (1912).

48. α -Benzallävulinsäure $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CHC}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

6,6 g Benzaldehyd, 6 g Δ^2 -Angelicalacton $110^\circ + 2\text{mal}$ einige Tropfen Diaethylamin (Piperidin) 25 Min. $110\text{--}115^\circ$ (Bad). A: 2,3 g.¹

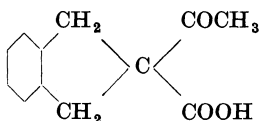
49. δ -Benzallävulinsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

11,6 g Lävulinsäure, 200 ccm Wasser, 10,2 g Benzaldehyd, 100 ccm A + 8 g NaOH, 160 ccm Wasser 20 Min. Wb. A: 50%.²

50. β -Benzallävulinsäure $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CHC}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOH}$.

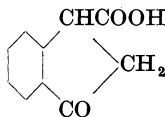
212 g Benzaldehyd, 232 g Lävulinsäure, 164 g Na-Acetat 6 Stn. kochen. A: über 50 g. Oder in Wasser + Mineralsäuren.²

51. 2-Acetylhydrindencarbonsäure-2



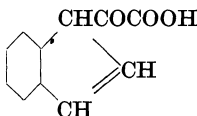
Aethylester: Na-Acetessigester, o-Xylylendibromid, Ä stehen. A: 60%.³

51a. 1-Ketohydrinden-3-essigsäure



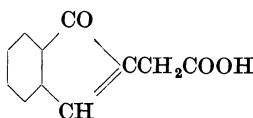
40 g β -Phenylglutarsäure, 480 g H_2SO_4 150° . A: 30 g.⁴

52. Indenoxalsäure



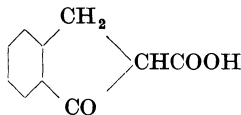
Methylester: 5 g 65proz. Inden, 5 g Oxalsäuremethylester + 1 g Na, 15 ccm A 15 Min. stehen. A: 6,5 g.⁵

53. Indonylessigsäure



3 g Phenylatconsäure E.K. in 30 g 99proz. H_2SO_4 5 Stn. stehen. A: gut.⁶

53a. 1-Hydrindon-2-carbonsäure



¹ THIELE, TISCHBEIN, LOSSOW: Liebigs Ann. **319**, 188 (1901).

² ERDMANN: Liebigs Ann. **258**, 129 (1890).

³ SSOLONINA: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **36**, 1228 (1904).

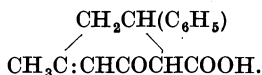
⁴ JACKSON, KENNER: Journ. chem. Soc. London **1928**, 577.

⁵ THIELE, RÜDIGER: Liebigs Ann. **347**, 278 (1906).

⁶ STOBBE, HOEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 3986 (1908).

Aethylester: 5 g Na-Pulver, 100 g Toluol + 24 g o-Carboxyphenylpropionsäureester, 50 g Toluol 5 Stn. 100°.¹

54. 4-Methyl-2-phenylcyclohexen-4-on-6-carbonsäure-1



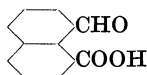
Aethylester: Benzalaceton, Na-Acetessigester, A.²

55. α -Naphthylglyoxylsäure C₁₀H₇COCOHO.

Aethylester: Naphthalin, CS₂ kochen + 133 g AlCl₃ + allm. Oxalesterchlorid.³
Daneben β -Naphthylglyoxylsäureester.³

Nitril: α -Naphthoylechlorid, etw. üb. Hg(CN)₂ 10 Stn. Wb.⁴

56. Naphthaldehydsäure



10 g Acenaphthenchinon, 60 cem 33proz. KOH allm. 140—150°.⁵

57. α -Naphthylformylessigsäure C₁₀H₇CH(CHO)COOH.

Aethylester: 42,8 g α -Naphthylessigester, 25 g Ameisensäureester, 200 cem Ä, 4,6 g Na 2 Stn. stehen. A: 40 g.⁶

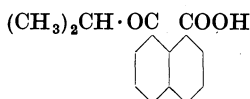
Analog β -Naphthylformylessigester. A: über 90%.⁶

58. β -(Naphthoyle-1-)propionsäure C₁₀H₇COCH₂CH₂COOH.

270 g Naphthalin, 40 g Bernsteinsäureanhydrid, 300 cem CS₂, 45 g AlCl₃ 3 T stehen.⁷

Analog β -(Naphthoyle-2-)propionsäure.⁷

59. 8-Isobutyrylnaphthoesäure-1



2 g 2.2-Dimethylperinaphthindandion-1.3 + 10 cem 50proz. KOH 2 Min. kochen. A: fast quant.⁸

Analog 3-Isobutyrylnaphthoesäure-2. A: gut.⁹ 3-Diaethylacetylnaphthoesäure-3. A: gut.¹⁰

¹ TITLEY: Journ. chem. Soc. London 1928, 2576.

² VORLÄNDER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 27, 2058 (1894).

³ ROUSSET: Bull. Soc. chim. France (3), 17, 301 (1897).

⁴ BOESSNECK: Ber. Dtsch. chem. Ges. 15, 3065 (1882).

⁵ GRAEBE, GFELLER: Liebigs Ann. 276, 13 (1893).

⁶ WISLICENUS, ELVERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 49, 2823 (1916).

⁷ GIUA: Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 2115 (1914). — BORSCHKE, SAUERNHEIMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 1645 (1914).

⁸ FREUND, FLEISCHER: Liebigs Ann. 399, 208 (1913).

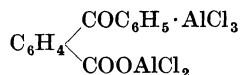
⁹ FREUND, FLEISCHER: Liebigs Ann. 402, 61 (1913).

¹⁰ FREUND, FLEISCHER: Liebigs Ann. 373, 319 (1910).

IV. Verbindungen mit zwei Benzolringen.

Benzophenoncarbonsäuren.

o-Benzoylbenzoesäuren.

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.¹A. Aus Phthalsäureanhydrid, Benzolen und AlCl₃.Zur Erzielung optimaler Ausbeuten ist die Anwendung von zwei Molekülen AlCl₃ notwendig.² Dies wird durch die Bildung einer Anlagerungsverbindungerklärt.^{2, 3}

Als Lösungsmittel dienen meist CS₂ oder Petroläther, öfters auch ein Überschuß des Kohlenwasserstoffes. Bei der Verarbeitung homologer Benzole oder von Naphthalinen usw. kann als Lösungsmittel *Benzol*^{4, 5} dienen, das unter diesen Umständen nicht in Reaktion tritt.⁶ Auch *Nitrobenzol* und *Chlorbenzol* finden Anwendung.

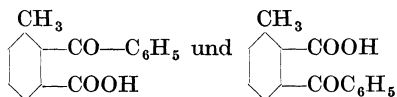
Zur Ausführung der Reaktion werden meist zu einem Teil AlCl₃ 1¹/₂ bis 2 Teile Lösungsmittel und darauf auf einmal ein äquivalentes Gemisch fein gepulverten Phthalsäureanhydrids und Substanz gegeben. Andauerndes Rühren ist von großer Wichtigkeit. Die Reaktion setzt entweder von selbst ein oder wird durch mäßiges Erwärmen eingeleitet. Zum Schluß wird bis zur nahezu vollständigen Beendigung der HCl-Entwicklung am Rückflußkühler gekocht (2 bis 20 Stunden).

Manchmal ist es besser, zu dem Gemisch von Phthalsäureanhydrid, Substanz und Lösungsmittel, das zur Lösung erwärmt und dann wieder unter Rühren abgekühlt wird, das Aluminiumchlorid in kleinen Anteilen zuzufügen.

Man zersetzt dann vorsichtig mit verdünnter HCl, dann Wasser, destilliert mit Wasserdampf das Lösungsmittel ab und kocht den Rückstand *wiederholt* mit Sodalösung aus und fällt schließlich *in der Kälte* die Ketonsäure mit verdünnter HCl oder H₂SO₄.

Wo die Möglichkeit der Bildung von Isomeren vorhanden ist, können zwei verschiedene Verbindungen entstehen.

So bilden sich aus 3-Methylphthalsäureanhydrid *2-Benzoyl-3-* und *6-methylbenzoesäure*.⁷



Analog verhält sich 4-Methylphthalsäureanhydrid⁸ und 3-Sulfophthalsäureanhydrid.⁹

¹ FRIEDEL, CRAFTS: Ann. Chim. (6), **14**, 446 (1888). — GRÄBE, ULLMANN: Liebigs Ann. **291**, 9 (1896).

² HELLER, SCHÜLKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 3627 (1908).

³ GROGGINS: Ind. engin. Chem. **23**, 152 (1931).

⁴ Unter 50° wird auch *o-Dichlorbenzol* nicht von AlCl₃ angegriffen. GROGGINS, NEWTON: Ind. engin. Chem. **22**, 157 (1930).

⁵ HELLER, SCHÜLKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 3627 (1908).

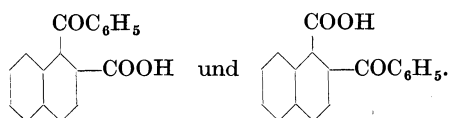
⁶ Siehe auch KROLLPFEIFFER, SCHÄFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 624 (1923).

⁷ MAYER, STARK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2003 (1931).

⁸ HAYASHI: Journ. chem. Soc. London **1930**, 1513.

⁹ SCHWENK, WALDMANN: Ztschr. angew. Chem. **45**, 17 (1932).

Naphthalin-1.2-dicarbonsäureanhydrid gibt¹



Dagegen kann aus Naphthalin-2.3-dicarbonsäureanhydrid nur ein einziges Kondensationsprodukt entstehen.²

Trotz der Möglichkeit von Isomerenbildung reagieren 4-Halogenphthalsäureanhydrid,³ 3.5-Dinitrophthalsäureanhydrid, 3- und 4-Nitrophthalsäureanhydrid einheitlich. Bei letzteren Säuren tritt mit *reinem* AlCl₃ Verharzung ein; mit *feuchtem* AlCl₃ dagegen gelingt die Kondensation gut.⁴

Bei der Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit allen drei Bromtoluolen entsteht dieselbe *Bromtoluylbenzoesäure*. Ob dabei die Methylgruppe oder das Halogen wandert, ist nicht entschieden.⁵

Verhalten der substituierten Phthalsäureanhydride bzw. Halogenbenzole.

Phthalsäureanhydrid reagiert mit Chlorbenzol schwieriger⁶ als mit Benzol, die Ausbeute ist aber sehr gut; mit m-Dichlorbenzol A: fast quantitativ;⁷ mit o-Dichlorbenzol A: 70%;⁸ mit p-Dichlorbenzol A: 28%.^{9,10}

Negative Substitution des Phthalsäureanhydrids erhöht dagegen die Ausbeute wieder:

4-Chlorphthalsäureanhydrid, p-Dichlorbenzol. A: über 50%.¹¹

3.6-Dichlorphthalsäureanhydrid, Chlorbenzol. A: gut.¹²

3.6-Dichlorphthalsäureanhydrid, p-Dichlorbenzol. A: 60%.¹¹

Tetrachlorphthalsäureanhydrid, p-Dichlorbenzol. A: gut.¹¹

3-Sulfophthalsäureanhydrid, p-Dichlorbenzol. A: 40%.¹³

4-Sulfophthalsäureanhydrid, p-Dichlorbenzol. A: 60%.¹³

6-Benzoyl-2-brombenzoesäure A: 89%; 2-Benzoyl-4-brombenzoesäure A: 54%; p-Brom-o-benzoylbenzoesäure A: 43%;¹⁴ 5-Brombenzoylbenzoesäure A: 95%;¹⁵ 5.4'-Dibrombenzoylbenzoesäure A: 81%.¹⁵

¹ WALDMANN: Journ. prakt. Chem. (2), **131**, 71 (1931).

² WALDMANN: Journ. prakt. Chem. (2), **128**, 325 (1930). — Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 1713 (1931).

³ EGERER, HANS MEYER: Monatsh. Chem. **34**, 69 (1913). — WALDMANN: Journ. prakt. Chem. (2), **126**, 69 (1930).

⁴ MITTER: Journ. Indian chem. Soc. **8**, 685 (1931).

⁵ HELLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 793 (1912). — HELLER, BARDEFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 497 (1925). ⁶ A. P. 1746736 (1930).

⁷ GOLDBERG: Journ. chem. Soc. London **1931**, 2829.

⁸ PHILLIPS: Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 473 (1927).

⁹ PHILLIPS: Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 3198 (1926).

¹⁰ Nach einer neueren Angabe beim Erhitzen von 0,1 Mol Phthalsäureanhydrid, 0,5 Mol p-Dichlorbenzol, 0,42 Mol AlCl₃ in 40 Min. auf 110°, 6 Stn. 110° unter Rühren 2'.5'-Dichlorbenzoylbenzoesäure. A: 59,3%. KOGAN, GASSINA: Russ. Ind. organ. Chem. **1**, 87 (1936). ¹¹ ALICE HOFMANN: Diss. Prag (1914).

¹² JAROSCHY: Monatsh. Chem. **34**, 3 (1913) und Privatmitteilung.

¹³ SCHWENK, WALDMANN: Ztschr. angew. Chem. **45**, 17 (1932).

¹⁴ STEPHENS: Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 1952 (1921).

¹⁵ WALDMANN, MATHIOWETZ: Journ. prakt. Chem. (2), **126**, 71 (1930).

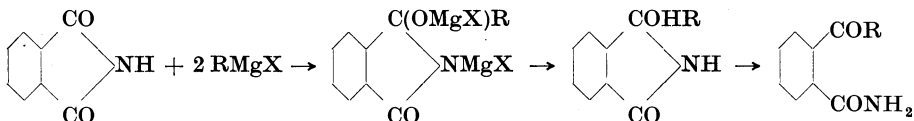
- o*-Benzoylbenzoesäure: Phthalsäureanhydrid, Benzol, AlCl_3 (1).¹
p-Toluybenzoesäure: Phthalsäureanhydrid, Toluol, AlCl_3 (9).²
 2-(2.3-Dimethylbenzoyl)benzoesäure, 3.6-Dichlorderivat: 3.6-Dichlorphthalsäureanhydrid, *o*-Xylol, AlCl_3 (15).
 2-(2.4-Dimethylbenzoyl)benzoesäure: Phthalsäureanhydrid, *m*-Xylol, AlCl_3 (16).
 2-(2.5-Dimethylbenzoyl)benzoesäure: Phthalsäureanhydrid, *p*-Xylol, AlCl_3 (17).³
 2-(3.4-Dimethylbenzoyl)benzoesäure: Phthalsäureanhydrid, *o*-Xylol, AlCl_3 (18).
 2-(4-Aethylbenzoyl)benzoesäure: Phthalsäureanhydrid, Aethylbenzol, AlCl_3 (19).
 2-(4-Propylbenzoyl)benzoesäure: Phthalsäureanhydrid, Propylbenzol, AlCl_3 (26).
 2-(2.4.5-Trimethylbenzoyl)benzoesäure: Phthalsäureanhydrid, Pseudocumol, AlCl_3 (27).³
 2-(2.4.6-Trimethylbenzoyl)benzoesäure: Phthalsäureanhydrid, Mesitylen, AlCl_3 (27).
 2- α -Naphthoylbenzoesäure: Phthalsäureanhydrid, Naphthalin, AlCl_3 (40).
 2-(4-Phenylbenzoyl)benzoesäure: Phthalsäureanhydrid, Diphenyl, AlCl_3 (46).
 2-(Fluorencarbonyl)benzoesäure: Phthalsäureanhydrid, Fluoren, AlCl_3 (48).
 2-(Anthracencarbonyl-9)benzoesäure: Phthalsäureanhydrid, Anthracen, AlCl_3 (52).
 β -Tetrahydronaphthoylbenzoesäure: Tetralin, Phthalsäureanhydrid, AlCl_3 (39a).

B. An Stelle von Phthalsäureanhydrid kann auch *Phthalylchlorid* verwendet werden.

- 2-Benzoylbenzoesäure: Phthalylchlorid, Benzol, AlCl_3 (1).
 2-(3.4-Dimethylbenzoyl)benzoesäure: Phthalylchlorid, *o*-Xylol, AlCl_3 (18).
 1-Benzoylnaphthalin-8-carbonsäure: 1.8-Naphthalylchlorid, Benzol, AlCl_3 (40a).⁴

Methode von GRIGNARD.

Benzoylbenzoesäure, Methyl ester: Phthalsäuredimethylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (1);
Amid: Phthalimid, 2 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (1).



- 2-(4-Propylbenzoyl)benzoesäure: Phthalsäureanhydrid,⁵ 4-PropylMgJ, Ä (26).
 2-Methylbenzophenon-2'-carbonsäure: *o*-TolylMgBr, Ä, Phthalsäureanhydrid⁵ (9a).
 8-*o*-Toluy-1-naphthoesäure: Naphthoesäureanhydrid, *o*-TolylMgBr, Ä.⁶

¹ Wenn das Erwärmen zu rasch erfolgt, entsteht als Nebenprodukt *Diphenylphthalid*. GROGGINS: Ind. engin. Chem. **23**, 152 (1931).

² 2.3.4.5-Tetrachlorderivat A: 94%, Tetrabromderivat A: 89%, Tetrajodderivat A: 91%. LAWRENCE: Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 2579 (1921).

³ Isolierung durch das aus Wasser kristallisierende *Ammoniumsalz* besonders geeignet.

⁴ In Acetylentetrachlorid.

⁵ Das Phthalsäureanhydrid muß im Überschuß angewendet werden. Analog die Reaktion mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä und α -NaphthylMgBr, Ä. WEIZMANN, BERGMANN, BERGMANN: Journ. chem. Soc. London **1935**, 1367. Der Überschuß an AlCl_3 verhindert Weiterschreiten der Reaktion.

⁶ WEISS, FASTMANN: Monatsh. Chem. **47**, 727 (1926). Analog 8- α -Naphthoylnaphthalin-1-carbonsäure.

m-Benzoylbenzoesäuren.

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

3-Benzoylbenzoesäure: Isophthalsäurechlorid, Benzol, AlCl_3 . m-Carbomethoxybenzoylchlorid, Benzol, AlCl_3 (2).

2.4-Dimethylbenzoyl-m-benzoesäure: m-Carbomethoxybenzoylchlorid, m-Xylol, AlCl_3 (20).

Methode von DÖBNER.¹

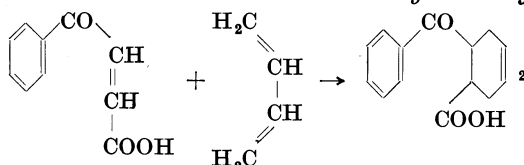
3-Benzoylbenzoesäure: Benzoesäureanhydrid, Benzoesäureester oder Benzoylchlorid, ZnCl_2 (2).

p-Benzoylbenzoesäuren.

4-Benzoylbenzoesäure: Terephthalylchlorid, Benzol, AlCl_3 ; Nitril: 4-Aminobenzophenon nach SANDMEYER (3).

Weitere Verbindungen.

Aroylacrylsäuren verbinden sich glatt und fast quantitativ mit Butadien oder 2.3-Dimethylbutadien in Alkohol bei 100° zu Tetrahydrobenzoylbenzoesäuren:



4-Phenylbenzoylameisensäure, Aethylester: Diphenyl, Aethoxalylchlorid, AlCl_3 (4).

Phenylbenzoylessigsäure, Methylester: Desoxybenzoin-Na, Chlorameisensäuremethylester; Nitril: Benzylcyanid, NaNH_2 mit Benzoesäureester oder Benzoylchlorid (5).

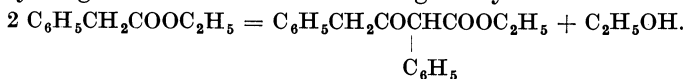
2-Phenacylbenzoesäure: 2-Phenylhydrindon-1 mit Luft oder NaOH ·Homophthalsäureanhydrid, Benzol, AlCl_3 (6).

Diphenylbrenztraubensäure: Benzophenon, Chloressigester;³ Chlorchlorid: Diphenyldiazomethan, Oxalylchlorid (7).

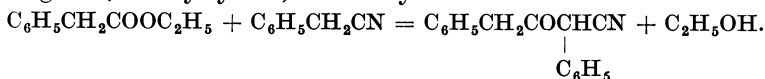
α -Tolyl- β -toluylpropionsäure: Maleinsäureanhydrid, Toluol, AlCl_3 oder β -Toluylacrylsäure, Toluol, AlCl_3 (24a).

4-Benzoylphenylessigsäure, 2-Nitroderivat: 4-Brom-3-nitrobenzophenon, Na-Malonester (8).

α - γ -Diphenylacetessigsäure, Aethylester: Durch Kondensation von zwei Molekülen Phenylessigester nach Art der Acetessigestersynthese:



Na-Aethylat, Phenylessigester. Oder Phenylbromessigester, Mg. Oder Phenylessigester, CO. Methylester: Dibenzylketon-Na, Dimethylcarbonat. Nitril: Phenylessigester, Benzylcyanid, Na-Aethylat:



Amid: 1.3-Diphenylcyclobutandion-2.4, NH_3 (10).

¹ DÖBNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 14, 648 (1881). — Liebigs Ann. 210, 278 (1881). Diese Methode hat keine praktische Bedeutung mehr.

² FIESER, FIESER: Journ. Amer. chem. Soc. 57, 1679 (1935).

³ TROELL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 2497 (1928).

Diphenylmethylacetessigsäure, Aethylester: Na-Acetessigester, Diphenylbrommethan (11a).

α-Phenyl-β-benzoylpropionsäure, Nitril: Benzalacetophenon (oder Chlorbenzylacetophenon), KCN, Essigsäure (11).

α-Benzoylhydrozimtsäure, Aethylester: Na-Benzoylessigester, Benzylchlorid (12).

β-Benzoylhydrozimtsäure: Phenylbernsteinsäureanhydrid, Benzol, AlCl₃; *Aethylester*: Desoxybenzoin-Na, Bromessigester (13).

α,α-Diphenylacetessigsäure, Hexanitroaethylester: Na-Acetessigester, Pikrylchlorid (14).

β-Phenacylhydrozimtsäure, Aethylester: Acetophenon-Na, Zimtsäureester, 2-Phenyl-3-benzoylcyclopropan-carbonsäure-1-ester, Zn, Eisessig (21).

α-Phenacylhydrozimtsäure, β-Chlorderivat: 2-Phenyl-3-benzoylcyclopropan-carbonsäure-1, Eg-HCl (22).

α-Desylpropionsäure, Aethylester: Desoxybenzoin-Na, α-Brompropionsäureester (23).

β-Desylpropionsäure, Aethylester: analog (23).

α-Benzhydrilacetessigsäure, Aethylester: Na-Acetessigester, Diphenylbrommethan, Acetessigester, Benzhydrol (24).

α,β-Diphenylävlulinsäure, Nitril: α-Phenyl-α-(α-chlorbenzyl)aceton, KCN (25).

Aethylbenzylbenzoylessigsäure, Aethylester: α-Benzoylbuttersäureester-Na, Benzylchlorid (28).

Ungesättigte Verbindungen.

α-Benzoylzimtsäure, Aethylester: Benzoylessigester, Benzaldehyd mit NH₃ oder Piperidin; *Nitril*: Benzoylacetnitril, Benzaldehyd, Piperidin (34).

α-Diphenylmethylenacetessigsäure, Aethylester: Cu-Acetessigester, Diphenyl-dichlormethan (37).

Chalkon-α-carbonsäure, Aethylester: Benzoylessigester, Benzaldehyd, Piperidin (32).

Verbindungen mit drei oder vier Benzolringen.

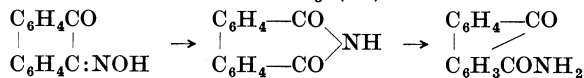
α,β-Diphenyl-γ-benzoylbuttersäure, Methylester: Benzalacetophenon, Phenyl-essigsäuremethylester, Na-Methylat (47).

2-Benzoyltriphenyllessigsäure: 1.3.3-Triphenylinden, Eg-CrO₃ (53).

Cyclische Verbindungen.

6-Isobutyrylacenaphthencarbonsäure - 5: 5.6-Dimethylmalonylacenaphthen, KOH (29).

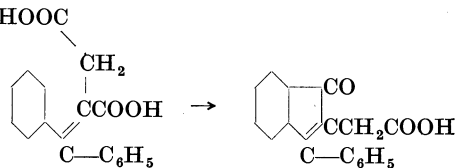
Fluorenoncarbonsäure-4: Diphensäure, H₂SO₄, Diphensäureanhydrid, AlCl₃; *Nitril*: Phenanthrenchinonmonoxim, PCl₅ (30).



Fluorenoxalsäure, Aethylester: Fluoren-K, Diaethylalat (31).

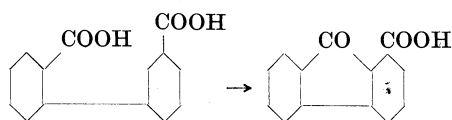
Octahydrophenanthroylbenzoesäure: Phthalsäureanhydrid, sym. Octahydrophenanthren, AlCl₃, Tetrachloraethan.¹

(3-Phenylindon-1-yl-2-)essigsäure: γγ-Diphenylitaconsäureanhydrid, AlCl₃ (33 b).

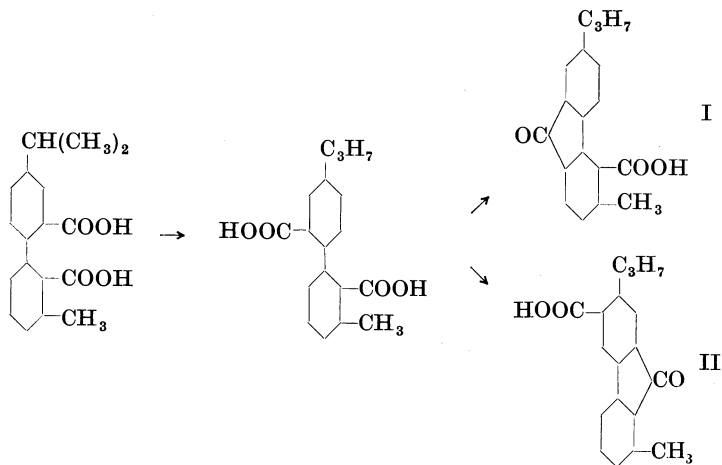


¹ BARNETT, GOODWAY, LAWRENCE: Journ. chem. Soc. London 1935, 1684.

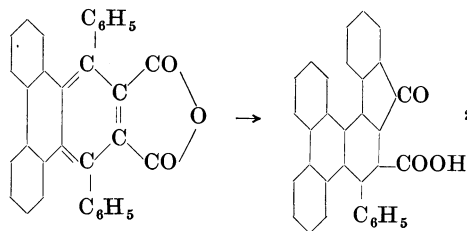
Fluorenoncarbonsäure-1: Isodiphensäure, H_2SO_4 (33).



Methylisopropylfluorencarbonsäure: Bei Einwirkung von 95proz. H_2SO_4 auf Retendiphensäure ($110-115^\circ$) entsteht hauptsächlich Säure I, bei gew. Temp. hauptsächlich Säure II.¹

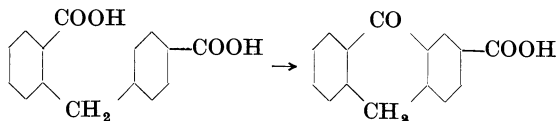


2-Phenyl-3.4-(o.o'-biphenylen)fluorenoncarbonsäure: 3.6-Diphenyl-4.5-(o.o'-biphenylen)phthalsäureanhydrid, Bzl mit 6 Mol $AlCl_3$ kochen:



Anthranol-9-carbonsäure-4: Ditandicarbonsäure-2.2, HJ oder mit H_2SO_4 (35).

Anthranol-9-carbonsäure-2: analog:



Dibenzocycloheptadien-1.3-on-6-carbonsäure-5, Aethylester: Diphenyldiessigsäure-2.2'-ester, Na (36).

(Phenylindonyl)essigsäure: γ,γ -Diphenylitaconsäure, H_2SO_4 (38).

2.4-Diphenylcyclohexen-4-on-6-carbonsäure-1, Aethylester: Benzalacetophenon, Na-Acetessigester. Oder mit Piperidin, Pyridin oder HCl. β -Anilino- β -phenylpropionphenon, Acetessigester, Piperidin (39).

2-Hydrindon-1-carbonsäure, Aethylester: o-Phenylendiessigester, Na (33a).

¹ ADELSON, BOGERT: Journ. Amer. chem. Soc. 58, 2236 (1936).

² DILTHEY, TER HORST, SCHAEFER: Journ. prakt. Chem. (2), 148, 53 (1937).

2.3-Diphenylencyclopenten-2-on-5-carbonsäure-1, Aethylester: Phenanthroxylencetessigester, HJ (41).

Allochrysoketoncarbonsäure: 1-Phenyl-naphthalindicarbonsäure-2.3, H₂SO₄ oder 1-Phenyl-naphthalindicarbonsäure-2.3-anhydrid, AlCl₃ (42).

Bz-1-Benzanthroncarbonsäure: Benzanthron, CCl₄ mit AlCl₃ oder Cu-Bronze (43).

Benzanthroncarbonsäure-6: Ditandicarbonsäure-2.4', Glycerin, H₂SO₄ (44).

Benzanthroncarbonsäure-8:8-(o-Carbomethoxyphenyl)-1-naphtholsäuremethyl-ester, H₂SO₄ (44a).

Bz-2-Benzanthroncarbonsäure: 1-(2-Carboxyphenyl)naphthalincarbonsäure-3 mit H₂SO₄ oder Chlorid mit AlCl₃. 3.4-Benzofluorenoncarbonsäure-1, H₂SO₄ (45).

α,α-Diphenylen-β-benzoylpropionsäure, Aethylester: Fluorencarbonsäure-9-aethylester-Na(K), ω-Bromacetophenon (49).

β-3-Pyrenoylpropionsäure: Pyren, Bernsteinsäureanhydrid, AlCl₃ (50).

o-(Pyrenoyl-3-)benzoesäure: Pyren, Phthalsäureanhydrid, Bzl, AlCl₃ (50b).

β-(3-Acenaphthoyl)propionsäure: Acenaphthen, Bernsteinsäureanhydrid, AlCl₃ (51).

Benzobenzanthroncarbonsäure: 1.1-Dinaphthyl-8.8'-dicarbonsäure mit ZnCl₂ oder H₂SO₄ (54).

β-2-Fluoroylpropionsäure: Fluoren, Bernsteinsäureanhydrid, AlCl₃ (50a).

β-5-Hydrindoylpropionsäure: Hydrinden, Bernsteinsäureanhydrid, AlCl₃.¹

β-9-Phenanthroylpropionsäure: 9-PhenanthroylMgBr, Ä, Bernsteinsäureanhydrid, Ä kochen.²

Beschreibung der Synthesen.

1. 2-Benzoylbenzoesäure C₆H₅COC₆H₄COOH.

1. 100 g Phthalsäureanhydrid, 400 ccm Bzl + in 1 St. 180 g AlCl₃ 20°, 2 Stn. Wb. A: 97%³

2. 8 g Bzl, 20 g Phthalychlorid, 50 ccm CS₂ 0° + 15 g AlCl₃ mehrere Stunden schütteln, dann 15° 2 T stehen.⁴

Methylester: Phthalsäuredimethylester, C₆H₅MgBr, Ä.⁵

Amid: Phthalimid, 2 C₆H₅MgBr, Ä 0°.⁶

2. 3-Benzoylbenzoesäure C₆H₅COC₆H₄COOH.

1. Isophthalsäurechlorid, Bzl, AlCl₃.⁷

2. 30 g Benzoesäureanhydrid + 38 g Benzoylchlorid + mehrmals je 1 g ZnCl₂ 8 Stn. 180—200°. A: mäßig.⁸ Oder mit Benzoesäureester, ZnCl₂, A: gering.⁹

3. 5 g m-Carbomethoxybenzoylchlorid, 90 ccm Bzl, 9 g AlCl₃ 5 Stn. 45—50°, 7 Stn. 80°, Vers. A: 3,9 g.¹⁰

¹ In Tetrachloraethan-Nitrobenzol. FIESER, SELIGMANN: Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 883 (1937).

² BERGMANN, BLUM-BERGMANN: Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 1441 (1937).

³ HELLER, SCHÜLKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 3631 (1908). — RUBIDGE, QUAA: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 733 (1914).

⁴ SCHEIBER: Liebigs Ann. **389**, 123 (1912).

⁵ GUYOT, CATEL: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 555 (1906).

⁶ BÉIS: Compt. rend. Acad. Sciences **139**, 62 (1904).

⁷ ADOR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**, 320 (1880).

⁸ DOEBNER: Liebigs Ann. **210**, 278 (1881).

⁹ SENFF: Liebigs Ann. **220**, 250 (1883).

¹⁰ SMITH: Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 1921 (1921).

3. 4-Benzoylbenzoesäure $C_6H_5COC_6H_4COOH$.Terephthalylchlorid, Bzl, $AlCl_3$.¹Nitril: 4-Aminobenzophenon nach SANDMEYER.²4. 4-Phenylbenzoylameisensäure $C_6H_5C_6H_4COCOOH$.Aethylester: Aethoxalylchlorid auf Diphenyl, CS_2 , $AlCl_3$ tropfen, kochen.³5. Phenylbenzoylessigsäure $C_6H_5COCH(C_6H_5)COOH$.Methylester: Desoxybenzoin + Na-Aethylat, \ddot{A} 200° bis weiße Nebel, + \ddot{A} , + viel Chlorameisensäuremethylester Wb.⁴Nitril: 30 g Benzylcyanid, 12 g $NaNH_2$ + Benzoesäureester, 80 g \ddot{A} 1/2 St. stehen oder + 18 g Benzoylchlorid, \ddot{A} . A: 25 g.⁵4.4'-Dinitronitril: 4-Nitrobenzaldehyd, KCN, Eg 24 Stn. stehen. A: 85%.⁶6. 2-Phenacylbenzoesäure $C_6H_5COCH_2C_6H_4COOH$.1. 2-Phenylhydrindon-1 + Luft 3 Mon. stehen oder in \ddot{A} + NaOH schütteln.⁷2. 10 g Homophthalsäureanhydrid, 100 g Bzl, 12 g $AlCl_3$ 3 Stn. kochen.⁸7. Diphenylbrenztraubensäure $(C_6H_5)_2CHCOCOOH$.Chlorchlorid: 10 g Diphenyldiazomethan, 100 ccm Petrolaether in 1 1/2 Stn. auf 6,5 g Oxalylchlorid, 100 ccm Petrolaether E.K., stehen.⁹8. 4-Benzoylphenylelessigsäure $C_6H_5COC_6H_4CH_2COOH$.2-Nitroderivat: 6,1 g 4-Brom-3-nitrobenzophenon, 7 g Na-Malonester, 120 ccm \ddot{A} 45 Stn. kochen.¹⁰9. 2-p-Toluybenzoesäure $CH_3C_6H_4COC_6H_4COOH$.50 g Phthalsäureanhydrid, 200 g Toluol 0° + 100 g $AlCl_3$, rühren bei 10—20°, in 45 Min. auf 90°, 2 1/2 Stn. 90° oder 10 Stn. kochen. A: 97%.¹¹

9a. o-Toluybenzoesäure.

80 g o-Bromtoluol, 175 ccm \ddot{A} , Mg 0°, + in 1 St. 62 g Phthalsäureanhydrid, 300 g Bzl, 1 St. rühren 20°, 1/2 St. kochen. A: über 60%.¹²10. α,γ -Diphenylacetessigsäure $C_6H_5CH_2COCH(C_6H_5)COOH$.Methylester: 20 g Dibenzylketon, 4,4 g Na, 17,2 g Dimethylcarbonat, 150 ccm \ddot{A} 20° 12 Stn. stehen. A: 7,5 g Na-Salz.¹³Aethylester: 1. Phenylbromessigester, Mg.¹⁴2. Na-Aethylat (aus 9,2 g Na), 65 g Phenylelessigester 1/2 St. Wb. rühren. A: fast quant.¹⁵¹ NOELTING, KOHN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 147 (1886).² AHRENS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 2957 (1887).³ ROUSSET: Bull. Soc. chim. France (3), **17**, 809 (1897).⁴ RATTNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 1321 (1888).⁵ BODROUX: Bull. Soc. chim. France (4), **9**, 651, 728 (1911).⁶ HELLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 291 (1913).⁷ AUWERS, AUFFENBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 109 (1919).⁸ GRAEBE, TRÜMPY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 377 (1898).⁹ STAUDINGER, ANTHES, PFENNINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 1940 (1916).¹⁰ BORSCHKE, STACKMANN, MAKAROW-SEMLIANSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 2243 (1916).¹¹ McMULLEN: Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 1965 (1921). — Org.-Synth. I, 503 (1932). ¹² SCHOLL, DONATH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 320 (1931).¹³ SCHROETER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 2712 (1916).¹⁴ SALKIND, BASKOW: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 477 (1914).¹⁵ VOLHARD: Liebigs Ann. **296**, 2 (1897).

3. 8,7 g K, 36,9 g Phenylessigester + 1500 ccm CO 5 Stn. schütteln. A: 2 g.¹
Nitril: Phenylessigester, Benzylcyanid, alk. Na-Aethylat Wb.²
Amid: 1 g 1.3-Diphenylcyclobutandion-2.4, 10 ccm Methanol + 5 Tr. konz. NH₃
 2 Min. stehen. A: 0,5 g.³

11. *α-Phenyl-β-benzoylpropionsäure* C₆H₅COCH₂CH(C₆H₅)COOH.

Nitril: 208 g Benzalacetophenon, 3,5 l 95proz. A, 60 g Eg 35° + 130 g KCN, 375 ccm Wasser in 15 Min., 3 Stn. rühren 35°, 50 Stn. i. d. K. stehen. A: 96%.⁴

11a. *Diphenylmethylacetessigsäure*.

Aethylester: 2,3 g Acetessigester, 24,7 g Diphenylbrommethan, 2,3 g Na, 35 ccm A 1/2 Stn. Wb. A: 9,7 g.⁵

12. *α-Benzoylhydrozimtsäure* C₆H₅COCH(CH₂C₆H₅)COOH.

Aethylester: 40 g Benzoylessigester + 5 g Na, 50 g A + 27 g Benzylchlorid 2 Stn. Wb. A: gut.⁶

13. *β-Benzoylhydrozimtsäure* C₆H₅COCH(C₆H₅)CH₂COOH.

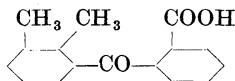
Phenylbernsteinsäureanhydrid, Bzl, AlCl₃.⁷

Aethylester: 5 g Desoxybenzoin + 0,7 g Na, 7 g A + Bromessigester E. K. A: gut.⁸

14. *α,α-Diphenylacetessigsäure* CH₃COC(C₆H₅)₂COOH.

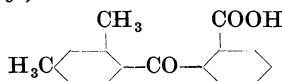
Hexanitroaethylester: Na-Acetessigester, A + Pikrylchlorid 1/2 St. Wb. oder 24 Stn. stehen. A: gut.⁹

15. *2-(2.3-Dimethylbenzoyl)benzoesäure*



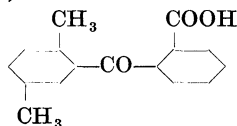
3.6-Dichlorderivat: 100 g 3.6-Dichlorphthalsäureanhydrid, 150 g o-Xylol + allm. 200 g AlCl₃ 4 Stn. Wb. A: sehr gut.¹⁰

16. *2-(2.4-Dimethylbenzoyl)benzoesäure*



200 g Phthalsäureanhydrid, 220 g m-Xylol, 300 g Ligroin (80—100°) kochen + allm. 200 g AlCl₃. A: 95%.¹¹

17. *2-(2.5-Dimethylbenzoyl)benzoesäure*



Phthalsäureanhydrid, p-Xylol, AlCl₃ Wb. A: sehr gut.¹²

¹ SCHEIBLER, SCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1194 (1925).

² SCHICKLER: Diss. Leipzig (1894).

³ STAUDINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 539 (1911).

⁴ Org.-Synth. 10, 80 (1930).

⁵ KÁGI: Liebigs Ann. 420, 64 (1920).

⁶ PERKIN, STENHOUSE: Journ. chem. Soc. London 59, 1006 (1891).

⁷ HAHN: Liebigs Ann. 354, 148 (1907).

⁸ THIELE, STRAUS: Liebigs Ann. 319, 164 (1901).

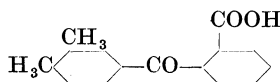
⁹ DITTRICH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 23, 2720 (1890).

¹⁰ HARROP, NORRIS, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London 95, 1314 (1909).

¹¹ SCHOLL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 353 (1910).

¹² MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 15, 637 (1882).

18. 2-(3,4-Dimethylbenzoyl)benzoesäure



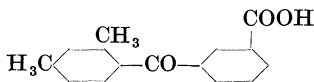
1. 100 g Phthalsäureanhydrid, 150 g o-Xylol kochen + 100 g Petroläther (60—70°) schütteln, auf 100 g AlCl_3 , 100 g Petroläther. 12 Stn. Wb. A: sehr gut.^{1, 2}

2. 30 g Phthalylechlorid, 40 g o-Xylol, 250 ccm CS_2 + allm. 25 g AlCl_3 6 Stn. 20°.³

19. 2-(4-Aethylbenzoyl)benzoesäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

20 g Aethylbenzol, 29 g Phthalsäureanhydrid, 300 ccm CS_2 + allm. 50 g AlCl_3 8 Stn. kochen.⁴

20. 2,4-Dimethylbenzoyl-m-benzoesäure



5 g m-Carbomethoxybenzoylchlorid, 40 ccm m-Xylol, 8,5 g AlCl_3 5 Stn. 20°, 6 Stn. Wb. A: 4 g.⁵

21. β -Phenacylhydrozimtsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOH}$.

Aethylester: 1. 34 g Acetophenon, 50 g Zimtsäureester E.K. + 19 g Na-Aethylat, Ä 3 T stehen.⁶

2. 2-Phenyl-3-benzoylcyclopropan-carbonsäure-1-ester + üb. Zinkstaub, Eg $\frac{1}{2}$ St. kochen.⁷

22. α -Phenacylhydrozimtsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

β -Chlorderivat: 2-Phenyl-3-benzoylcyclopropan-carbonsäure-1, Eg + HCl sätt.⁷

23. α -Desylpropionsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

Aethylester: 2 g Desoxybenzoin, alk. Na-Aethylat, α -Brompropionsäureester 10 Min. Wb. A: 1,5 g.⁸

Analog β -Desylpropionsäureester.⁸

24. α -Benzhydrylacetessigsäure $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH}(\text{COCH}_3)\text{COOH}$.

Aethylester: 1. 24,7 g Diphenylbrommethan + 2,3 g Na, 35 ccm A, 13 g Acetessigester, Bzl 3 Stn. Wb. A: 7,2 g.⁹

2. Benzhydrol, Acetessigester.¹⁰

24 a. α -Tolyl- β -toluylpropionsäure $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{COOH}$.

1. 10 g Maleinsäureanhydrid, 300 ccm Toluol Wb. + in 1 St. 75 g AlCl_3 . 12 Stn. rühren. A: 20%.¹¹

2. 15 g β -Toluylacrylsäure, 200 ccm Toluol Wb. + in $\frac{1}{2}$ St. 50 g AlCl_3 . 10 Stn. rühren. A: 20%.¹¹

¹ Siehe Note 12 auf S. 1292.

² WILLGERODT, MAFFEZZOLI: Journ. prakt. Chem. (2), **82**, 207 (1910).

³ COPISAROW, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London **107**, 882 (1915).

⁴ SCHOLL, POTSCHWAUSCHEG, LENKO: Monatsh. Chem. **32**, 691 (1911).

⁵ SMITH: Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 1921 (1921).

⁶ STOBBE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 655 (1901).

⁷ KOHLER, STEELE: Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 1102 (1919).

⁸ KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 1351 (1888).

⁹ RUPE, KÄGI: Liebigs Ann. **420**, 64 (1920).

¹⁰ FOSSE: Bull. Soc. chim. France (4), **3**, 1076 (1908).

¹¹ PUMMERER, BUCHTA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 1010 (1936).

25. α - β -Diphenyllävulinsäure $C_6H_5CH(COCH_3)CH(C_6H_5)COOH$.

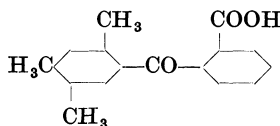
Nitril: 1 g α -Phenyl- α -(α -chlorbenzyl)aceton, 1 g KCN, A, Wasser 10 Min. kochen. A: über 50%.¹

26. 2-(4-Propylbenzoyl)benzoesäure $C_2H_5CH_2C_6H_4COC_6H_4COOH$.

1. 16 g Propylbenzol, 20 g Phthalsäureanhydrid, 160 ccm CS_2 , 36 g $AlCl_3$ 9 Stn. kochen. A: 90%.²

2. 4-PropylMgJ, Ä + Phthalsäureanhydrid.²

27. 2-(2.4.5-Trimethylbenzoyl)benzoesäure



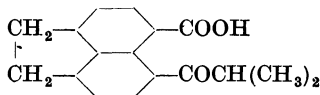
Pseudocumol, Phthalsäureanhydrid, $AlCl_3$, Petroäther 70—85°. A: 75%.³

Analog 2-(2.4.6-Trimethylbenzoyl)benzoesäure. A: 75%.⁴

28. Äthylbenzylbenzoylessigsäure $C_6H_5COC(C_2H_5)(CH_2C_6H_5)COOH$.

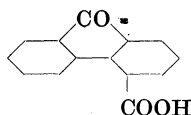
Äthylester: 15 g α -Benzoylbuttersäureester, 1,6 g Na-Staub, Toluol, 12 g Benzylchlorid 1 St. kochen. A: über 75%.⁵

29. 6-Isobutyrylacenaphthencarbonsäure-5



1 g 5.6-Dimethylmalonylacenaphthen, 50proz. KOH 5 Min. kochen. A: 1,1 g.⁶

30. Fluorenoncarbonsäure-4



1. 10 g Diphensäure, 25 ccm H_2SO_4 10 Min. 150°.⁷

2. 10 g Diphensäureanhydrid, 750 ccm Bzl, 30 g $AlCl_3$ 1/2 St. kochen. A: 50%.⁸

Nitril: Phenanthrenchinonmonoxim, Ä, PCl_5 dest.⁹

31. Fluorenoxalsäure



Äthylester: 60 g Diaethyloxalat auf 15,6 g K, 50 g A, 300 g Ä, nach 1/2 St. + 64 g Fluoren, 350 g Ä. 2 T stehen. A: 90%.^{10, 11}

¹ GOLDSCHMIEDT, KNÖPFER: Monatsh. Chem. **19**, 410 (1898).

² Siehe Note 4 auf S. 1293.

³ ELBS: Journ. prakt. Chem. (2), **41**, 122 (1890).

⁴ GRESLY, MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**, 939 (1882).

⁵ HOPE, PERKIN: Journ. chem. Soc. London **95**, 2050 (1909).

⁶ FREUND, FLEISCHER: Liebigs Ann. **399**, 220 (1913).

⁷ STOBBE, SEYDEL: Liebigs Ann. **370**, 134 (1909).

⁸ PICK: Monatsh. Chem. **25**, 980 (1904).

⁹ BORSCHKE, SANDER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 2825 (1914).

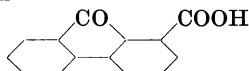
¹⁰ WISLICHENUS, MOCKER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2785 (1913).

¹¹ WISLICHENUS, WEITEMEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 978 (1921).

32. Chalkon- α -carbonsäure $C_6H_5COC(:CHC_6H_5)COOH$.

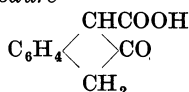
Aethylester: 9,6 g Benzoylessigester, 5,3 g Benzaldehyd, 5—6 Tr. Piperidin 12 Stn. 20°. A: gut.¹

33. Fluorenoncarbonsäure-1



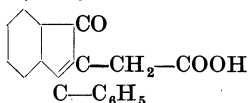
2 g Isodiphensäure, 10 ccm H_2SO_4 5 Min. 140—150°. A: 12%.²

33 a. 2-Hydrindon-1-carbonsäure



5 g Na-Staub, 75 ccm Toluol 100° + 24 g o-Phenylendiessigester, 50 g Toluol 2 Stn. Wb., 12 Stn. stehen. A: 90%.³

33 b. (3-Phenylindon-1-yl-2-)essigsäure



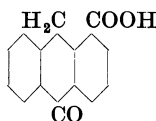
$\gamma\gamma$ -Diphenylitaconsäureanhydrid, Nitrobenzol, $AlCl_3$ 24 Stn. rühren, 1 St. Wb.⁴

34. α -Benzoylzimtsäure $C_6H_5COC(:CHC_6H_5)COOH$.

Aethylester: 50 g Benzoylessigester, 27,5 g Benzaldehyd + 1 Vol. alk. NH_3 20° oder + 40 Tr. Piperidin 3 T — 6°. A: gut.⁵

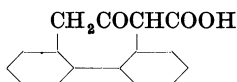
Nitril: 5,6 g Benzoylacetnitril, 4,2 g Benzaldehyd, 15 ccm A + 2 Tr. Piperidin kurz rühren. A: 7,5 g.⁶

35. Anthranol-9-carbonsäure-4



- 11 g Diphenylmethandicarbonsäure-2.2, 6 ccm HJ 50proz., 0,9 g P 210—220°. ⁷
- Diphenylmethandicarbonsäure-2.2 + H_2SO_4 100°. ⁷

36. 1.2.3.4-Dibenzocycloheptadien-1.3-on-6-carbonsäure-5



Aethylester: 14,6 g Diphenyldiessigsäure-2.2'-ester, 150 ccm Bzl, 2,1 g Na-Pulver 1 St. kochen. A: 11,2 g.⁸

37. α -Diphenylmethylenacetessigsäure $CH_3COC[:C(C_6H_5)_2]COOH$.

Aethylester: 24 g Diphenyldichlormethan, 32 g Cu-Acetessigester, 150 g Bzl mehrere Stunden kochen.⁹

¹ RUHEMANN: Journ. chem. Soc. London **83**, 720 (1903).

² MAYER, FREITAG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 356 (1921).

³ PERKIN, TITLEY: Journ. chem. Soc. London **121**, 1565 (1922).

⁴ BORSCHKE: Liebigs Ann. **526**, 1 (1936).

⁵ CRUIKSHANKS: Journ. prakt. Chem. (2), **89**, 194 (1914).

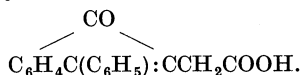
⁶ KAUFFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 527 (1917).

⁷ GRAEBE, JUILLARD: Liebigs Ann. **242**, 255 (1887).

⁸ KENNER: Journ. chem. Soc. London **103**, 626 (1913).

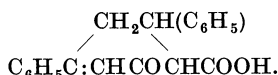
⁹ KLAGES, FANTO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1434 (1899).

38. (Phenylindonyl)essigsäure



γ,γ -Diphenylitaconsäure, H_2SO_4 5° 5 Stn. stehen. A: 70%.¹

39. 2,4-Diphenylcyclohexen-4-on-6-carbonsäure-1



Aethylester: 2 g Benzalacetophenon, wenig A, 2 g Acetessigester + 0,2 g Na, 6 ccm A $\frac{3}{4}$ Stn. Wb. (oder mit Piperidin, Pyridin oder HCl).² Oder β -Anilino- β -phenylpropiofenon, Acetessigester, 1 Tr. Piperidin stehen.³

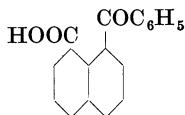
39 a. β -Tetrahydronaphthoylbenzoesäure.

88 g Tetralin, 50 g Phthalsäureanhydrid, 250 g Benzol, 60 g AlCl_3 5—6 Stn. 60—70°. A: 91%.⁴

40. 2- α -Naphthoylbenzoesäure $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

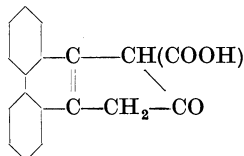
50 g Phthalsäureanhydrid, 65 g Naphthalin, 115 g Bzl, 100 g AlCl_3 8 Stn. rühren. A: 97%.⁵

40 a. 1-Benzoylnaphthalin-8-carbonsäure



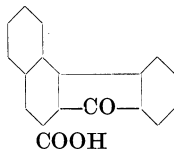
8,4 ccm Benzol, 100 ccm Tetrachloraethan, 30 g AlCl_3 3 Stn. stehen E.K. Auf 20 g 1,8-Naphthalylehlorid, 100 ccm Tetrachloraethan in 10 Min. 1 T 0°, 1 T 20°, 1 St. 30—40°. A: 72%.⁶

41. 2,3-Diphenylcyclopenten-2-on-5-carbonsäure-1



Aethylester: Phenanthroxylenacetessigester, rauch. HJ kurz kochen.⁷

42. Allochrysoketoncarbonsäure



1. 40 g 1-Phenyl-naphthalindicarbonsäure-2,3, 200 ccm H_2SO_4 kurz 100°. A: quant.⁸

¹ STOBEE, VIEWEG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 1728 (1902).

² DIECKMANN, FISCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 970 (1911).

³ MAYER: Bull. Soc. chim. France (4), **19**, 428 (1916).

⁴ SCHROETER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 2245 (1921). — D. R. P. 346673 (1921).

⁵ HELLER, SCHÜLKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 3633 (1908).

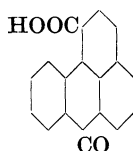
⁶ MASON: Journ. chem. Soc. London **125**, 2121 (1924).

⁷ JAPP, KLINGEMANN: Journ. chem. Soc. London **59**, 9 (1891).

⁸ BUCHER: Journ. Amer. chem. Soc. **30**, 1257 (1908).

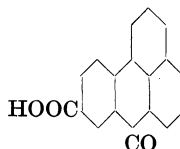
2. 60 g 1-Phenyl-naphthalindicarbonsäure-2.3-anhydrid, 420 ccm Bzl + in $\frac{1}{2}$ St. 100 g AlCl_3 . 4 Stn. 70° . A: 60 g.¹

43. *Bz-1-Benzanthroncarbonsäure*



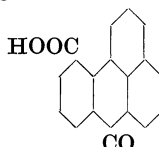
300 g CCl_4 , 46 g Benzanthron, 14,6 g AlCl_3 3 Stn. Rohr $180-185^\circ$ oder + Cu-Bronze 18 Stn. $160-165^\circ$.²

44. *Benzanthroncarbonsäure-6*



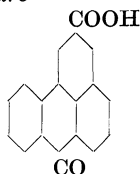
Diphenylmethandicarbonsäure-2.4', 30 T. 90proz. H_2SO_4 10 Min. 76° + 15 Vol. Glycerin $\frac{3}{4}$ Stn. $100-120^\circ$.³

44a. *Benzanthroncarbonsäure-8*



8-(o-Carbomethoxyphenyl)-1-naphthoesäuremethylester, H_2SO_4 erhitzen. A: quant.⁴

45. *Bz-2-Benzanthroncarbonsäure*



1. 15 g 1-(2-Carboxyphenyl)naphthalindicarbonsäure-3 + 150 g H_2SO_4 20° 24 Stn. stehen, oder + 25 g PCl_5 , 50 ccm Bzl $\frac{1}{2}$ St. kochen, Chlorid in 100 ccm CS_2 + 30 g AlCl_3 3 Stn. 60° . A: quant.⁵

2. 3.4-Benzofluorenoncarbonsäure-1, H_2SO_4 24 Stn. stehen.⁶

46. *2-(4-Phenylbenzoyl)benzoesäure* $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

30 g Diphenyl, 70 g Phthalsäureanhydrid, 80 ccm CS_2 4 Stn. Wb. mit 100 g AlCl_3 . A: 86,8%.⁷

¹ SCHAARSCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 48, 1830 (1915).

² A. P. 1990807 (1935).

³ D. R. P. 254023 (1912).

⁴ RULE, PURSELL: Journ. chem. Soc. London 1935, 571.

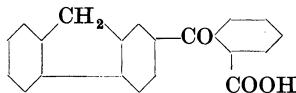
⁵ SCHAARSCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 50, 300 (1917).

⁶ SCHAARSCHMIDT, KORTEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 51, 1076 (1918).

⁷ SCHOLL, NEOVIUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 1078 (1911).

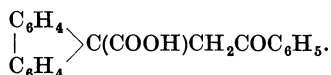
47. α,β -Diphenyl- γ -benzoylbuttersäure $C_6H_5COCH_2CH(C_6H_5)CH(C_6H_5)COOH$.
 Methylester: 10,4 g Benzalacetophenon, 7,5 g Phenyllessigsäuremethylester,
 25 ccm Methanol + 0,3 g Na, 5 ccm Methanol 24 Stn. 40°. A: fast quant.¹

48. 2-(Fluorencarboyl-2)benzoesäure



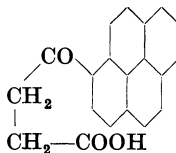
30 g Fluoren, 20 g Phthalsäureanhydrid, 500 ccm Petrolaether (60—70°) + 40 g $AlCl_3$ 2 Stn. kochen.²

49. α,α -Diphenyl- β -benzoylpropionsäure



Aethylester: Fluorencarbonsäure-9-aethylester-Na(K), A, Ä, ω -Bromacetophenon
 80°, H_2 -Strom. A: über 90%.³

50. β -3-Pyrenoylpropionsäure



Bernsteinsäureanhydrid, Bzl, E.K. + $AlCl_3$ + Pyren. A: 96%.⁴

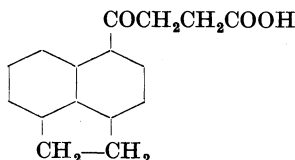
50 a. β -2-Fluoroylpropionsäure.

50 g Bernsteinsäureanhydrid, 85 g Fluoren, 500 ccm Bzl, 150 g $AlCl_3$ 1 St. Wb.
 rühren. A: 86%.⁵

50 b. *o*-(Pyrenoyl-3-)benzoesäure.

404 g Pyren, 300 g Phthalsäureanhydrid, 1,5 l Bzl + 300 g $AlCl_3$, rühren, 1 St.
 40—50°. ⁶

51. β -(3-Acenaphthoyl)propionsäure



100 g Acenaphthen, 72 g Bernsteinsäureanhydrid, 600 ccm Nitrobenzol E.K. +
 in 1 St. 195 g $AlCl_3$. 4 Stn. 0° rühren. 12 Stn. 20° stehen. A: 87%.⁷

¹ MEERWEIN: Journ. prakt. Chem. (2), 97, 275 (1918).

² GOLDSCHMIEDT, LIPSCHITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 4035 (1903).

³ WISLICENUS, MOCKER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 2791 (1913).

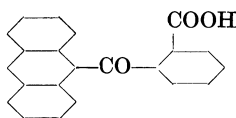
⁴ WINTERSTEIN, VETTER, SCHÖN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 68, 1079 (1935).

⁵ KOELSCH: Journ. Amer. chem. Soc. 55, 3886 (1933).

⁶ VOLLMANN, LANGBEIN: Liebigs Ann. 531, 1 (1937).

⁷ FIESER, PETERS: Journ. Amer. chem. Soc. 54, 4351 (1932).

52. 2-(Anthracencarboyl-9-)benzoesäure

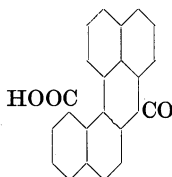


25 g Phthalsäureanhydrid, 45 g Anthracen, 120 g Bzl, 50 g AlCl_3 .¹

53. 2-Benzoyltriphenyllessigsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COOH}$.

15 g 1.3.3-Triphenylinden, Eg + 12 g CrO_3 in wenig Wasser zutropfen. 18 Stn. i. d. K.²

54. Benzobenzanthroncarbonsäure



1.1-Dinaphthyl-8.8'-dicarbonsäure, Eg, ZnCl_2 2 Stn. kochen. Oder mit H_2SO_4 60°.³

V. Alicyclische Diketonsäuren.

Durch Ringschluß.

Beide Ketongruppen im Ring.

1.3-Dimethylcyclobutandion-2.4-carbonsäure-1, Methylester: α,α' -Dimethylaceton- α,α' -dicarbonsäuredimethylester, Monohydrat (2).

Methylidihydroresorcyllsäure, Aethylester: Na-Acetessigester, Crotonsäureester (4).

Dimethylidihydroresorcyllsäure, Aethylester: Na-Malonester mit Aceton oder Mesityloxyd (6).

β -Dihydroresorcyllpropionsäure: Aceton-di- β -propionsäure im Vakuum destillieren (7).

1.3-Diäthylcyclobutandion-2.4-carbonsäure-1, Aethylester: α,α' -Diäthylaceton- α,α' -dicarbonsäureester, Monohydrat (8).

Mit einer extracyclischen CO-Gruppe:

α -Ketonsäuren. Durch Kondensation von Ringketonen mit Oxal-ester und Na-Aethylat in der Kälte.

Cyclopentanon-2-oxalylsäure-1, Aethylester: Cyclopentanon, Oxalester, Na-Aethylat (1).

Cyclohexanon-2-oxalylsäure-1, Aethylester: analog (3).

Cycloheptanon-2-oxalylsäure, Aethylester: analog (5).

VI. Aromatische Diketonsäuren mit einem Benzolring.

Benzoglyoxylsäure, Diazomethylester: Diazoessigsäuremethylester, Benzoylchlorid; α -Oximinoitril: ω -Chlor- ω -isonitrosoacetophenon, KCN (9).

Acetophenonoxalsäure, Aethylester: Na-Acetophenon, Oxalester (10).

2-Acetylbenzoylameisensäure: HCl-2-Aminonaphthochinon-1.4-imid-4, Wasser, Brom (11).

¹ HELLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 669 (1912).

² KOHLER: Amer. chem. Journ. 40, 232 (1903).

³ D. R. P. 452063 (1927).

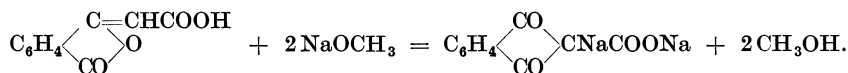
- Acetylbenzoylessigsäure, Aethylester*: Na-Acetessigester, Benzoylchlorid (12).
Benzoylacetone-o-carbonsäure: Phthalsäureester, Aceton, Na (13).
α-Acetyl-α-benzoylpropionsäure, 2-Nitroaethylester: Na-α-Methylacetessigester, 2-Nitrobenzoylchlorid (15).
Acetonylbenzoylessigsäure, Aethylester: Na-Benzoylessigester, Jodaceton (16).
α-Phenacylacetessigsäure, Aethylester: Na-Acetessigester, Bromacetophenon (17).
α-Phenacylacetessigsäure, Aethylester: Na-Acetessigester, Phenacylchlorid (18).
β-Benzoyllävulinsäure, Aethylester: Na-Benzoylacetone, Bromessigester (19).
α-Phenyl-β-β-diacetylpropionsäure, Nitril: ms-Benzalacetylacetone, KCN (20).

Ungesättigte Verbindungen.

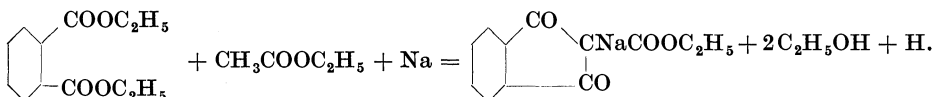
- 2-(α,γ-Dioxyallyl)benzoesäure, β,γ-Dinitrosoderivat*: 2,3-Dinitrosonaphthochinon-1,4, Sodalösung (21).
Benzalacetoneoxalsäure, Methylester: Benzalacetone-Na, Oxalsäuremethylester (24).
β-Phenyl-γ,γ-diacetylcrotonsäure, Aethylester: Acetylacetone-Na, Phenylpropionylsäureester (25).

Indenderivate.

Oxyindoncarbonsäure: Phthalylessigsäure, Na-Methylat:



Aethylester: Phthalsäureester, Na, Essigester (22):



Hydrindonoxalsäure: Phthalaldehyd, Brenztraubensäure, NaOH. α-Hydrindon, Oxalester, KOH (23).

Naphthalinderivate.

Naphthochinon-1,2-carbonsäure-7, 3,5-Dibromderivat: 5-Bromprotocatechusäure, HNO₃ (26).

VII. Verbindungen mit zwei Benzolringen.

- Benzophenonoxalsäure, Nitril*: 2-Benzoylbenzoesäurechlorid, HgCN (27).
Dibenzoylmethancarbonsäure-4, Aethylester: Terephthalsäureester, Acetophenon-Na (28).
2-Phenyl-3-benzoylcyclopentanone-4-carbonsäure-1, Methylester: γ-Phenyl-γ-phenacylbrenzweinsäuredimethylester, Na-Methylat (31).

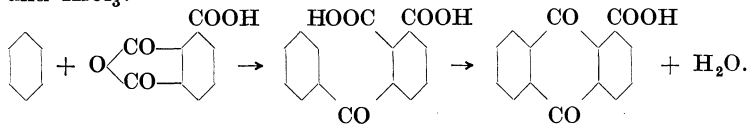
Anthrachinoncarbonsäuren.

Methode von SANDMEYER.

- Anthrachinoncarbonsäure-1, Nitril*: aus 1-Aminoanthrachinon (29).
Anthrachinoncarbonsäure-2, Nitril: analog (30).

Weitere Synthesen.

Anthrachinoncarbonsäure-1: 3-Benzoylphthalsäure oder 2-Benzoylisophthalsäure, H_2SO_4 (29). Dementsprechend auch aus Hemimellitsäureanhydrid, Benzol und $AlCl_3$:¹



Nitril: 1-Chloranthrachinon, $CuCN$, Pyridin (29).

Anthrachinoncarbonsäure-2, *Nitril*: 2-Bromanthrachinon, $CuCN$, Pyridin (30).

β -(*Anthrachinonyl-2*-)acrylsäure: Anthrachinonaldehyd-2 oder $\omega\omega$ -Dibrom-2-methylantrachinon mit Acetanhydrid, Na-Acetat bzw. Eisessig und K-Acetat (32).

VIII. Verbindungen mit drei Benzolringen.

2.3-Dibenzoylbenzoesäure: Hemimellitsäureanhydrid, Benzol, $AlCl_3$ (34).²

2.6-Dibenzoylbenzoesäure: ebenso (35).

Phthalaconcarbonsäuren.

Phthalaconcarbonsäure, *Aethylester*: Phthalsäureanhydrid, Acetessigester, Na-Acetat (36).

Isophthalaconcarbonsäure: Phthalaconsäure, Kalischmelze (37).

Phthalaconisocarbonsäure: 1-Methyl-3.5-bis-(2-carboxyphenyl)benzoesäure, H_2SO_4 (38).

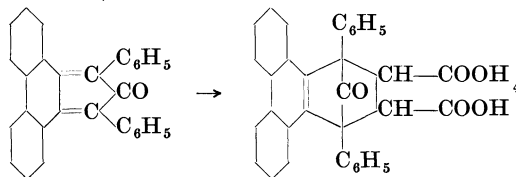
IX. Aromatische Triketocarbonsäuren.

2'-Anthrachinonylphenylketon-2-carbonsäure: 1.5-Dibenzoylbenzol-2.2'-dicarbonsäure, H_2SO_4 (38 a).

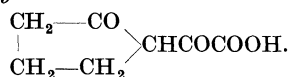
4'-(Anthrachinonyl-2-)benzophenoncarbonsäure-2: 4.4'-Bis-(2-carboxybenzoyl)-diphenyl, H_2SO_4 (25).

β -(*2-Oxy-1.4-naphthochinonyl-3*-)acrylsäure: Chinizarin, KOH , Ferricyanalkalium (39).

3.6-Endocarbonyl-3.6-diphenyl-4.5-(o.o'-biphenylen-)1.2-dihydrophthalsäure: Beim 5stündigen Kochen von Phencyclon mit Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure³ in Chlorbenzol entsteht das Anhydrid, beim Erhitzen mit Maleinsäure in Chlorbenzol zum Sieden direkt die freie Säure:



Beschreibung der Synthesen.

1. *Cyclopentanon-2-oxalylsäure-1*

¹ GRAEBE, LEONHARDT: Liebigs Ann. 290, 231 (1896).

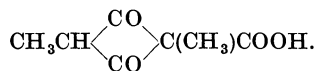
² Siehe weiter oben.

³ Fumarsäure reagiert beim längeren Erhitzen in Chlorbenzol wie Maleinsäureanhydrid, langsamer in Toluol oder Benzol.

⁴ DILTHEY, TER HORST, SCHAEFER: Journ. prakt. Chem. (2) 148, 53 (1937).

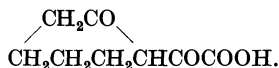
Aethylester: 4,2 g Cyclopentanon, 14,6 g Oxalester, Ä, 6,8 g Na-Aethylat E.K. 1 T stehen. A: 13%.¹

2. *1.3-Dimethylcyclobutandion-2.4-carbonsäure-1*



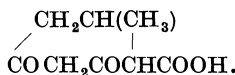
Methylester: 48 g α,α' -Dimethylaceton- α,α' -dicarbonsäuredimethylester, 200 g Monohydrat 4 Stn. rühren, 24 Stn. stehen. A: 18 g.²

3. *Cyclohexanon-2-oxalylsäure-1*



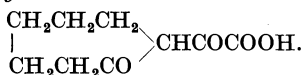
Aethylester: 50 g Cyclohexanon, 75 g Oxalester + 11,7 g Na, 150 ccm A E.K. 12 Stn. stehen.³

4. *Methyl Dihydroresorcyllsäure*



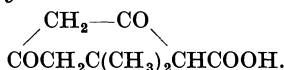
Aethylester: 42 g Acetessigester, 34 g Crotonsäureester + 6,9 g Na, 100 ccm A 2 Stn. Wb. A: sehr gut.⁴

5. *Cycloheptanon-2-oxalylsäure-1*



Aethylester: 33 g Cycloheptanon, 15 g Oxalester + 6,8 g Na, 110 ccm A.⁵

6. *Dimethyl Dihydroresorcyllsäure*



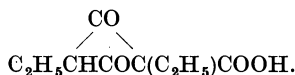
Aethylester: 1. 56 g Malonester, 30 g Mesityloxyd + 8 g Na, 88 g A 45 Min. Wb.⁶
2. 2 Mol Aceton, Malonester, 2 Mol Na-Aethylat, Ä.⁷

7. β -*Dihydroresorcyllpropionsäure*



Acetondi- β -propionsäure bei 240 mm dest. A: 60%.⁸

8. *1.3-Diaethylcyclobutandion-2.4-carbonsäure-1*



Aethylester: α,α' -Diaethylaceton- α,α' -dicarbonsäureester, Monohydrat kühlen, rühren.⁹

¹ RUHEMANN: Journ. chem. Soc. London **101**, 1732 (1912).

² SCHROETER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 2713 (1916).

³ KÖTZ, MICHELS: Liebigs Ann. **350**, 210 (1906).

⁴ VORLÄNDER, SCHILLING: Liebigs Ann. **308**, 195 (1899).

⁵ KÖTZ, MEYER: Journ. prakt. Chem. (2), **88**, 266 (1913).

⁶ KOMPPA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1422 (1899).

⁷ STOBBE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 1956 (1901).

⁸ PECHMANN, SIDGWICK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3823 (1904).

⁹ SCHROETER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 2716 (1916).

9. *Benzoglyoxylsäure* $C_6H_5COCOCOOH$.

Diazomethylester: 30 g Diazoessigsäuremethylester kühlen, allm. auf 27 g Benzoylbromid, 10 Stn. stehen, 24 Stn. 20°. A: 80%.¹

α-Oximionitril: ω-Chlor-ω-isonitrosoacetophenon, KCN, verd. A.²

10. *Acetophenonoxalsäure* $C_6H_5COCH_2COCOOH$.

Diaethylalat, Acetophenon in warmes alk. Na-Aethylat. 1/2 St. Wb. A: 70%.³

Aethylester: 9,2 g Na, 150 g A 0° + 48 g Acetophenon + 58,4 g Oxalester. Schütteln. 12 Stn. stehen. A: 78%.⁴

11. *2-Acetylbenzoylameisensäure* $CH_3COC_6H_4COCOOH$.

HCl-2-Aminonaphthochinon-1.4-imid-4 in heißem Wasser (HCl oder Essigsäure) + Brom.⁵

12. *Acetylbenzoylessigsäure* $C_6H_5COCH(COCH_3)COOH$.

Aethylester: 100 g Acetessigester + 300 ccm Na-Aethylatlösung (35,4 g Na, 600 ccm A) 5°, 45 ccm Benzoylchlorid einrühren, 1/2 St. stehen, + 150 ccm Na-Aethylat + allm. 22,5 ccm Benzoylchlorid, stehen, + 75 ccm Na-Aethylat, 11,25 ccm Benzoylchlorid usw., bis im ganzen 600 ccm Na-Aethylat, 90 g Benzoylchlorid. 12 Stn. stehen. A: fast quant.⁶ Oder + 108 g Benzoylchlorid, 2 Vol. Ä.⁷

13. *Benzoylacetone-carbonsäure* $CH_3COCH_2COC_6H_4COOH$.

Phthalsäureester, Aceton, Na Wb.⁸

15. *α-Acetyl-α-benzoylpropionsäure* $C_6H_5COC(CH_3)(COCH_3)COOH$.

2-Nitroaethylester: 100 g α-Methylacetessigester, 16 g Na, 300 ccm Ä + 133 g 2-Nitrobenzoylchlorid, 250 ccm Ä kühlen, dann Wb. A: 93%.⁹

16. *Acetonylbenzoylessigsäure* $C_6H_5COCH(CH_2COCH_3)COOH$.

Aethylester: 4,6 g Na, 300 ccm A + 38,4 g Benzoylessigester + 36,7 g Jodaceton kurz Wb.¹⁰

17. *α-Phenylacetessigsäure* $C_6H_5COCH_2CH(COCH_3)COOH$.

Aethylester: 9,2 g Na, 52 g Acetessigester, 750 ccm Ä + allm. 79 g Bromacetophenon, 250 ccm Ä Wb. A: fast quant.¹¹

18. *α-Phenylacetessigsäure* $C_6H_5CH_2COCH(COCH_3)COOH$.

Aethylester: 1,5 g Na, 8,4 g Acetessigester, 10 g Phenylacetylchlorid, 100 ccm A.⁷

19. *β-Benzoyllävulinsäure* $C_6H_5COCH(COCH_3)CH_2COOH$.

Aethylester: Na-Benzoylacetone, Bromessigester Wb. 4 Stn.⁸

20. *α-Phenyl-β-diacetylpropionsäure* $(CH_3CO)_2CHCH(C_6H_5)COOH$.

Nitril: 4 g ms-Benzalacetylacetone, A + 4 g KCN, konz. Lösung.¹²

¹ STAUDINGER, BECKER, HIRZEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 1986 (1916).

² BERTON: Ark. Kemi, Mineral. Geol. **7**, Nr. 13, 6 (1919).

³ BRÖMME, CLAISEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 2181 (1887).

⁴ BEYER, CLAISEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 2181 (1887).

⁵ ZINCKE, GERLAND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 3219 (1887).

⁶ CLAISEN: Liebigs Ann. **291**, 67 (1896).

⁷ BÜLOW, HAILER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 923 (1902). — MICHAEL, HIBBERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4384 (1907).

⁸ HANTZSCH, GAJEWSKI: Liebigs Ann. **392**, 308 (1912).

⁹ AUWERS, DUISBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 1208 (1920).

¹⁰ BORSCHKE, FELS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1922 (1906).

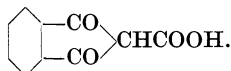
¹¹ BORSCHKE, FELS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1813 (1906).

¹² RUHEMANN: Journ. chem. Soc. London **85**, 1454 (1904).

21. 2-(α,γ -Dioxoallyl)benzoesäure OC:CHCOC₆H₄COOH.

β,γ -Dinitrosoderivat: 2,3-Dinitrosonaphthochinon-1.4 in heiß. sehr verd. Na₂CO₃ lösen.¹

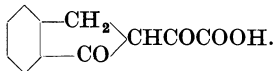
22. Oxyindoncarbonsäure



2 g Phthalylessigsäure, 50 ccm Methanol + allm. 0,8 g Na, 20 ccm Methanol $\frac{1}{2}$ St. stehen, schütteln.²

Aethylester: Phthalsäureester, 2 Mol Na, Essigester Wb. A: sehr gut.³

23. Hydrindonoxalsäure



1. 12 g Phthalaldehyd, 750 ccm Wasser + 8 g Brenztraubensäure + allm. 85 ccm 10proz. NaOH 5° 6 Stn. schütteln, mehrere Stunden stehen. A: 7,2 g.⁴

2. 0,6 g α -Hydrindon, 0,7 g Oxalsäuremethylester, 20 ccm Methanol + 10 ccm methylalk. 30proz. KOH 2 T stehen.⁴

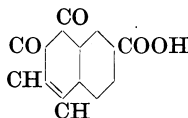
24. Benzalacetonoaxalsäure C₆H₅CH:CHCOCH₂COCOOH.

Methylester: 15 g Benzalaceton, 30 g Oxalsäuremethylester, 2,5 g Na.⁵

25. β -Phenyl- γ,γ -diacetylcrotonsäure (CH₃CO)₂CHC(C₆H₅):CHCOOH.

Aethylester: Acetylaceton, Phenylpropionsäureester, 0,5 g Na-Aethylat 12 Stn. Wb.⁶

26. Naphthochinon-1.2-carbonsäure-7



3.5-Dibromderivat: 2 g 5-Bromprotocatechusäure + 5 ccm HNO₃ (1,2) 0°. A: 36%.⁷

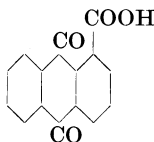
27. Benzophenonoxalsäure C₆H₅COC₆H₄COCOOH.

Nitril: 10 g 2-Benzoylbenzoesäurechlorid, üb. Hg(CN)₂ Rohr 9 Stn. 155—165°. A: 65%.⁸

28. Dibenzoylmethancarbonsäure-4 C₆H₅COCH₂COC₆H₄COOH.

Aethylester: 22 g Terephthalsäureester, 11 g Acetophenon, Ä, 8 g NaNH₂ 0° 12 Stn.⁹

29. Anthrachinoncarbonsäure-1



¹ ZINCKE, OSSENBECK: Liebigs Ann. **307**, 25 (1899).

² GABRIEL, NEUMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **26**, 953 (1893).

³ WISLIGENUS: Liebigs Ann. **246**, 349 (1888).

⁴ THIELE, SCHNEIDER: Liebigs Ann. **369**, 289 (1909).

⁵ RYAR, ALGAR: Proceed. Irish Acad. **32**, B 9 (1913).

⁶ RUHEMANN: Journ. chem. Soc. London **75**, 415 (1899).

⁷ ZINCKE, FRANCKE: Liebigs Ann. **293**, 132 (1896).

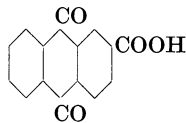
⁸ MARTIN: Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 1143 (1916).

⁹ SMEDLEY: Journ. chem. Soc. London **97**, 1491 (1910).

3 g 3-Benzoylphthalsäure oder 2-Benzoylisophthalsäure in 30 g H_2SO_4 140—150°, 5 Min. 150°.¹

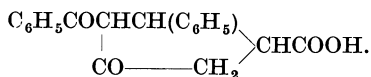
Nitril: 1. 20 g 1-Aminoanthrachinon, 100 ccm H_2SO_4 nach SANDMEYER. A: 81%.²
2. 24 g 1-Chloranthrachinon, 9 g $CuCN$, 100 g Pyridin mehrere Stunden 150°.³,⁴

30. *Anthrachinoncarbonsäure-2*



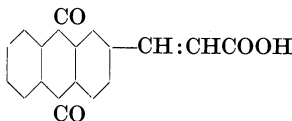
Nitril: 1. 14 g 2-Bromanthrachinon, 5 g $CuCN$, Pyridin Rohr 24 Stn. 180°.⁵
2. 2-Aminoanthrachinon nach SANDMEYER.⁴

31. *2-Phenyl-3-benzoylcyclopentanon-4-carbonsäure-1*



Methylester: 15 g γ -Phenyl- γ -phenacylbrenzweinsäuredimethylester, Ä E.K. + Na-Methylat 6 Stn. stehen. A: 9 g.⁶

32. β -(Anthrachinonyl-2-)acrylsäure

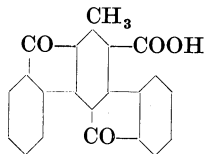


1. 5 g Anthrachinonaldehyd-2, 30 ccm Acetanhydrid, 2,5 g Na-Acetat 1½ Stn. kochen. A: 3,8 g.⁷, ⁸
2. 4 g ω,ω -Dibrom-2-methylantrachinon, 20 g Eg, 3 g K-Acetat 40 Stn. kochen. A: gering.⁷, ⁸

34. *2,3-Dibenzoylbenzoesäure* $(C_6H_5CO)_2C_6H_3COOH$.
Hemimellitsäureanhydrid, Bzl, $AlCl_3$ 6 Stn. kochen.⁹

35. *2,6-Dibenzoylbenzoesäure* $(C_6H_5CO)_2C_6H_3COOH$.
Hemimellitsäure, Bzl, $AlCl_3$ kurz kochen.⁹

36. *Phthalaconcarbonsäure*



Aethylester: 200 g Phthalsäureanhydrid, 160 g Acetessigester, 20 g Na-Acetat 3 Stn. 130—150°. A: 36 g.¹⁰

¹ GRAEBE, BLUMENFELD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1115 (1897).

² ULLMANN, VAN DER SCHALK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 129 (1911).

³ D. R. P. 271 790 (1914).

⁴ D. R. P. 243 788 (1912).

⁵ D. R. P. 275 517 (1914).

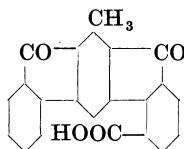
⁶ STOBBE, WERDERMANN: Liebigs Ann. **326**, 349 (1902).

⁷ D. R. P. 282 265 (1915).

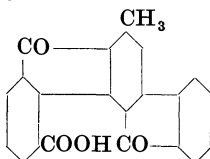
⁸ ECKERT: Monatsh. Chem. **35**, 290 (1914).

⁹ GRAEBE, LEONHARDT: Liebigs Ann. **290**, 233 (1895).

¹⁰ ERRERA: Gazz. chim. Ital. **37** II, 627 (1904).

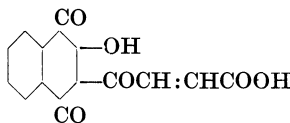
37. *Isophthalaconcarbonsäure*

30 g Phthalaconsäure, 300 g KOH 250° schmelzen, 3 Stn. + H₂SO₄ Wb. A.: 20%.^{1, 2}

38. *Phthalaconisocarbonsäure*

1-Methyl-3.5-bis-(2-carboxyphenyl)benzoesäure, H₂SO₄ 1 St. Wb.¹

38a. *2'-Anthrachinonylphenylketon-2-carbonsäure* C₆H₄(COOH).COC₁₄H₇O₂.
2 g 1.5-Dibenzoylbenzol-2.2'-dicarbonsäure, 80 ccm H₂SO₄ 8 Stn. Wb.³

39. *β-(2-Oxy-1.4-naphthochinonoyl-3-)acrylsäure*

35 g Chinizarin, 4 l Wasser, 105 g KOH 1/4 St. kochen. Bei 25° + 280 g Ferricyankalium, 1200 g Wasser 3 Min. rühren, + 350 ccm konz. HCl 0° einrühren, 1/2 St. stehen. A: 17 g.⁴

X. Alicyclische Ketodicarbonsäuren.

Alicyclische Ketodicarbonsäuren.

Cyclopentanon-3-dicarbonsäure-1.2, Diaethylester: Butan- α . β . δ -tricarbonsäure-ester, Na (1). Intramolekulare Acetessigesterkondensation, siehe.

α . α -Aethylenacetone- α . α' -dicarbonsäure, Diaethylester: Na-Acetondicarbonsäure-ester, Aethylenbromid (2).

Cyclohexanon-2-dicarbonsäure-1.4, Diaethylester: Pentan- α . β . ϵ -tricarbonsäure-ester, Na (3). Cyclische Acetessigesterkondensation, siehe.

2.6-Diphenyl-4-ketocyclohexandicarbonsäure-1.1, Nitrilester: Na-Cyanessigester, Dibenzalacetone (3a).

XI. Aromatische Ketodicarbonsäuren.

Oxomalonsäuren.

Benzoylmalonsäure, Aethylester: Na⁵-Acetophenone oder *Cu*-Benzoylessigester, Chlorameisensäureester. Na-Malonsäureester, Benzoylchlorid; *Aethylesternitril*:

¹ Siehe Note 10 auf S. 1305.

² ERRERA: Gazz. chim. Ital. 38 II, 591 (1908).

³ DIESBACH, CHARDOMEUS: Helv. chim. Acta 7, 609 (1924).

⁴ SCHOLL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 2550 (1923).

⁵ Oder mit *Magnesium* (Methode von LUND, S. 189). 5 g Mg, 32 g Malonester, 24 ccm A, 0,5 g CCl₄. Nach Ablauf der Reaktion + 75 ccm Ä, Wb. 30 g Benzoylchlorid, 1 Vol. Ä langsam zusetzen, mehrere Minuten Wb. A: 95%.

Na-Benzoylessigester, ClCN. Cyanessigester, Benzoylchlorid mit Na-Aethylat oder *Chinolin* (6).¹

β-Phenyl-β-acetylisobornsteinsäure: Phenyl-dihydroresorcylsäuremethylester, Barytwasser (11).

Diphenylacetylmalonsäure, *Dimethylester*: Na-Malonsäuredimethylester, Diphenylketen (18).

β-Phenyl-β-phenacylisobornsteinsäure, *Dimethylester*: Benzalacetophenon, Malonsäuredimethylester, Piperidin. 2-Phenyl-3-benzoylcyclopropandicarbonsäure-1.1-dimethylester, Zn, Eg (19).

(*β-Phenyl-α-benzoylvinyllmalonsäure*, *Dimethylester*: 2-Phenyl-3-benzoylcyclopropandicarbonsäure-1.1-dimethylester, Mg-Amalgam (21).

(*α-Phenyl-β-cinnamoylaethylmalonsäure*, *Diaethylester*: Dibenzalacetone, Malonester, Piperidin (23).

2.4.6-Triphenyl-3-benzoylcyclohexen-3-dicarbonsäure-1.1, *Diaethylester*: Benzalacetophenon, Na-Malonester (26).

β-Phenyl-γ-pivalylaethylmalonsäure, *Diaethylester*:² Benzalpinakolin, Na-Malonester (37a).

β-Phenyl-γ-benzoylaethylmethylmalonsäure, *Dimethylester*: Benzalacetophenon, Na-Malonester (37b).³

2-Phenyl-3-benzoylcyclopropandicarbonsäure-1.1, *Dimethylester*: *γ*-Brom-*β*-phenyl-*γ*-benzoylpropan-*α,α*-dicarbonsäuredimethylester, *K*-Acetat oder *α,γ*-Dibrom-*β*-phenyl-*γ*-benzoylpropan-*α,α*-dicarbonsäuredimethylester, *KJ*, *Hg* (22).

Weitere Verbindungen.

Phthalonsäure: 1.1.3.3-Tetrachlorhydrindon-2, *HNO*₃ (4).

Phenyloxalessigsäure, *Dimethylester*: Oxalester, Phenyllessigester, Na-Aethylat (5).

2-Carboxyphenylbrenztraubensäure, *Chloraethylester*: Phenyl-diazomethancarbonsäure-2-methylester, Aethoxalylchlorid (7).

Benzoylbornsteinsäure, *Diaethylester*: Na-Benzoylessigester, Chloressigester (8).

Benzyloxalessigsäure, *Diaethylester*: Oxalester, Hydrozimtsäureester, *K*-Aethylat (9).

α'-Oxo-β-phenyladipinsäure: Phenyl-dihydroresorcinn oxydieren (10).

α,α'-Dimethyl-α-benzylaceton-α,α'-dicarbonsäure, *Diaethylester*: 1.3-Dimethylcyclobutandion-2.4-carbonsäureester, Na-Aethylat, Benzylchlorid (12).

Benzophenondicarbonsäure-2.3: Hemimellitsäureanhydrid-*K*, Benzol, *AlCl*₃ (14).

Benzophenondicarbonsäure-2.6: ebenso (14).

Desoxybenzoindicarbonsäure-2.2': Homophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Na-Acetat (15).

α,α'-Diphenylaceton-α,α'-dicarbonsäure, *Dimethylester*: 1.3-Diphenylcyclobutandion-2.4-dicarbonsäure-1.3-dimethylester, Wasser (16).

Benzhydryloxalessigsäure, *Diaethylester*: Oxalester, *K*-Aethylat, *β,β*-Diphenylpropionsäureester (17).

2-(2-Carboxybenzoyl)diphenyllessigsäure: 3-Phenyl-1.2-benzoyleninden, *KMnO*₄ (24).

Naphthalonsäure: Oxyoxoperinaphthinden, *KMnO*₄. Pernaphthindantrion, Sodalösung, Luft (13).

Fluorenyl-9-oxalessigsäure, *Diaethylester*: Oxalester, *β,β*-Diphenylpropionsäureester, *K*-Aethylat (20).

¹ Mit *Pyridin* Farbstoffbildung.

² Bei dem Dimethylester ist die Ausbeute schlechter.

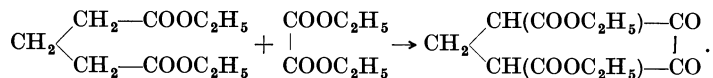
³ Siehe Note 5 auf S. 1306.

1-Ketotetralin-3.3-dicarbonsäure: Benzylaethantricarbonsäure, H_2SO_4 (17a).
3.6-Carboxyl-3.4.5.6-tetraphenyl-1.2.3.6-tetrahydrophthalsäure: Tetraphenylcyclopentadienon, Maleinsäureanhydrid (23a).

Naphthyl-1-oxalessigsäure, Aethylester: Naphthyl-1-essigester, Oxalester, *K*-Aethylat (20a).

XII. Alicyclische Diketodicarbonsäuren.

Cyclopentandion-4.5-dicarbonsäure-1.3, Diaethylester: Oxalester, Glutarsäureester, *Na*-Aethylat (27):

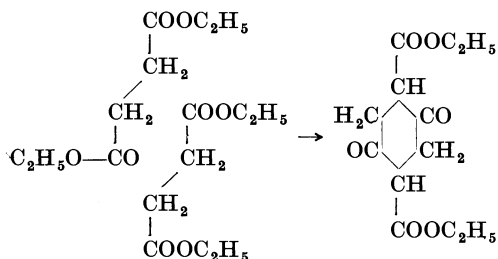


Ebenso entsteht durch Oxalessigesterkondensation

2-Phenylcyclopentandion-4.5-dicarbonsäure-1.3, Diaethylester: Oxalester, β -Phenylglutarsäureester, *Na*-Aethylat (39) und

Diketoapocampfersäure, Dimethylester: aus Oxalsäuredimethylester, β , β -Dimethylglutarsäuredimethylester, *Na*-Methylat (31).

Succinylbernsteinsäure, Diaethylester: 2 Mol Bernsteinsäureester werden durch *K*, *Na*, *Na*-Aethylat, *K*-Acetat, NH_3 oder Dimethylamin kondensiert:¹



γ -Chlor(Brom)acetessigester, *Na* oder Jodacetessigester, Cyansilber² (28).

Cyclobutandioxalylsäure: Brenztraubensäure, Trioxymethylen, H_2SO_4 (29).

1.3-Dimethylcyclobutandion-2.4-dicarbonsäure-1.3, Dimethylester: α -Diazoacetessigsäuremethylester erhitzen (30).

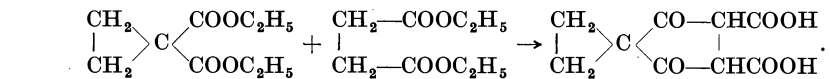
1.1-Dimethylcyclohexandion-3.5-dicarbonsäure-2.6, Diaethylester: 2 Mol *Na*-Acetessigester, Isopropylidenmalonester (32).

1.2-Diacetylcyclobutandicarbonsäure-1.2, Diaethylester: Na_2 - α , α' -Diacetyladipinsäureester, Jod (33).

1.3-Diaethylcyclobutandion-2.4-dicarbonsäure-1.3, Diaethylester: Aethylbrommalonesterchlorid, *Zn* (34). Die Substanz ist als der dimere Aethylenketencarbonsäureester zu betrachten und entsteht dementsprechend auch beim Erhitzen des Propionyl diazoessigesters.³

2.6-Dimethyl-1-acetylcyclohexanon-4-dicarbonsäure-1.3, Diaethylester: α -Aethylidenacetessigester, *Na*, Phenol (35).

1.1-Aethylencyclopentandion-2.5-dicarbonsäure-3.4, Monoaethylaether: Cyclopropandicarbonsäure-1.1-diaethylester, Bernsteinsäureester, $NaNH_2$ (36):



¹ HERRMANN: Liebigs Ann. 211, 306 (1882).

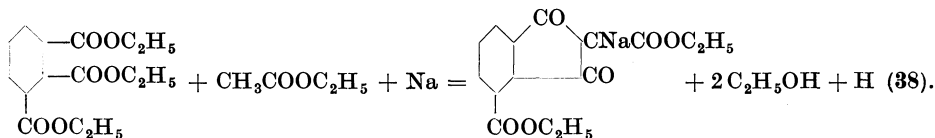
² Liebigs Ann. 253, 182 (1889).

³ Ber. Dtsch. chem. Ges. 49, 2704 (1916). — Journ. chem. Soc. London 97, 1978 (1910).

XIII. Aromatische Diketodicarbonsäuren.

Benzoldioxyalsäure-1.2, Dinitril: Phthalylehlorid, $Hg(CN)_2^1$ (37). — Analog die Isomeren.

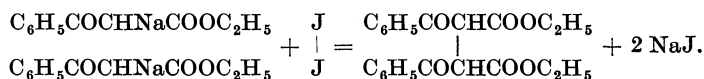
1.3-Diketohydrindendicarbonsäure-2.4, Diaethylester: Hemimellitsäureester, Essigester, Na (38). Methode von WISLICENUS:²



$\alpha.\alpha'$ -*Phthalylglutarsäure, Diaethylester*: Phthalsäureester, Glutarsäureester, Na (40).

$\alpha.\alpha'$ -*Diphenylketipinsäure, Dinitril*: Oxalester, Benzylcyanid, Na-Aethylat oder Na-Benzylcyanid, Oxalester (41).

$\alpha.\alpha'$ -*Dibenzoylbernsteinsäure, Diaethylester*: Na-Benzoylessigester, Jod (42):



$\alpha.\alpha'$ -*Dibenzoylglutarsäure*: Benzoylessigester, Formalin, Piperidin oder mit Methylenjodid, Na-Aethylat (43).

Benzil-o.o'-dicarbonsäure: Diphensuccindandion, KMnO_4 (38a).

4.6-Dibenzoylisophthalsäure: Pyromellitsäuredianhydrid, Benzol, AlCl_3 (44).

2.5-Dibenzoyltterephthalsäure: ebenso (44).

4.4'-Bis-(2-carboxybenzoyl)diphenyl: Diphenyl, Phthalsäureanhydrid, AlCl_3 (45).³

$\beta.\beta'$ -*Diphenylen- $\alpha.\alpha'$ -dibenzoylmuconsäure*: Phenanthrenchinon, Benzoylessigester, Acetanhydrid, H_2SO_4 (46).

Violanthron-Bz-2.2-dicarbonsäure: Benzanthroncarbonsäure, Kalischmelze (46a).

Anthrachinon-1.5-dicarbonsäure, Dinitril: 1.5-Diaminoanthrachinon nach SANDMEYER (44a).

XIV. Triketodicarbonsäuren.

Alicyclische Triketodicarbonsäure.

Cyclopentantrion-2.4.5-dicarbonsäure-1.3, Diaethylester: Acetondicarbonsäureester, Oxalester, Na (49).

Cyclopentanon-2-dioxyalsäure, Diaethylester: Cyclopentanon, Oxalester, Na-Aethylat (50).

XV. Alicyclische Ketotricarbonsäuren.

Cyclopentanon-3-tricarbonsäure-1.2.4, Triaethylester: Citraconsäureester, Na-Malonsäureester. Acetondicarbonsäureester, Oxalsäureester, Na-Aethylat. Butantetracarbonsäureester, Na-Aethylat (47).

Dimethylcyclopentanon-4-tricarbonsäure-1.3.4, Triaethylester: Na-5.5-Dimethylbicyclo[-0.1.2-]pentanon-3-tricarbonsäureester-1.2.4, Zn, Eg (48).

¹ Viel besser als KCN. BLACKSTOCK: Journ. Amer. chem. Soc. **34**, 1081 (1912).

² WISLICENUS: Liebigs Ann. **246**, 347 (1888); **252**, 80 (1889).

³ Siehe auch GROGGINS: Ind. engin. Chem. **22**, 620 (1930). Diphenyle, die in einem Phenylkern substituiert sind, nehmen nur einen Phthalsäurerest auf, und zwar in p-Stellung des nicht substituierten Benzolkerns. A. P. 1786526/7 (1931).

5.5-Dimethylbicyclo[-0.1.2-]pentanon-3-tricarbonsäure-1.2.4, *Triäthylester*: 2 Mol Na-Malonester, α,α' -Dibrom- β,β -dimethylglutarsäureester oder 1.1-Dimethylcyclopropanedicarbonsäure-2.3-malonsäure-2-ester, Na (51).

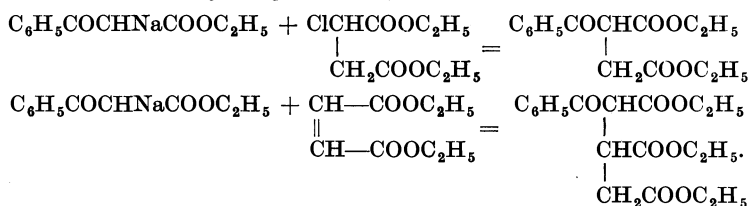
1.1.3-Trimethylcyclohexen-3-on-5-tricarbonsäure-2.2.6, *Aethylesterdinitril*: Na-Cyanessigester, Aceton (52).

XVI. Aromatische Ketotricarbonsäuren.

Acetophenon- ω,ω,ω -tricarbonsäure, *Triäthylester*: Na-Methantricarbonsäureester, Benzoylchlorid (53).

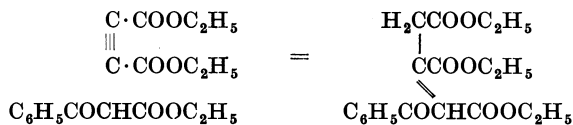
Acetophenon-2- ω,ω -tricarbonsäure, *Aethylesterdinitril*: 2-Cyanbenzoylchlorid, 2 Mol Na-Cyanessigester (54).

α -Benzoyltricarballylsäure, *Triäthylester*: Chlorbernsteinsäureester oder Fumarsäureester, Na-Benzoylessigester (55):



β -Benzoyltricarballylsäure, *Triäthylester*: Bromessigester, Benzoylbernsteinsäureester, Na-Aethylat (56).

Benzoylaconitsäure, *Triäthylester*: Benzoylessigester, Acetylendicarbonsäureester, Na-Aethylat (57):

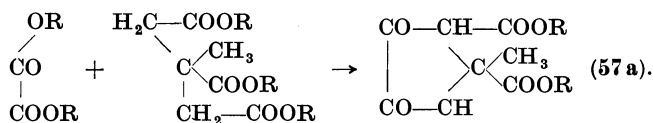


Chlorfumarsäureester, Na-Benzoylessigester (57).

XVII. Alicyclische Diketotricarbonsäuren.

Cyclopentandion-4.5-tricarbonsäure-1.2.3, *Triäthylester*: Oxalester, Tricarballylsäureester, Na-Aethylat oder mit Propan- $\alpha,\beta,\beta,\gamma$ -tetracarbonsäureester (58).

2-Methyl-4.5-dioxocyclopentantricarbonsäure-1.2.3: Oxalsäuremethylester, Ä, Na-Methylat, β -Methyltricarballylsäureester:



XVIII. Alicyclische Tetraketocarbonsäuren.

Phenylcyclopentantrionoxalsäure, *Aethylester*: Oxalester, K-Aethylat, Benzylmethylketon (62a).

XIX. Aromatische Tetraketodicarbonsäuren.

Terephthalyl-bis-acetessigsäure, *Diaethylester*: Terephthalylchlorid, Na-Acetessigester (59).

Tetraketohydrindacendicarbonsäure, Diaethylester: Pyromellitsäureester, Essigester, Na (60).

Dianthrachinonyl-1.1'-dicarbonsäure-2.2': 1-Jodanthrachinoncarbonsäure-2, Cu (61).

Dinaphthanthracen-5.7.12.14-dichinon-3.10-dicarbonsäure-2.5: (4'.4''-Dicarboxydibenzoyl-)1.4-phthalsäure, H₂SO₄ (61a).

2.3; 8.9-Dibenzcoronendichinon-1.4.7.10-Bz-2, Bz'-2'-dicarbonsäure: Dibenzoylentetracarbonsäure, P₂O₅ (66).

XX. Alicyclische Ketotetracarbonsäuren.

Cyclohexanon-4-tetracarbonsäure-1.1.3.5, Tetramethylester: Pentanhexacarbonsäurehexamethylester, Na-Methylat (62).

Cyclopenten-2-on-4-tetracarbonsäure-1.1.2.5, Tetraaethylester: γ -Butylenpentacarbonsäureester, Na (63).

Cyclohexen-2-on-4-tetracarbonsäure-1.1.2.5, Tetraaethylester: analog (63).

XXI. Alicyclische Diketotetracarbonsäuren.

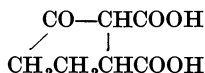
Bicyclo-1.3.3-nonandion-2.6-tetracarbonsäure-1.3.5.7, Tetramethylester: Malonsäuredimethylester mit Formalin, Piperidin oder Methylenjodid, Na-Methylat. Pentanhexacarbonsäuremethylester, Na-Methylat. Cyclohexanon-4-tetracarbonsäuretetramethylester, Methylenmalonsäuredimethylester, Na-Methylat (64).

XXII. Aromatische Diketotetracarbonsäuren.

Naphthochinon-1.4-dimalonsäure, Tetraaethylester: 2.3-Dibromnaphthochinon-1.4, Na-Malonester (65).

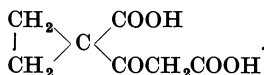
Beschreibung der Synthesen.

1. Cyclopentanon-3-dicarbonsäure-1.2



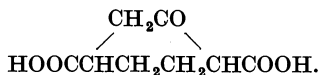
Diaethylester: 137 g Butan- α . β . δ -tricarbonsäureester, Bzl, 23 g Na Wb. A: 45%.¹

2. α . α -Aethylenaceton- α . α' -dicarbonsäure



Diaethylester: 40 g Acetondicarbonsäureester, 38 g Aethylenbromid kühlen, allm. auf 9 g Na, 100 g A. 10 Stn. Wb.²

3. Cyclohexanon-2-dicarbonsäure-1.4



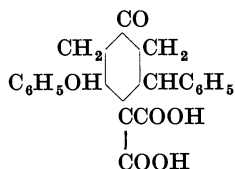
Diaethylester: 30 g Pentan- α . β . ϵ -tricarbonsäureester, Bzl + 4,7 g Na-Staub 3 Stn. Wb. A: gut.³

¹ KAY, PERKIN: Journ. chem. Soc. London 89, 1645 (1906).

² FREER, PERKIN: Journ. chem. Soc. London 51, 845 (1887).

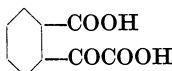
³ DOBSON, FERNS, PERKIN: Journ. chem. Soc. London 95, 2013 (1909).

3a. 2,6-Diphenyl-4-ketocyclohexandicarbonsäure-1,1



Methylesternitril: 3 ccm 10proz. NaOH, 6,5 ccm Cyanessigsäuremethylester auf 15 g Dibenzalaceton, 200 ccm Methanol-1 Min. stehen. A: 72%.¹

4. Phthalonsäure



1.1.3.3-Tetrachlorhydrindon-2 auf 10 T. HNO₃ 1,5, kühlen, 24 Stn. stehen.²

5. Phenyloxallessigsäure HOOCCH(C₆H₅)COCOOH.

Dimethylester: 20 g Oxalsäuredimethylester, Phenyllessigsäuremethylester, 4 g Na, wenig Methanol, 80 g Ä. A: 92%.³

6. Benzoylmalonsäure C₆H₅COCH(COOH)₂.

Diaethylester: 1. Acetophenon, Bzl, NaNH₂ kochen, + Chlorameisensäureester.⁴
2. 50 g Cu-Benzoylessigester, 16 g Chlorameisensäureester, Bzl 6 Stn. 90—95°. A: 32 g.⁵

3. Malonester, Ä + Benzoylchlorid, 2 Vol. Ä, Na-Aethylat. A: fast quant.⁶ Oder 5 g Mg, 32 g Malonester, 24 ccm A stehen, + 75 ccm Ä Wb. + allm. 30 g Benzoylchlorid, 1 Vol. Ä mehrere Minuten Wb. A: 95%.⁷

Aethylesternitril: 1. 2,4 g Na, 30 ccm A + 20 g Benzoylessigester i. d. K., Chlorcyan einl. bis neutral.⁸

2. Cyanessigester, Na-Aethylat, A + 1/2 Mol Benzoylchlorid Wb. bis neutral.⁹

3. 18 g Cyanessigester, 30 g Chinolin 0°, 28 g Benzoylchlorid eintr. 24 Stn. 0°. A: 13 g.¹⁰

7. 2-Carboxyphenylbrenztraubensäure HOOC-C₆H₄-CH₂-COCOOH.

Chloroethylester: 3,3 g Phenyl Diazomethancarbonsäure-2-methylester, 20 ccm Petroläther —18° + 1,36 g Aethoxalylchlorid 48 Stn. stehen.¹¹

8. Benzoylbernsteinsäure HOOCCH(COC₆H₅)CH₂COOH.

Diaethylester: 2,5 g Na, 30 g A + 20 g Benzoylessigester, 12 g Chloroessigester 2 Stn. Wb.¹²

9. Benzylloxallessigsäure HOOCCH(CH₂C₆H₅)COCOOH.

Diaethylester: 1 Atom K, 2 1/2 Mol A, 10 T. Ä + Oxalester, + nach 1/2 St. Hydrozimsäureester. Mehrere Stunden kochen.¹³

¹ KOHLER, HELMKAMP: Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 1021 (1924).

² ZINCKE, FRIES: Liebigs Ann. **334**, 359 (1904).

³ RISING, STIEGLITZ: Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 727 (1918).

⁴ HALLER, BAUER: Compt. rend. Acad. Sciences **152**, 555 (1911).

⁵ BERNHARD: Liebigs Ann. **282**, 165 (1894).

⁶ BÜLOW, HALLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 934 (1902).

⁷ LUND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **67**, 737 (1934).

⁸ HALLER: Bull. Soc. chim. France (2), **45**, 271 (1886).

⁹ HALLER: Compt. rend. Acad. Sciences **105**, 170 (1887).

¹⁰ MICHAEL, ECKSTEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 52 (1905).

¹¹ STAUDINGER, MÄCHLING: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 1976 (1916).

¹² PERKIN: Journ. chem. Soc. London **47**, 273 (1885).

¹³ AUWERS: Liebigs Ann. **415**, 165 (1918).

10. α' -Oxo- β -phenyladipinsäure $C_6H_5CH(CH_2COOH)CH_2COCOOH$.

Phenyl-dihydroresorcin oxydieren.¹

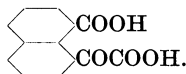
11. β -Phenyl- β -acetylisobornsteinsäure $CH_3COCH_2CH(C_6H_5)CH(COOH)_2$.

20 g Phenyl-dihydroresorcylsäuremethylester, 55 g $Ba(OH)_2$, 400 g Wasser 8 Stn. kochen.²

12. α,α' -Dimethyl- α -benzylaceton- α,α' -dicarbonsäure $C_6H_5CH_2C(CH_3)(COOH)COCH(CH_3)COOH$.

Diaethylester: 3 g 1.3-Dimethylcyclobutandion-2.4-carbonsäureester + 0,37 g Na, 10 ccm A, 2,5 g Benzylchlorid Wb. A: 4 g.³

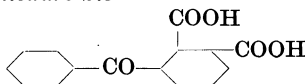
13. Naphthalonsäure



1. Oxyxoperinaphthinden + alkal. $KMnO_4$.⁴

2. Perinaphthindantrion-1.2.3-Alkoholat + Sodalösung kochen, Luftoxydation.⁵

14. Benzophenondicarbonsäure-2.3



1 g Hemimellitsäureanhydrid-K, 5 g Bzl, $1\frac{1}{2}$ g $AlCl_3$ 25 Min. kochen. A: 1 g.^{6,7}
Daneben Benzophenondicarbonsäure-2.6.⁷

15. Desoxybenzoindicarbonsäure-2.2' $HOOC_6H_4COCH_2C_6H_4COOH$.

10 g Homophthalsäure, 10 g Phthalsäureanhydrid, 1 g Na-Acetat 180—190°.⁸

16. α,α' -Diphenylaceton- α,α' -dicarbonsäure $HOOCCH(C_6H_5)COCH(C_6H_5)COOH$.

Dimethylester: 3 g 1.3-Diphenylcyclobutandion-2.4-dicarbonsäure-1.3-dimethylester, wenig A + 30 ccm Wasser 3 T schütteln. A: quant.⁹

17. Benzhydroloxalessigsäure $(C_6H_5)_2CHCH(COOH)COCOOH$.

Diaethylester: 3,9 g K, 12 g A, 120 g Ä kühlen, + 15 g Oxalester + nach $\frac{1}{4}$ St. 25,4 g β,β -Diphenylpropionsäureester. Mehrere Tage stehen, lange Zeit Wb. A: gut.¹⁰

17 a. 1-Ketotetralin-3.3-dicarbonsäure.

2 g Benzylaethantricarbonsäure auf 10 ccm H_2SO_4 . 12 Stn. stehen.¹¹

18. Diphenylacetylmalonsäure $(C_6H_5)_2CHCOCH(COOH)_2$.

Dimethylester: 1,15 g Na, 6,6 g Malonsäuredimethylester, 50 ccm Bzl + 100 ccm $\frac{1}{2}$ n-Diphenylketen-Petrolaether, H_2 -Strom 2 Stn. stehen. A: 5 g.¹²

¹ DIECKMANN, HARDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1138 (1919).

² VORLÄNDER, KNÖTZSCH: Liebigs Ann. **294**, 321 (1896).

³ SCHROETER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 2720 (1916).

⁴ SCHROETER, CUFFARO: Gazz. chim. Ital. **41 II**, 809 (1911).

⁵ ERRERA, AJOU: Gazz. chim. Ital. **44 II**, 96 (1914).

⁶ GRAEBE, BLUMENFELD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1115 (1897).

⁷ GRAEBE, LEONHARDT: Liebigs Ann. **290**, 232 (1895).

⁸ EPHRAIM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 2821 (1891).

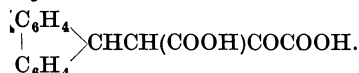
⁹ STAUDINGER, HIRZEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 1032 (1917).

¹⁰ WISLICENUS, EBLE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 254, 261 (1917).

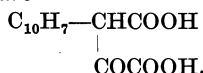
¹¹ ATTWOOD, STEVENSON, THORPE: Journ. chem. Soc. London **123**, 1763 (1923).

¹² STAUDINGER: Liebigs Ann. **356**, 89 (1907).

19. *β-Phenyl-β-phenacylisobbernsteinsäure* $C_6H_5COCH_2CH(C_6H_5)CH(COOH)_2$.
Dimethylester: 1. 208 g Benzalacetophenon, 140 g Malonsäuredimethylester, 400 ccm Methanol, 10 g Piperidin 5 Stn. stehen. A: 94%.¹
 2. 5 g 2-Phenyl-3-benzoylcyclopropandicarbonsäure-1.1-dimethylester, 50 ccm verd. Methanol, 5 g Zinkstaub, wenig Eg 1 St. kochen. A: über 90%.²

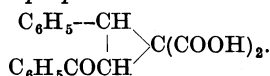
20. *Fluorenyl-9-oxalessigsäure*

Diaethylester: Oxalester, *β-β*-Diphenylenpropionsäureester, K-Aethylat, A, Ä 1 T stehen. A: 60%.³

20 a. *Naphthyl-1-oxalessigsäure*

22 g Naphthyl-1-essigester, 16 g Oxalester, 100 ccm A + 6 g K, 12 g A, 500 ccm Ä, 12 Stn. stehen. A: 62%.⁴

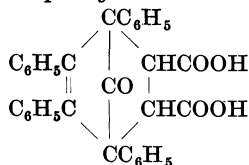
21. (*β-Phenyl-α-benzoylviny*)malonsäure $C_6H_5CH:C(COC_6H_5)CH(COOH)_2$.
Dimethylester: 75 g 2-Phenyl-3-benzoylcyclopropandicarbonsäure-1.1-dimethylester + 7,5 g Mg, etwas $HgCl_2$, 150 ccm Methanol 8 Stn. kochen. A: fast quant.²

22. *2-Phenyl-3-benzoylcyclopropandicarbonsäure-1.1*

Dimethylester: 1. *γ*-Brom-*β*-phenyl-*γ*-benzoylpropan-*α,α*-dicarbonsäuredimethylester + K-Acetat, Methanol kochen. A: 90%.²
 2. *α,γ*-Dibrom-*β*-phenyl-*γ*-benzoylpropan-*α,α*-dicarbonsäuredimethylester + üb. KJ + Hg, Aceton schütteln.²

23. (*α-Phenyl-β-cinnamoylaethyl*)malonsäure $C_6H_5CH:CHCOCH_2CH(C_6H_5) \cdot CH(COOH)_2$.

Diaethylester: 24 g Dibenzalacetone, 32 g Malonester, 72 ccm A + 24 Tr. Piperidin 2 T Wb.; mehrmals wiederholen. A: fast quant.⁵

23 a. *3.6-Carbonyl-3.4.5.6-tetraphenyl-1.2.3.6-tetrahydrophthalsäure*

1 g Tetraphenylcyclopentadienon, 1 g Maleinsäureanhydrid bis Entf. 155—160°.⁶

24. *2-(2-Carboxybenzoyl)diphenyllessigsäure* $HOCC_6H_4COC_6H_4CH(C_6H_5) \cdot COOH$.

3-Phenyl-1.2-benzoyleninden + $KMnO_4$, Aceton.⁷

¹ DAVIES: Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 1134 (1919).

² KOHLER, CONANT: Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 1412 (1917).

³ Siehe Note 10 auf S. 1313.

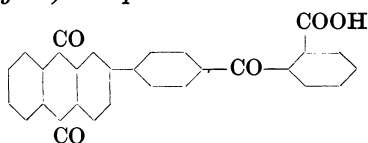
⁴ WISLICENUS, BUTTERFASS, KOHEN: Liebigs Ann. **436**, 72 (1924).

⁵ BORSCHKE: Liebigs Ann. **375**, 171 (1910).

⁶ ALLEN, SHEPS: Canadian Journ. Res. **11**, 171 (1934).

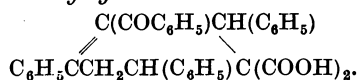
⁷ KOHLER: Amer. chem. Journ. **37**, 380 (1907).

25. 4'-(Anthrachinonyl-2-)benzophenoncarbonsäure-2



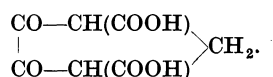
1 g 4,4'-Bis-(2-carboxybenzoyl)diphenyl, 30 g H_2SO_4 5 Stn. 100° . A: 0,26 g.¹

26. 2.4.6-Triphenyl-3-benzoylcyclohexen-3-dicarbonsäure-1.1



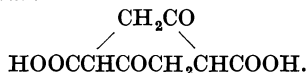
Diaethylester: Benzalacetophenon, Na-Malonester.²

27. Cyclopentandion-4.5-dicarbonsäure-1.3



Diaethylester: 21,9 g Oxalester, 90 ccm Ä, 28,2 g Glutarsäureester, Na-Aethylat 22 Stn. kochen. A: 4,5 g.^{3, 4}

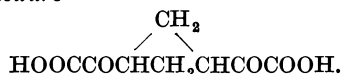
28. Succinylobernsteinsäure



Diaethylester: 1. 100 g Bernsteinsäureester + 27 g Na, 150 ccm A 40 Stn. 110° . A: 92%⁵

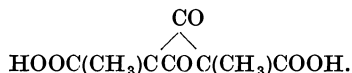
2. γ -Bromacetessigester, 1 Vol. A + 1 Atom Na, 10 T. A eintr., 1 St. Wb. A: 57,2%⁶

29. Cyclobutandioxalylsäure



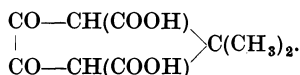
30 g Paraformaldehyd, 40 g Brenztraubensäure + allm. 60 ccm H_2SO_4 $50-60^\circ$. 15 Min. Wb. Stehen. A: 18 g.⁷

30. 1.3-Dimethylcyclobutandion-2.4-dicarbonsäure-1.3



Dimethylester: 15,8 g α -Diazoacetessigsäuremethylester, 60 g Xylol kochen. A: 6 g.⁸

31. Diketoapocampfersäure



¹ SCHOLL, NEOVIUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1087 (1911).

² DIECKMANN, KRON: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 1277 (1908).

³ DIECKMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 966 (1894).

⁴ DICKENS, KON, THORPE: Journ. chem. Soc. London **121**, 1501 (1922).

⁵ ASCHAN: Alicyclische Verbindungen, 707. Braunschweig. (1905). — USPENSKI, TURIN: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **51**, 267 (1923).

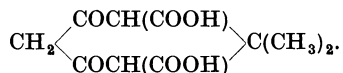
⁶ MEWES: Liebigs Ann. **245**, 74 (1888).

⁷ KALTWASSER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 2273 (1896).

⁸ SCHROETER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 2738 (1916).

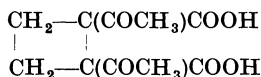
Dimethylester: 29,4 g Na, 40,5 g Methanol + 76 g Oxalsäuredimethylester schütteln + 300 ccm Ä, 20 g β . β -Dimethylglutarsäuredimethylester. Ä abdest., 3 Stn. 120°, 12 Stn. 140°. A: 70%.¹

32. 1.1-Dimethylcyclohexandion-3.5-dicarbonsäure-2.6



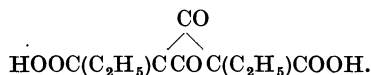
Diaethylester: 2 Mol Na-Acetessigester, Ä + Isopropylidenmalonester bei 600 mm Überdruck 20 Stn. kochen.²

33. 1.2-Diacetylcyclobutandicarbonsäure-1.2



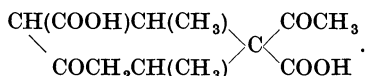
Diaethylester: Na₂- α . α' -Diacetyladipinsäureester, Ä + 2 Atome Jod, Ä E.K.³

34. 1.3-Diaethylcyclobutandion-2.4-dicarbonsäure-1.3



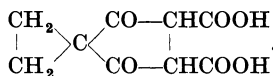
Diaethylester: 104 g Aethylbrommalonesterchlorid, 600 ccm Ä auf 32 g Zink tropfen. 4 Stn. kochen. A: 35 g.⁴

35. 2.6-Dimethyl-1-acetylcyclohexanon-4-dicarbonsäure-1.3



Diaethylester: 31,2 g α -Aethylidenacetessigester auf 4,6 g Na, 18,8 g Phenol, Ä. 24 Stn. stehen. A: 15 g.⁵

36. 1.1-Aethylencyclopentandion-2.5-dicarbonsäure-3.4



Monoaethylester: 37 g Cyclopropandicarbonsäure-1.1-diaethylester, 35 g Bernsteinsäureester, 5 Vol. Ä, 20 g NaNH₂ 10—15° 24 Stn. stehen. A: 1,5 g.⁶

37. Benzoldioxyalsäure-1.2 C₆H₄(COCOOH)₂.

Dinitril: 10 g Phthalylchlorid, 16 g Hg(CN)₂ 6 Stn. 140—160° Rohr. A: 50%.⁷
Analog die *Isomeren*.⁷

37a. β -Phenyl- γ -pivalyläethylmalonsäure C₆H₅CH[CH(COOH)₂]CH₂COC(CH₃)₂.

Diaethylester: 9,4 g Benzalpinakolin, 8,5 g Malonester, 10 ccm A mit Na-Aethylat bis alkalisch. 3 Stn. kochen. A: 97,1%.⁸

37b. β -Phenyl- γ -benzoyläethylmethylmalonsäure.

Dimethylester: Benzalacetophenon, Na-Malonester 1 St. kochen. A: über 95%.⁹

¹ KOMPPA: Liebigs Ann. 368, 137 (1909).

² SCHEIBER, MEISEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 48, 248 (1915).

³ PERKIN: Journ. chem. Soc. London 51, 27 (1887).

⁴ STAUDINGER, BEREZA: Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 4916 (1909).

⁵ RUHEMANN: Journ. chem. Soc. London 95, 115 (1909).

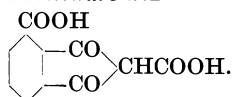
⁶ RADULESCU: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 1019 (1911).

⁷ BLACKSTOCK: Journ. Amer. chem. Soc. 34, 1081 (1912).

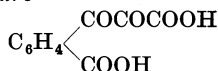
⁸ HILL: Journ. Amer. chem. Soc. 49, 586 (1927).

⁹ KOHLER: Journ. Amer. chem. Soc. 44, 843 (1922).

38. 1.3-Diketohydrindendicarbonsäure-2.4

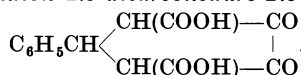


Diaethylester: 12 g Hemimellitsäureester, 1,5 g Na + allm. 7 g Essigester.¹

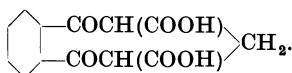
38 a. Benzil-*o.o'*-dicarbonsäure

5g Diphensuccindandion, 10g KMnO_4 , 600 ccm Wasser bis Entfärbung kochen. A: 81%.²

39. 2-Phenylcyclopentandion-4.5-dicarbonsäure-1.3



Diaethylester: β -Phenylglutarsäureester, Oxalester, Na-Aethylat. A: vorzüglich.³

40. $\alpha.\alpha'$ -Phthalylglutarsäure

Diaethylester: Phthalsäureester, Glutarsäureester, 2 Atome Na, etwas A 4 Stn. 120—130°. A: 50%.⁴

41. $\alpha.\alpha'$ -Diphenylketipinsäure $\text{HOOCCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COCOCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

Dinitril: 23 g Na, 250 g A, 73 g Oxalester + 120 g Benzylcyanid $\frac{1}{4}$ St. kochen. A: 95 g.⁵ Oder Na-Benzylcyanid, Oxalester.⁶

42. $\alpha.\alpha'$ -Dibenzoylbernsteinsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})\text{COC}_6\text{H}_5$.

Diaethylester: 576 g Benzoylessigester allm. auf 70 g Na, 5 l Ä. 2 Stn. stehen, rühren + allm. 365 g Jod, Ä. A: 430 g.⁷

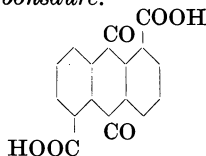
43. $\alpha.\alpha'$ -Dibenzoylglutarsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{COC}_6\text{H}_5$.

1. 120 g Benzoylessigester, 24 g 40proz. Formalin, Wasserkühlung + allm. 15 g Piperidin. 12 Stn. stehen, $\frac{1}{2}$ St. Wb. A: 100 g.⁸
2. 50 g Benzoylessigester + 6 g Na, 72 g A + 30 g Methylenjodid $\frac{1}{2}$ St. kochen.⁹

44. 4.6-Dibenzoylisophthalsäure $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_2$.

30 g Pyromellitsäuredianhydrid, 750 ccm Bzl, 70 g AlCl_3 3 Stn. 65—70°. A: gut.¹⁰
Daneben 2.5-Dibenzoylterephthalsäure. A: gut.¹⁰

44 a. Anthrachinon-1.5-dicarbonsäure.



Dinitril: 1.5-Diaminoanthrachinon nach SANDMEYER. A: 60% (Säure).¹¹

¹ EPHRAIM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 2085 (1898).

² BRAND, LOEHR: Journ. prakt. Chem. (2), **109**, 356 (1925).

³ DIECKMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1932 (1899).

⁴ DIECKMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 2230 (1899).

⁵ VOLHARD: Liebigs Ann. **282**, 9 (1894).

⁶ BODROUX: Bull. Soc. chim. France (4), **9**, 655 (1911).

⁷ KNORR: Liebigs Ann. **306**, 389 (1899).

⁸ JAPP, MICHIE: Journ. chem. Soc. London **79**, 1016 (1901).

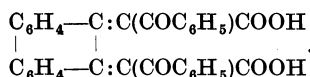
⁹ WISLICENUS, KUHN: Liebigs Ann. **302**, 215 (1898).

¹⁰ PHILIPPI: Monatsh. Chem. **32**, 633 (1911). — MILLS, MILLS: Journ. chem. Soc. London **101**, 2199 (1912). ¹¹ SCHOLL, HASS, MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 109 (1929).

45. *4,4'-Bis-(2-carboxybenzoyl)diphenyl* · HOCC₆H₄COC₆H₄C₆H₄COC₆H₄·COOH.

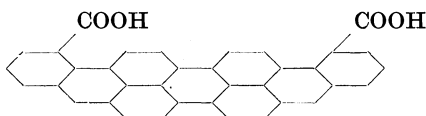
10 g Diphenyl, 38 g Phthalsäureanhydrid + in $\frac{1}{4}$ St. 79 g AlCl₃, 9 Stn. 100°.¹

46. *β,β'-Diphenylen-α,α'-dibenzoylmuconsäure*



Diaethylester: 10 g Phenanthrenchinon, 12 g Benzoylessigester, 40 ccm Acetanhydrid, 16 Tr. H₂SO₄ 100 Stn. 50°. A: 10 g.²

46 a. *Violanthron-Bz-2,2-dicarbonsäure*.



80 g KOH, 80 ccm A 185° + allm. 10 g Benzanthroncarbonsäure. In $\frac{1}{4}$ St. auf 200°, Luft einblasen. A: 66%.³ Oder Benzanthroncarbonsäure Kalischmelze 230°. A: 85%.⁴

47. *Cyclopentanon-3-tricarbonsäure-1.2.4*

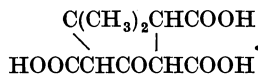


Triäthylester: 1. 48 g Citraconsäureester, auf 5,85 g Na, 150 ccm A, 42 g Malonester, 4 Stn. Wb.⁵

2. 4 g Acetondicarbonsäureester, 2,5 g Oxalester auf 1 g Na, 15 g A allm.⁶

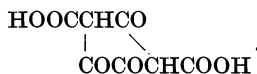
3. Butantetracarbonsäure-1.1.3.4-tetraäthylester, alk. Na-Aethylat 5 Stn. kochen. A: gut.⁵

48. *1,1-Dimethylcyclopentanon-4-tricarbonsäure-1.3.4*



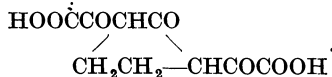
Triäthylester: Na-5,5-Dimethylbicyclo[-0.1.2-]pentanon-3-tricarbonsäureester-1.2.4 + Zinkstaub, Eg.⁷

49. *Cyclopentantrion-2.4.5-dicarbonsäure-1.3*



Diaethylester: 4 g Acetondicarbonsäureester, 2,5 g Oxalester allm. auf 1 g Na, 15 g A.⁶

50. *Cyclopentanon-2-dioxalsäure*



¹ SCHOLL, NEOVIUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1086 (1911).

² JAPP, WOOD: Journ. chem. Soc. London **87**, 713 (1905).

³ GEORGEAPOL: Bulet. Chim. pura applicata, Bukarest **28**, 3 (1926).

⁴ RULE, PURSELL: Journ. chem. Soc. London **1935**, 571.

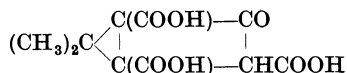
⁵ HOPE: Journ. chem. Soc. London **101**, 904 (1912).

⁶ RIMINI: Gazz. chim. Ital. **26 II**, 375 (1896).

⁷ TOIVONEN: Soc. Fenn. Phys. Math. I, **26**, 1 (1922).

Diaethylester: 4,2 g Cyclopentanon, 14,6 g Oxalester, 6,8 g Na-Aethylat, Ä 1 T stehen.¹

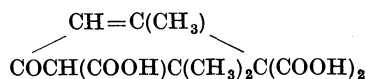
51. *5.5-Dimethylbicyclo[-0.1.2-]pentanon-3-tricarbonsäure-1.2.4*



Triäthylester: 1. 2 Mol Malonester + 4 Atome Na, A + allm. α,α' -Dibrom- β,β -dimethylglutarsäureester 12 Stn. Wb. A: 65%.²

2. 5 g 1.1-Dimethylcyclopropandicarbonsäure-2.3-malonsäure-2-ester + 2 g Na, Xylol 3 Stn. Wb.²

52. *1.1.3-Trimethylcyclohexen-3-on-5-tricarbonsäure-2.2.6*



Aethylesterdinitril: 4,6 g Na, A + 22,6 g Cyanessigester + 11 g Aceton 1 St. Wb.³

53. *Acetophenon- ω,ω -tricarbonsäure* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(\text{COOH})_3$.

Triäthylester: 15 g Na-Methantricarbonsäureester, 40 g Benzoylchlorid 3 Stn. Wb.⁴

54. *Acetophenon-2- ω,ω -tricarbonsäure* $\text{HOCC}_6\text{H}_4\text{COCH}(\text{COOH})_2$.

Aethylesterdinitril: 2-Cyanbenzoylchlorid, 2 Mol Na-Cyanessigester, Bzl stehen, dann Wb.⁵

55. *α -Benzoyltricarballylsäure* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.

Triäthylester: 1. 22 g Chlorbernsteinsäureester auf 20 g Benzoylessigester + 2,4 g Na, 30 g A. $1/2$ St. 100° .⁶

2. Fumarsäureester, Na-Benzoylessigester 2 T stehen.⁷

56. *β -Benzoyltricarballylsäure* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$.

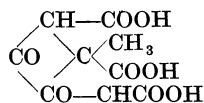
Triäthylester: 18 g Bromessigester, 30 g Benzoylbernsteinsäureester + 2,5 g Na, 30 g A $1/2$ St. kochen.⁶

57. *Benzoylaconitsäure* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(\text{COOH})\text{:C}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$.

Triäthylester: 1. 3,4 g Na-Aethylat, 9,6 g Benzoylessigester, 8,5 g Acetylen-dicarbonsäureester, Ä 1 T stehen.⁸

2. 43 g Chlorfumarsäureester auf 4,8 g Na, 100 g A + 40 g Benzoylessigester 1 St. Wb. A: gut.⁹

57a. *2-Methyl-4.5-dioxycyclopentantricarbonsäure-1.2.3*



¹ RUHEMANN: Journ. chem. Soc. London 101, 1732 (1912).

² PERKIN, THORPE: Journ. chem. Soc. London 79, 768 (1901).

³ GARDNER, HAWORTH: Journ. chem. Soc. London 95, 1958 (1909).

⁴ SCHOLL, EGERER: Liebigs Ann. 397, 360 (1913).

⁵ SCHEIBER, HANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 3331 (1914).

⁶ EMERY: Journ. prakt. Chem. (2), 53, 312 (1896).

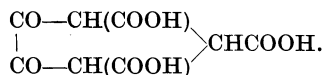
⁷ RUHEMANN, BROWNING: Journ. chem. Soc. London 73, 728 (1898).

⁸ RUHEMANN, CUNNINGTON: Journ. chem. Soc. London 75, 785 (1899).

⁹ RUHEMANN, WOLF: Journ. chem. Soc. London 69, 1384 (1896).

Triäthylester: Oxalsäuremethylester, Ä, Na-Methylat, β -Methyltricarballylsäureester bei 70°, dann 120°, zuletzt 140°. A: 40,6%.¹

58. *Cyclopentandion-4.5-tricarbonsäure-1.2.3*



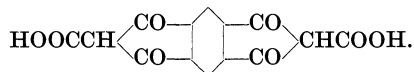
Triäthylester: 1. 30 g Propan- $\alpha.\beta.\beta.\gamma$ -tetracarbonsäureester, 13,2 g Oxalester + 6,3 g Na, A + viel Ä mehrere Stunden schütteln. A: 75%.²

2. Oxalester, Tricarballylsäureester, 2 Mol Na-Aethylat, Ä. A: fast quant.^{2, 3}

59. *Terephthalyl-bis-acetessigsäure* C₆H₄[COCH(COCH₃)COOH]₂.

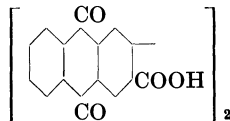
Diaethylester: 20,3 g Terephthalylchlorid, 400 ccm Ä, 26 g Acetessigester, 27,2 g Na-Aethylat 0—10°, 12 Stn. stehen. A: 70%.⁴

60. *Tetraketohydrindacendicarbonsäure*



Diaethylester: 2 g Pyromellitsäureester + 0,5 g Na Wb. + in 2 Stn. 2 g Essigester. A: fast quant.⁵

61. *Dianthrachinonyl-1.1'-dicarbonsäure-2.2'*

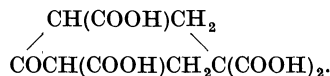


2 g 1-Jodanthrachinoncarbonsäure-2, 5 g Cu-Pulver 20 Min. in CO₂ auf 265°. A: 60%.⁶

61 a. *Dinaphthanthracen-5.7.12.14-dichinondicarbonsäure*.

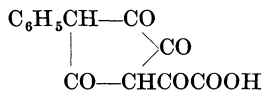
2 g 2.5-(4' 4''-Dicarboxydibenzoyl)-1.4-phthalsäure, 20 g H₂SO₄ 5 Min. 200°. ⁷

62. *Cyclohexanon-4-tetracarbonsäure-1.1.3.5*



Tetramethylester: 158 g Pentanhexacarbonsäure-1.1.3.3.5.5-hexamethylester, 150 ccm Methanol + 13 g Na, 160 ccm Methanol kochen. A: 16 g.⁸

62 a. *Phenylcyclopentantrionoxalsäure*



Aethylester: 5,1 g K, 100 ccm Ä, 25 ccm A + allm. 19,8 g Oxalester + 9 g Benzylmethylketon, Ä, 12 Stn. stehen. A: 92%.⁹

¹ CHUANG, MA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **68**, 882 (1935).

² WISLICENUS, SCHWANHÄUSSER: Liebigs Ann. **297**, 105 (1897).

³ GAULT: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 1341 (1910).

⁴ BEREND, HERMS: Journ. prakt. Chem. (2), **74**, 124 (1906).

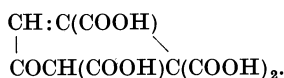
⁵ EPHRAIM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2783 (1901).

⁶ SCHOLL: Monatsh. Chem. **34**, 1024 (1913).

⁷ DIESBACH, STREBEL: Helv. chim. Acta **8**, 561 (1925).

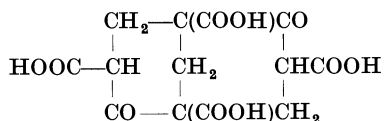
⁸ MEERWEIN, SCHÜRMAN: Liebigs Ann. **398**, 218, 225 (1913).

⁹ WISLICENUS, MELMS: Liebigs Ann. **436**, 104 (1924).

63. *Cyclopenten-2-on-4-tetracarbonsäure-1.1.2.5*

Tetraäthylester: 5 g γ -Butylen- α . β . β . γ . δ -pentacarbonsäureester + 0,28 g Na, wenig A $1\frac{1}{2}$ St. 120° .¹

Analog *Cyclohexen-2-on-4-tetracarbonsäure-1.1.2.5-ester*.¹

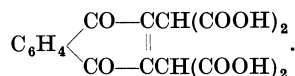
64. *Bicyclo-1.3.3-nonandion-2.6-tetracarbonsäure-1.3.5.7*

Tetramethylester: 1. 132 g Malonsäuredimethylester, 60 g 40proz. Formalin 0° , A, 2,5 g Piperidin 12 Stn. 0° , 1 T 20° , 2 T $35\text{—}40^\circ$; + 160 ccm Methanol, 13 g 4 Stn. Wb. A: 60%.²

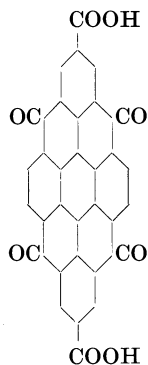
2. 66,3 g Malonsäuredimethylester, 101 g Methylenjodid auf 30,5 g Na, 370 ccm Methanol 4 Stn. Wb. A: 60,5%.²

3. 158 g Pentanhexacarbonsäure-1.1.3.3.5.5-hexamethylester, 150 ccm Methanol auf 13 g Na, 160 ccm Methanol. 3 Stn. Wb.²

4. 6 g Cyclohexanon-4-tetracarbonsäure-1.1.3.5-tetramethylester, 7 g Methylenmalonsäuredimethylester + 1 g Na, 15 ccm Methanol 2 Stn. Wb. A: 4 g.²

65. *Naphthochinon-1.4-dimalonsäure*

Tetraäthylester: 2.3-Dibromnaphthochinon-1.4, Na-Malonester, A 24 Stn. stehen.³

66. *2.3; 8.9-Dibenzcoronendichinon-1.4.7.10-Bz2, Bz'2'-dicarbonsäure*

1,5 g 1.9.5.10-Dibenzoylen-3'.5'.3''.5''-tetracarbonsäure, 10 g Phosphorsäure, 25 g P_2O_5 3—4 Stn. $340\text{—}350^\circ$. A: 1 g.⁴

¹ BECKH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 49 (1898). ² Siehe Note 8 auf S. 1320.

³ LIEBERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 576 (1900).

⁴ SCHOLL, MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 911 (1932).

Dritter Abschnitt.

Oxyoxocarbonsäuren.**I. Aromatische Oxyaldehydsäuren.**

Methode von REIMER, TIEMANN.

3-Formylsalicylsäure: Salicylsäure, CHCl_3 , NaOH (3).*4-Oxy-3-formylbenzoesäure*: analog (3).*5-Formylsalicylsäure*: Salicylsäure, CHCl_3 , NaOH (4).*3-Oxy-4-formylbenzoesäure*: 3-Oxybenzoesäure, CHCl_3 , NaOH (5).

Weitere Synthesen.

5-Formylsalicylsäure: Salicylsäure, Formalin mit arom. Hydroxylaminverbindungen (4).*4-Oxy-3-formyltriphenyllessigsäure*: Benzilsäure, Salicylaldehyd, SnCl_4 (22).**II. Aromatische Oxyketonsäuren.**

Oxyphenylglyoxylsäuren.

3-Oxyphenylglyoxylsäure, *Methylaethernitril*: 3-Methoxybenzoylchlorid, HCN , Pyridin (1).*4-Oxyphenylglyoxylsäure*, *Methylaetheraethylester*: Anisol, Aethoxalylchlorid, AlCl_3 ; *Methylaethernitril*: Anisoylchlorid, HCN , Pyridin. Anisol, Dicyan, HCl , AlCl_3 , Anisoylchlorid, $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (2).

Oxybenzoylessigsäuren.

Salicylessigsäure, *Methylaethermethylester*: 2-Methoxybenzoesäuremethylester, Na , Methylacetat; *Methylaetheraethylester*: 2-Methoxybenzoylchlorid, Na -Acetessigester.*3-Oxybenzoylessigsäure*, *Methylaethermethylester*: 3-Methoxybenzoesäuremethylester, Na , Methylacetat (7).*4-Oxybenzoylessigsäure*, *Methylaethermethylester*: analog (7).

Weitere Verbindungen.

 α -Oxy-p-cumarsäure: 4-Oxybenzaldehyd, Hippursäure, Acetanhydrid, Na -Acetat. Mit NaOH kochen (8).*Phenyloxybrenztraubensäure*, *Essigesternitril*: Acetylmandelsäurechlorid, AgCN (9).*4-Oxyacetophenoncarbonsäure-3*: Salicylsäure, Acetylchlorid, FeCl_3 (10). *β -(4-Oxybenzoyl)propionsäure*, *Methylaethersäure*: Bernsteinsäureanhydrid, Anisol, AlCl_3 ; *Phenylaethersäure*: Bernsteinsäureanhydrid, Diphenyläther, AlCl_3 (11).¹*Phenacylglykolsäure*: Maleinsäureanhydrid, Benzol, AlCl_3 (12).*2-(α -Oxyäthyl)benzoylameisensäure*, *β -Chlor- β -nitromethylaethersäure*: 3-Chlor-3-nitro-2-oxy-2.4-dimethoxy-1-oxotetralin, NaOH (13). *γ -Oxy- α -benzylacetessigsäure*, *Aethylaetheraethylester*: Na - γ -Aethoxyacetessigester, Benzylchlorid (14).¹ Bestes Lösungsmittel Nitrobenzol.

3-Oxyhydrindon-1-carbonsäure-3, 2.2-Dichlorderivat: 3.3.4.4-Tetrachlor-1.2-dioxotetralin, Sodalösung (15).

2'-Oxybenzoylbenzoesäure: Phthalsäureanhydrid, Phenol, AlCl_3 (16).¹

2'-Oxy-5'-methyl-2-benzoylbenzoesäure, 3.6-Dichlorderivat: 3.6-Dichlorphthalsäureanhydrid, p-Kresol, AlCl_3 (16 a).¹

2'-Oxy-4'-methylbenzoylbenzoesäure, 3-Nitroderivat:² α -Nitrophthalsäureanhydrid, m-Kresol, AlCl_3 ,^{3, 4} oder mit Borsäure (16 b).

4-Oxybenzoylbenzoesäure-3, Aethylester: Benzoylchlorid, Salicylsäureester, AlCl_3 (16 c).

4'-Oxy-2'-methylbenzoylbenzoesäure: Phthalsäureanhydrid, m-Kresol, AlCl_3 ³ (16 d).

2'-Oxy-3'-methylbenzoylbenzoesäure: Phthalsäureanhydrid, o-Kresol mit Borsäure oder AlCl_3 ,⁵ (16 e).

4'-Oxy-3'-methylbenzoylbenzoesäure: Phthalsäureanhydrid, o-Kresol, AlCl_3 ³ (16 f).

6'-Oxy-3'-methylbenzoylbenzoesäure: Phthalsäure, p-Kresol, Borsäure⁶ oder AlCl_3 ,^{7, 8} (16 g).

5-Phenacetylsalicylsäure: Phenacetylchlorid, Salicylsäure, AlCl_3 ⁹ (16 h).

2'-Oxybenzoylbenzoesäure: Phthalsäureanhydrid, Phenol, AlCl_3 (16).¹¹

4'-Oxybenzoylbenzoesäure: analog (16).¹

4-Oxy- α -benzoylzimtsäure, Methylaethernitril: Benzoylacetonitril, Anisaldehyd, Piperidin (17).

β -Benzal- β -(4-oxybenzoyl)propionsäure, Methylaethersäure: 2-Phenyl-3-anisoylcyclopropandicarbonsäure-1.1 über 200°. Anisoylpropionsäureester, Benzaldehyd, Na (18).

2-Phenyl-4-styrylcyclohexanol-4-on-5-carbonsäure-1: Dibenzalaceton, Acetessigester, Piperidin (20).

2.3.4-Triphenylcyclohexanol-4-on-6-carbonsäure-1, Aethylester: Desoxybenzoin, Na- α -Benzalacetessigester (23).

β -4-Oxy-1-naphthoylpropionsäure, Methylaether: α -Naphtholmethylaether, Bernsteinsäureanhydrid, AlCl_3 , CS_2 . A: 30—40%; in Petrolaether A: 40%; in Nitrobenzol oder Acetylentetrachlorid A: 90—92%. Oder 1-Methoxynaphthalin-4-Br, Ä mit Bernsteinsäureanhydrid Wb.¹⁰

Oxynaphthoylbenzoesäuren.

2-(2-Oxynaphthoyl-1-)benzoesäure, Methylaethersäure: β -Naphtholmethylaether, Phthalsäureanhydrid, AlCl_3 ; *Tetrachlorderivat*: β -Naphthol, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, AlCl_3 (19).¹¹

2-(1-Oxynaphthoyl-2-)benzoesäure: α -Naphthol, Borsäure, Phthalsäureanhydrid, oder mit H_2SO_4 ; *Aethylaethersäure*: Phthalylchlorid, α -Naphthol-aethylaether, AlCl_3 (21).

2-(4'-Oxynaphthoyl-1-)benzoesäure, Methylaethersäure: Methoxynaphthalin, Phthalsäureanhydrid, AlCl_3 ¹¹ (21 a).

1-Oxy-2-(o-carboxybenzoyl)anthren: 1-Oxyanthracen, Phthalsäureanhydrid, Borsäure (24).

¹ Bestes Lösungsmittel *Acetylentetrachlorid*. ² Kein Ringschluß möglich!

³ In Acetylentetrachlorid.

⁴ Am besten in überschüssigem m-Kresol bei 120—130°.

⁵ 3.4.5.6-Tetrachlorderivat A: 76,6%. ⁶ Ausbeute sehr gering.

⁷ Ausbeute sehr gut. ⁸ 3.4.5.6-Tetrachlorderivat A: 84,8%.

⁹ In Nitrobenzol. Die Ausbeute ist von der Qualität des AlCl_3 abhängig.

¹⁰ DAVE, NARGUND: Journ. Indian chem. Soc. 14, 58 (1937).

¹¹ Bestes Lösungsmittel *Acetylentetrachlorid*.

III. Alicyclische Oxydiketocarbonsäuren.

Cyclopentanol-1-dion-3.4-carbonsäure-1, 2.2.5-Trichlorderivat: 3.3.6-Trichlorcyclohexantetronhydrat, Sodalösung (25).

IV. Aromatische Oxydiketocarbonsäuren.

1-Oxyanthrachinonylessigsäure-2: 1-Oxyanthrachinonküpe, Glyoxylsäure 90°.¹
2-o-Carboxybenzyl-1-oxyanthrachinon: 1-Oxyanthrachinonküpe, Phthalaldehydsäure 90°.¹

2-Oxyanthrachinoncarbonsäure-1, 3-Bromnitril: 1.3-Dibrom-2-oxyanthrachinon, CuCN, Pyridin (41).

Naphthochinon-1.2-benzoylessigsäure-4, Nitril: Naphthochinon-1.2-sulfosäure 4-Na, Cyanacetophenon, NaOH (44).

V. Aromatische Dioxyketocarbonsäuren.

Dioxyphenylglyoxylsäuren.

2.5-Dioxyphenylglyoxylsäure, Dimethylaetheraethylester: Hydrochinondimethyläther, Aethoxalylchlorid, AlCl₃; *Dimethylaethernitril*: 2.5-Dimethoxybenzoylchlorid, HCN, Pyridin (26).

3.4-Dioxyphenylglyoxylsäure, 4-Methylaetherester: 2'.4'.6'-Trinitro-2-methoxydiphenyläther, Aethoxalylchlorid, AlCl₃; *Dimethylaethernitril*: Veratroylchlorid, HCN, Pyridin; *Dicarbaethoxynitril*: Dicarbaethoxyprotocatechusäurechlorid, KCN, HCl (27).

Dioxyoxohydrozimsäuren.

2.4-Dioxy-β-oxohydrozimsäure, Nitril: Resorcin, Malonitril, ZnCl₂, HCl (30).

3.4-Dioxy-β-oxohydrozimsäure, Nitril: 4-Chloracetylbrencatechin, KCN (31).

Dioxybenzoylbenzoesäuren.

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.²

2'.4'-Dioxybenzoylbenzoesäure, 4'-Methylaethersäure: Phthalsäureanhydrid, Resorcindimethyläther, AlCl₃; *Dimethylaethersäure*: Phthalsäureanhydrid, Resorcindimethyläther, AlCl₃ (36).

2'.5'-Dioxybenzoylbenzoesäure, Dimethylaethersäure: Hydrochinondimethyläther, Phthalsäureanhydrid, AlCl₃ (37).

3'.4'-Dioxybenzoylbenzoesäure, Dimethylaethersäure: Veratrol, Phthalsäureanhydrid, AlCl₃ (38).

6'-Oxy-3'-(4-oxyphenyl)benzoylbenzoesäure: 4.4'-Dioxydiphenyl, Phthalsäureanhydrid, AlCl₃ (45).³

3.4-Dioxybenzoylbenzoesäure: Phthalsäureanhydrid, Brencatechin, AlCl₃-NaCl. Analog *3'-(6')-Chlorderivat* mit 3-Chlorphthalsäureanhydrid (38a).

β-(3.4-Dioxybenzoyl)-α-phenylpropionsäure, Dimethylaether: Phenylbernsteinsäureanhydrid, Veratrol, AlCl₃ (34b).

¹ MARSCHALK, KOENIG, OUROUSOFF: Bull. Soc. chim. France (5), **3**, 1545 (1936). — Siehe S. 1016.

² Auch hier empfiehlt sich die Benützung der AlCl₃-NaCl-Schmelze. D. R. P. 642 719 (1937). — WALDMANN: Journ. prakt. Chem. (2) **147**, 331 (1937).

³ Am besten in Nitrobenzol.

Mittels Borsäure.

2'.5'-Dioxybenzoylbenzoesäure, *Tetrachlorderivat*: Tetrachlorphthalsäure, Borsäure, Hydrochinon 230°. Oder mit der AlCl_3 -NaCl-Schmelze (37).

2-(1.6-Dioxynaphthoyl-2-)benzoesäure: 1.6-Dioxynaphthalin, Borsäure, Phthalsäureanhydrid 170—200° (42).

2-(1.5-Dioxynaphthoyl-2-)benzoesäure: 1.5-Dioxynaphthalin, Borsäure, Phthalsäureanhydrid 200° (43).

Weitere Synthesen.

2'.4'-Dioxybenzoylbenzoesäure, *Tetrachlorderivat*: Tetrachlorphthalsäure, Resorcin 131° (36).

Dioxybenzoylpropionsäuren.

β -(2.4-Dioxybenzoyl)propionsäure, *Dimethylaethersäure*: Resorcindimethylether, Bernsteinsäureanhydrid, AlCl_3 (33).

β -(2.5-Dioxybenzoyl)propionsäure, *Dimethylaethersäure*: analog (33).

β -(3.4-Dioxybenzoyl)propionsäure, *Dimethylaethersäure*: analog (33).

Dioxynaphthoylpropionsäuren.

β -(4.8-Dioxy-1-naphthoyl)propionsäure, *Dimethylether*: 1.5-Dimethoxynaphthalin, Bernsteinsäureanhydrid, AlCl_3 oder DimethoxynaphthalinMg-4-Br, Ä, Bernsteinsäureanhydrid (34a).

Dioxyacylbenzoesäuren.

3.6-Dioxy-2-diaethylacetylbenzoesäure, *6-Methylaethersäure*: 4.7-Dioxy-2.2-diaethylindandionmonomethylether, KOH (34).

4.5-Dioxy-2-diaethylacetylbenzoesäure, *Methylaethersäure*: analog (34).

Dioxyacylzimtsäuren.

3.4-Dioxy- α -acetylzimtsäure, *3-Methylaetheraethylester*: Vanillin, Acetessigester mit Piperidin oder Diaethylamin (35).

2.4-Dioxy- α -benzoylzimtsäure, *Dimethylaethernitril*: 2.5-Dimethoxybenzaldehyd, ω -Cyanacetophenon, Piperidin (39).

3.4-Dioxy- α -benzoylzimtsäure, *3-Methylaethernitril*: Vanillin, ω -Cyanacetophenon; *Dimethylaethernitril*: Veratrumaldehyd, ω -Cyanacetophenon, Piperidin (40).

Weitere Verbindungen.

3.4-Dioxyphenylbrenztraubensäure, α -Benzimino-3-methylaethersäure: Vanillin, Hippursäure, Na-Acetat, Acetanhydrid (32).

m-Dioxybenzoylessigsäure, *Dimethylaetherester*: *m*-Dimethoxybenzoesäureester, Essigester,¹ Na (32a).

VI. Dioxyaldehydsäuren.

Methode von REIMER, TIEMANN.

Isonoropiansäure, *5-Methylaethersäure*: Vanillinsäure, CHCl_3 , NaOH (28).

5.6-Dioxy-3-formylbenzoesäure, *5-Methylaethersäure*: Guajacolcarbonsäure, CHCl_3 , NaOH (29).

¹ Der Essigester muß etwas Alkohol enthalten.

VII. Alicyclische Oxyketodicarbonsäuren.

1-Methylcyclohexanol-1-on-5-dicarbonsäure-2.4, Diaethylester: Acetessigester, Trioxymethylen, Piperidin (46).

2.4-Dimethylcyclohexanol-4-on-6-dicarbonsäure-1.3, Diaethylester: Acetaldehyd, Acetessigester mit Diaethylamin oder Piperidin (47).

1-Cyclohexylcyclobutanol-2-on-3-dicarbonsäure-1.2: Pentamethylenbicyclo-[0,1,2]-pentanon-3-tricarbonsäureester, KOH (48).

1-Methyl-3-phenylcyclohexanol-1-on-5-dicarbonsäure-2.4, Diaethylester: Benzaldehyd, Acetessigester mit Diaethylamin, Piperidin oder Piperidinocrotonsäure (63).

2-(2-Oxyphenyl)-3-benzoylcyclopropandicarbonsäure-1.1, Methyl-ester: Cumarincarbonsäure-3-methylester, ω -Bromacetophenon, Na-Aethylat (70).

2-Phenyl-3-(4-oxybenzoyl)cyclopropandicarbonsäure-1.1, Methyl-ester: β -Phenyl- α -anisoylvinylnalonsäuredimethylester, KOH (71).

VIII. Oxyaldehyddicarbonsäuren.

Methode von REIMER, TIEMANN.

2-Oxy-5-formylisophthalsäure: 2-Oxyisophthalsäure, CHCl_3 , KOH (55).

4-Oxy-5-formylisophthalsäure: ebenso (55).

IX. Aromatische Oxyketodicarbonsäuren.

Salicylmalonsäure, 2-Acetylnitrilester: Na-Cyanessigester, Acetylsalicylsäurechlorid (57).

(Phenylglykolyl)malonsäure, γ -Acetylnitrilester: Na-Cyanessigester, Acetylmandelsäurechlorid (59).

Salicylaloxallessigsäure, Diaethylester: Salicylaldehyd, Oxalessigester mit Piperidin, Diaethylamin oder HCl (62).

(β -4-Oxyphenyl- α -benzoylvinyl)malonsäure, 3-Brommethylätherdimethylester: 2-(3-Brom-4-methoxyphenyl)-3-benzoylcyclopropandicarbonsäure-1.1-dimethylester, *Mg-Methylat* (68).

[β -Phenyl- α -(4-oxybenzoyl)vinyl]malonsäure, Methylätherdimethylester: 2-Phenyl-3-anisoylcyclopropandicarbonsäure-1.1-dimethylester, *Mg-Methylat* (69).

X. Trioxyketocarbonsäuren.

Galloylameisensäure, Tricarbaethoxynitril: Tricarbaethoxygalloylchlorid, KCN, HCl (49).

2.3.4-Trioxyphenylglyoxylsäure, Trimethyläthernitril: 2.3.4-Trimethoxybenzoylchlorid, HCN, Pyridin (50).

2.4.6-Trioxybenzoylessigsäure, Nitril: Phloroglucin, Malonitril, HCl (51).

Galloylessigsäure, Trimethylätheräthylester: Trimethylgallussäuremethylester, Essigester, Na (52).

(3.4-Dioxyphenyl)acetylglykolsäure, 3-Methylätheräthylester: α , β -Dioxobuttersäureester, Guajacol, Zn, Eg (53).

β -(2.3.4-Trioxybenzoyl)propionsäure, 3.4-Dimethyläthersäure: Bernsteinsäureanhydrid, Pyrogalloltrimethyläther, AlCl_3 (54).

β -(2.4.5-Trioxybenzoyl)propionsäure, Trimethyläther: analog (54).

2'.4'.5'-Trioxybenzoylbenzoesäure: Oxyhydrochinontriacetat, Phthalsäureanhydrid, Borsäure, Benzoesäure¹ 180^b (64).

¹ Als Lösungsmittel.

3'4'-Dioxybenzoin-ms.-carbonsäure, 3-Methylaetheraethylester: Benzoylglyoxylsäureester, Guajacol, $ZnCl_2$ (66).

2'34'-Trioxy-4'-methylbenzoylbenzoesäure, 3,4-Dimethylaethersäure: Hemipinsäureanhydrid, m-Kresol 120—130° (54a).

2'3.4'-Trioxy-3'-methylbenzoylbenzoesäure, 3,4-Dimethylaethersäure: analog (54a).

XI. Dioxydiketocarbonsäuren.

2.4-Dioxybenzoylbrenztraubensäure, Dimethylaetheraethylester: 2.4-Dimethoxyacetophenon, Oxalester, Na (56).

2.5-Dioxybenzoylbrenztraubensäure, Diaethylaetheraethylester: analog (56).

4.6-Dioxy-3-(α,γ -dioxobutyl)benzoesäure, 4.6-Diaethylaetheraethylester: 4.6-Diäthoxy-3-acetylbenzoesäureester, Essigester, Na (60).

4.5-Dioxy-1.3-diketohydrindencarbonsäure, 2-Dimethylaetheraethylester: Hemipinsäureester, Essigester, NaOH (61).

4.4'-Dioxydiphenacylessigsäure, Dimethylaethersäure: Glyoxylsäure, Methoxyacetophenon, KOH (67).

1.5-Dioxy-2.6-bis-(2-carboxybenzoyl)naphthalin: 1.5-Dioxynaphthalin, Phthal säureanhydrid, Borsäure (77).

1.4-Dioxyanthrachinonyl-2-essigsäure: Chinizarinküpe, Glyoxylsäure 90°.¹

1.4-Dioxy-2-o-carboxybenzylanthrachinon: Chinizarinküpe, Phthalaldehydsäure 90°.¹

XII. Dioxyaldehydketocarbonsäuren.

4.6-Dioxy- ω -formylacetophenoncarbonsäure-3, Diaethylaetheraethylester: 4.6-Diäthoxy-3-acetylbenzoesäureester, Ameisensäureester, Na (58).

XIII. Oxytriketocarbonsäuren.

β -(4-Oxynaphthochinon-1.2-yl)vinylglyoxylsäure: Alizarin, KOH, K-Ferri cyanid (65).

XIV. Dioxyketodicarbonsäuren.

1-Methyl-3-(2-oxyphenyl)cyclohexanol-1-on-5-dicarbonsäure-2.4, 2-Methylaetherdiäthylester: Salicylaldehydmethylaether, Acetessigester, Diaethylamin (72).

Aurindicarbonsäure: Dioxyditandicarbonsäure-3.3', Phenol, Nitrosylschwefel säure; *3.5-Dichlorderivat*: analog (74).

XV. Tetraoxyketocarbonsäuren.

4.5.2'.4'-Tetraoxybenzoylbenzoesäure, 4.5.4'-Trimethylaethersäure: Metahemipinsäureanhydrid, Resorcindimethylaether, $AlCl_3$ (73).

XVI. Trioxyketodicarbonsäuren.

2.4.6-Trioxy-5-acetylisophthalsäure, Diaethylester: Na-Malonester 140°. 2.4.6-Trioxysisophthalsäureester, Acetylchlorid, $FeCl_3$ (76).

XVII. Dioxytriketocarbonsäuren.

6'-Oxy-3'-(4-oxyanthrachinonyl-1-)benzoylbenzoesäure: 4.4'-Dioxydiphenyl, Phthalsäureanhydrid, $AlCl_3$ (75).

¹ MARSCHALK, KOENIG, OUROUSSOFF: Bull. Soc. chim. France (5), **3**, 1545 (1936). — Siehe S. 1016.

XVIII. Dioxyketotricarbonsäuren.

Aurintricarbonsäure: Salicylsäure, Formalin, Nitrosylschwefelsäure (78).

2.6-Dimethylaurintricarbonsäure: 4.4'-Dioxyditandicarbonsäure-3.3', 6-Oxy-2.4-dimethylbenzoesäure, Nitrosylschwefelsäure (80).

2.5'.5''-Trimethylaurintricarbonsäure: analog (80).

2.6.5'.5''-Tetramethylaurintricarbonsäure: analog (80).

XIX. Dioxydiketodicarbonsäuren.

4.4-Di-(o-oxyphenyl)cyclopentandion-(1.2-)3.5-dicarbonsäure, *Dimethylester*: Oxalsäuredimethylester, 2.2'-Dioxy- β . β -diphenylglutarsäuredimethylester (79).

1.4-Dioxyanthrachinondicarbonsäure-2.3, *Dinitril*: chinizarin-2-sulfosaures Na, Na₂CO₃, KCN, Wasser. Leukoverbindung aufoxydieren (79a).

XX. Trioxyketotricarbonsäuren.

2.4.6-Trioxy-3.5-dicarboxybenzoylessigsäure, *Triäthylester*: Na-Malonester 135 bis 140° (81).

XXI. Oxyketotetracarbonsäuren.

4-Phenylcyclohexanol-2-on-6-tricarbonsäure-1.3.5-essigsäure-2, *Tetraäthylester*: Aceton- α . α' -dicarbonsäureester, Benzaldehyd, Diaethylamin (82).¹

Beschreibung der Synthesen.

1. *3-Oxyphenylglyoxylsäure* HOC₆H₄COCOOH.

Methyläthernitril: 30 g 3-Methoxybenzoylchlorid, 300 ccm Ä, 20 g HCN, + allm. 100 g Pyridin, 12 Stn. stehen. A: 9 g.²

2. *4-Oxyphenylglyoxylsäure* HOC₆H₄COCOOH.

Methylätheräthylester: Aethoxalychlorid, Anisol, AlCl₃.³

Methyläthernitril: 1. 20 g Anisoylchlorid, 200 ccm Ä, 20 g HCN, 20 g Pyridin. A: 12 g.⁴

2. 15 g Anisol, 50 g CS₂ kühlen, + allm. 30 g AlCl₃ 0° Dicyan, HCl einl., dann 2 Stn. 16—19°, 12 Stn. stehen. A: 2,2 g.⁵

3. 30 g Anisoylchlorid, 40 g Hg(CN)₂ 125—130°. A: 20 g.⁵

3. *3-Formylsalicylsäure*



30 g Salicylsäure, 100 ccm NaOH 1,35 + 10 g CHCl₃ bis Lösung kochen. In 4—5 Stn. unter Kochen noch abwechselnd 46 g CHCl₃, 150 ccm NaOH zugeben.^{6,7} Analog *4-Oxy-3-formylbenzoesäure*. A: 20%.^{6,7}

¹ Mit Piperidin oder alk. NH₃ schlechter.

² MAUTHNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 192 (1909).

³ BOUVEAULT: Bull. Soc. chim. France (3), 17, 943 (1897).

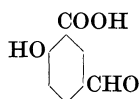
⁴ MAUTHNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 191 (1909).

⁵ VORLÄNDER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 2465 (1911).

⁶ REIMER, TIEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 10, 1563 (1877).

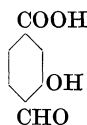
⁷ REIMER, TIEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 9, 1268 (1876).

4. 5-Formylsalicylsäure



1. 14 g Salicylsäure, 15 g CHCl_3 + 25 g NaOH, 50 ccm Wasser 6 Stn. kochen.¹
2. Salicylsäure, Formalin, ar. Hydroxylaminverbindung.²

5. 3-Oxy-4-formylbenzoesäure



28 g 3-Oxybenzoesäure, 150 ccm 30proz. NaOH, 35 g CHCl_3 5 Stn. kochen.³

6. Salicylessigsäure $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{COOH}$.

Methylaethermethylester: 2-Methoxybenzoesäuremethylester, Methylacetat, Na 90°. A: 60%.⁴

Methylaetheraethylester: 25 g 2-Methoxybenzoylchlorid, 600 ccm Ä auf 19 g Acetessigester + 6,7 g Na, 115 ccm A stehen. A: 10 g.⁵

7. 3-Oxybenzoylessigsäure $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{COOH}$.

Methylaethermethylester: 3-Methoxybenzoesäuremethylester, Methylacetat, Na Wb. A: 45%.⁶

Analog das Derivat der 4-Oxybenzoylessigsäure. A: 62%.⁷

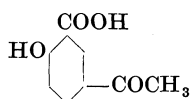
8. α -Oxy-p-cumarsäure $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COCOOH}$.

4-Oxybenzaldehyd, Hippursäure, Acetanhydrid, Na-Acetat. Mit konz. NaOH kochen.⁸

9. Phenyloxybrenztraubensäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOCOOH}$.

Essigesternitril: 10 g Acetylmandelsäurechlorid, 10 g AgCN allm. auf 120°, 3 Stn. 120°.⁹

10. 4-Oxyacetophenoncarbonsäure-3



80 g Salicylsäure, 100 g Acetylchlorid + allm. 100 g FeCl_3 $\frac{1}{4}$ St. 115°. A: 24 g.¹⁰

11. β -(4-Oxybenzoyl)propionsäure $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Methylaethersäure: 20 g Bernsteinsäureanhydrid, 100 g Anisol 0° + allm. 30 g AlCl_3 8 Stn. stehen. A: 50%.¹¹ Besser 1,2 Mol Anisol, 1 Mol Bernsteinsäure-

¹ Siehe Note 7 auf S. 1328.

² D. R. P. 105798 (1898).

³ TIEMANN, LANDSHOFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 1334 (1879).

⁴ WAHL, DOLL: Bull. Soc. chim. France (4), **13**, 279 (1913).

⁵ AUWERS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 126 (1919).

⁶ WAHL, SILBERZWEIG: Bull. Soc. chim. France (4), **11**, 33 (1912).

⁷ WAHL, DOLL: Bull. Soc. chim. France (4), **13**, 279 (1913).

⁸ NEUBAUER: Arch. klin. Med. **95**, 211 (1909).

⁹ ANSCHÜTZ, BÖCKER: Liebigs Ann. **368**, 77 (1909).

¹⁰ BIALOBRZESKI, NENCKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1776 (1897).

¹¹ BARGELLINI, GIUA: Gazz. chim. Ital. **42 I**, 202 (1912).

anhydrid, 5 T. Nitrobenzol + allm. 1,3 Mol AlCl_3 kühlen, mehrere Stunden $40-45^\circ$. A: 83%.¹

Phenylaethersäure: 2 g Diphenylaether, 1,75 g Bernsteinsäureanhydrid allm. auf CS_2 , 2,5 g AlCl_3 , schütteln, kühlen. A: 93%.²

12. *Phenacylglykolsäure* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CHOHCOOH}$.

30 g Maleinsäureanhydrid, 1 l Bzl, 45 g AlCl_3 24 Stn. schütteln, 12 Stn. $40-50^\circ$.³

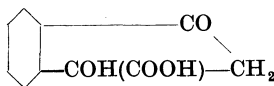
13. *2-(α -Oxyethyl)benzoylameisensäure* $\text{CH}_3\text{CHOHC}_6\text{H}_4\text{COCOOH}$.

β -Chlor- β -nitromethylaethersäure: 3-Chlor-3-nitro-2-oxy-2,4-dimethoxy-1-oxotetralin in wäss. NaOH lösen.⁴

14. *γ -Oxy- α -benzylacetessigsäure* $\text{HOCH}_2\text{COCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

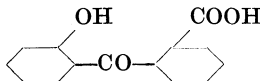
Aethylaetheraethylester: 3,5 g Na, 50 ccm A + 26 g γ -Aethoxyacetessigest. Nach $\frac{1}{4}$ St. + 19,5 g Benzylchlorid. 24 Stn. stehen. Wb. bis neutral.⁵

15. *3-Oxyhydrindon-1-carbonsäure-3*



2,2-Dichlorderivat: 3.3.4.4-Tetrachlor-1.2-dioxotetralin in verd. Na_2CO_3 lösen.⁶

16. *2'-Oxybenzoylbenzoesäure*



10 g Phthalsäureanhydrid, 10 g Phenol, 50 ccm Acetylentetrachlorid, 30 g AlCl_3 3 Stn. $120-130^\circ$.

Analog *4'-Oxybenzoylbenzoesäure*.⁷

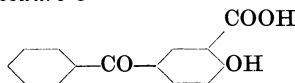
16a. *2'-Oxy-5'-methyl-2-benzoylbenzoesäure*.

5 g 3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid, 25 ccm Acetylentetrachlorid + 5 g p-Kresol + 15 g AlCl_3 in $\frac{1}{2}$ Stn. bei $115-120^\circ$, 3 Stn. 120° . A: 82,8%.⁸

16b. *2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoylbenzoesäure*.

3-Nitroderivat: 50 g α -Nitrophthalsäureanhydrid, 50 g m-Kresol, 100 g Borsäure 3 Stn. $170-180^\circ$ oder mit 250 g Acetylentetrachlorid, 125 g AlCl_3 .⁹ A: 96%.¹⁰

16c. *4-Oxybenzoylbenzoesäure-3*



Aethylester: Benzoylchlorid, Salicylsäureester, CS_2 , AlCl_3 .¹¹

¹ ROSENMUND, SCHAPIRO: Arch. Pharmaz. **272**, 318 (1934).

² KIPPER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2492 (1905).

³ KOZNIIEWSKI, MARCHLEWSKI: Anz. Akad. Krakau **1906**, 81.

⁴ ZINCKE, NEUMANN: Liebigs Ann. **278**, 202 (1893).

⁵ SOMMELET: Bull. Soc. chim. France (4), **29**, 563 (1921).

⁶ ZINCKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 492 (1888).

⁷ ULLMANN, SCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 2106 (1919).

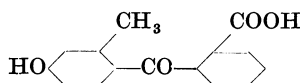
⁸ KNESEBECK, ULLMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 308 (1922).

⁹ EDER, WIDMER: Helv. chim. Acta **5**, 10 (1922).

¹⁰ EDER, WIDMER: Helv. chim. Acta **6**, 421 (1923).

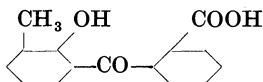
¹¹ LIMPRICHT: Liebigs Ann. **290**, 164 (1895).

16 d. 4'-Oxy-2'-methylbenzoylbenzoesäure-2



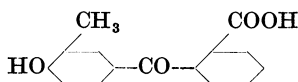
15 g Phthalsäureanhydrid, 13 g m-Kresol, 70 ccm Acetylentetrachlorid + allm. 30 g AlCl_3 , $2\frac{1}{2}$ —3 Stn. 120—130°. A: 1,9 g.¹

16 e. 2'-Oxy-3'-methylbenzoylbenzoesäure-2



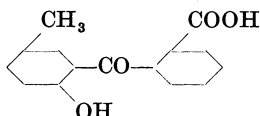
30 g Phthalsäureanhydrid, 30 g o-Kresol, 60 g Borsäure 170—180° bis Dunkel-färbung. A: 10%.² Oder mit Acetylentetrachlorid, AlCl_3 kochen.¹

16 f. 4'-Oxy-3'-methylbenzoylbenzoesäure-2



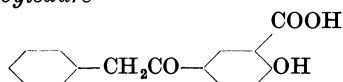
10 g Phthalsäureanhydrid, 10 g o-Kresol, 45 ccm Acetylentetrachlorid + in $1\frac{1}{2}$ Stn. 25 g AlCl_3 115—120°, $1\frac{1}{2}$ Stn. 120—130°. A: sehr gut.³

16 g. 6'-Oxy-3'-methylbenzoylbenzoesäure-2



10 g Phthalsäureanhydrid, 10 g p-Kresol, 45 ccm Acetylentetrachlorid + in $1\frac{1}{2}$ Stn. 25 g AlCl_3 115—120°, $1\frac{1}{2}$ Stn. 120—138°. A: sehr gut.³ Mit Borsäure A: gering.²

16 h. 5-Phenacetylsalicylsäure



10 g Phenacetylchlorid, 9 g Salicylsäure, 100 ccm Nitrobenzol 50° + 100—120 g AlCl_3 in $\frac{3}{4}$ Stn. bei 58—64°. ⁴

17. 4-Oxy- α -benzoylzimtsäure $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH} : \text{C}(\text{COC}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

Methylaethernitril: Benzoylacetonitril, Anisaldehyd, A + 2 Tr. Piperidin oder KOH. A: fast quant.⁵

18. β -Benzal- β -(4-oxybenzoyl)propionsäure $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COC}(:\text{CHC}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOH}$.

Methylaethersäure: 1. 2-Phenyl-3-anisoylcyclopropandicarbonsäure-1.1 über 200°. ⁶
2. 15 g Anisoylpropionsäureester, 15 g Benzaldehyd 0° + 1,47 g Na, 30 ccm A, 12 Stn. stehen. A: 25%. ⁶

¹ ULLMANN, SCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 2116 (1919).

² BENTLEY, GARDNER, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London 91, 1635 (1907).

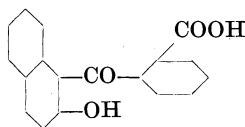
³ ULLMANN, SCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 2102 (1919). — D. R. P. 272 066 (1916).

⁴ GLASSNER: Monatsh. Chem. 28, 282 (1907).

⁵ KAUFFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 50, 527 (1917).

⁶ HAHN: Journ. Amer. chem. Soc. 38, 1531 (1916).

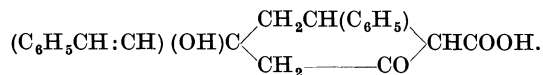
19. 2-(2-Oxynaphthoyl-1-)benzoesäure



Methyloethersäure: β -Naphtholmethyloether, Phthalsäureanhydrid, AlCl_3 .¹

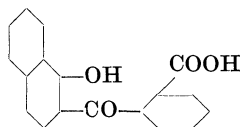
3.4.5.6-Tetrachlorderivat: 5 g Tetrachlorphthalsäureanhydrid, 2,5 g β -Naphthol, 25 ccm Acetylentetrachlorid + allm. 7 g AlCl_3 . A: 95,7%.²

20. 2-Phenyl-4-styrylcyclohexanol-4-on-6-carbonsäure-1



100 g Dibenzalacetone, 200 g Acetessigester, 4 g Piperidin mehrere Stunden Wb., 12 Stn. stehen. A: quant.³

21. 2-(1-Oxynaphthoyl-2-)benzoesäure



50 g α -Naphthol, 200 g Borsäure, 50 g Phthalsäureanhydrid zusammenschmelzen 170°, dann 1 St. 190°. A: 76%. Oder + 300 g 92proz. H_2SO_4 2 Stn. 130°.⁴

Aethyloethersäure: Phthalychlorid, α -Naphtholaethyloether, CS_2 , AlCl_3 2 Stn. Wb.⁵

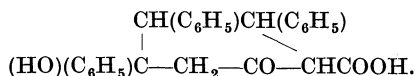
21a. 2-(4'-Oxynaphthoyl-1-)benzoesäure.

Methyloethersäure: 78 g α -Methoxynaphthalin, 78 g Phthalsäureanhydrid, 400 ccm Tetrachloräthan + allm. 150 g AlCl_3 , 12 Stn. rühren, 12 Stn. stehen. A: 91%.⁶

22. 4-Oxy-3-formyltriphenyllessigsäure $(\text{OHC})(\text{HO})\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COOH}$.

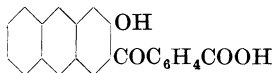
4,6 g Benzilsäure, 4 g Salicylaldehyd, 40 ccm Bzl + allm. 7,8 g SnCl_4 , 3 Stn. Wb. A: 75%.⁷

23. 2.3.4-Triphenylcyclohexanol-4-on-6-carbonsäure-1



Aethylester: 3,9 g Desoxybenzoin, 4,4 g α -Benzalacetessigester, 9 ccm A + 0,4 g Na, A 12 Stn. stehen.⁸

24. 1-Oxy-2-(o-carboxybenzoyl)anthren



¹ COHN: Pharmaz. Zentralhalle 55, 744 (1914).

² ULLMANN, SCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 2117 (1919).

³ BORSCHKE: Liebigs Ann. 375, 161 (1910).

⁴ DEICHLER, WEIZMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 553 (1903).

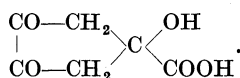
⁵ COPISAROW, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London 107, 883 (1915).

⁶ FRESER, DIETZ: Journ. Amer. chem. Soc. 51, 3144 (1929).

⁷ PROS: Diss. Zürich 69 (1910). — BISTRZYCKI, FELLMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 3580 (1910). ⁸ RABE, EHRENBERG: Liebigs Ann. 360, 272 (1908).

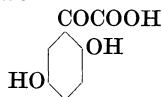
60 g 1-Oxyanthracen, 45 g Phthalsäureanhydrid, 150 g Borsäure vermahlen, kurz auf 195—200°. A: 28 g.¹

25. *Cyclopentanol-1-dion-3.4-carbonsäure-1*



2.2.5-Trichlorderivat: 3.3.6-Trichlorcyclohexantetronhydrat kühlen, in konz. Na₂CO₃ lösen.²

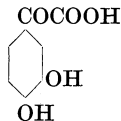
26. *2.5-Dioxyphenylglyoxylsäure*



Dimethylaetheraethylester: 12 g Hydrochinondimethylaether, 10 g Aethoxalylchlorid, 12 g CS₂ kühlen + allm. 12 g AlCl₃, 3 Stn. stehen, Wb.³

Dimethylaethernitril: 18 g 2.5-Dimethoxybenzoylchlorid, 200 ccm Ä, 20 g HCN, 50 g Pyridin. A: 9 g.⁴

27. *3.4-Dioxyphenylglyoxylsäure*

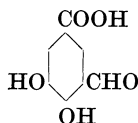


4-Methylaetherester: 2'.4'.6'-Trinitro-2-methoxydiphenylaether, Aethoxalylchlorid, AlCl₃.⁵

Dimethylaethernitril: 25 g Veratroylchlorid, 250 ccm Ä, 20 g HCN + allm. 30 g Pyridin, 12 Stn. stehen. A: 18 g.⁴

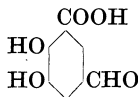
Dicarbaethoxynitril: 5 g Dicarbaethoxyprotocatechusäurechlorid, 50 ccm Ä, 3 g KCN, 25 ccm Wasser E.K. + 2 ccm konz. HCl schütteln. A: 74%.⁶

28. *Isonoropiansäure*



5-Methylaethersäure: Vanillinsäure, 5 Mol NaOH in der doppelten Menge Wasser, CHCl₃ kochen.⁷

29. *5.6-Dioxy-3-formylbenzoesäure*



5-Methylaethersäure: 32 g Guajacolcarbonsäure, 120 ccm Wasser, 100 g NaOH 1,35, 70 g CHCl₃ Wb.⁸

¹ SCHAARSCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 49, 383 (1916).

² LANDOLT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 25, 847 (1892).

³ KAUFFMANN, GROMBACH: Liebigs Ann. 344, 68 (1905).

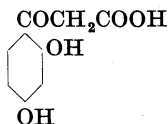
⁴ MAUTHNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 192 (1909).

⁵ BOUVEAULT: Bull. Soc. chim. France (3), 17, 948 (1897).

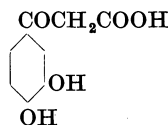
⁶ FRANCIS, NIERENSTEIN: Liebigs Ann. 382, 204 (1911).

⁷ TIEMANN, MENDELSON: Ber. Dtsch. chem. Ges. 9, 1280 (1876).

⁸ D. R. P. 71162 (1893).

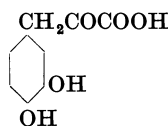
30. 2,4-Dioxy- β -oxohydrozimtsäure

Nitril: Resorcin, Malonitril, Ä, ZnCl_2 , 2 $\frac{1}{2}$ Stn. HCl einl.¹

31. 3,4-Dioxy- β -oxohydrozimtsäure

Nitril: 17,5 g 4-Chloracetylbenzocatechin, 25 g KCN, 75 ccm Wasser allm. 80°.²

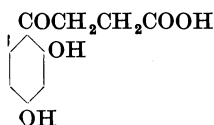
32. 3,4-Dioxyphenylbrenztraubensäure



α -Benzimino-3-methyläthersäure: 25 g Vanillin, 35 g Hippursäure, 17 g Na-Acetat, 65 g Acetanhydrid $\frac{1}{2}$ St. Wb. A: 70%.³

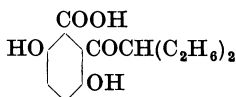
32a. *m*-Dioxybenzoylessigsäure.

Diaethylätherester: 8 g Dimethoxybenzoesäuremethylester, 25 g Essigester, 2 ccm A, 6,7 g Na 16 Stn. Wb. A: 25 g.⁴

33. β -(2,4-Dioxybenzoyl)propionsäure

Dimethyläthersäure: 30 g Resorcindimethyläther, 200 g CS_2 + abwechselnd in kleinen Mengen 20 g Bernsteinsäureanhydrid, 25 g AlCl_3 , 3 Stn. Wb.⁵
Analog β -2,5- und β -3,4-Dioxybenzoylpropionsäure.⁶

34. 3,6-Dioxy-2-diaethylacetylbenzoesäure



6-Methyläthersäure: 1 g 4,7-Dioxy-2,2-diaethylindandionmonomethyläther mit wenig A angefeuchtet, + 10 ccm KOH (1:1) kochen. A: 0,9 g.⁷
Analog 4,5-Dioxy-2-diaethylacetylbenzoesäure.⁷

¹ SONN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 1296 (1917).

² SONN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 1831 (1918).

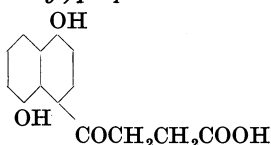
³ FROMHERZ, HERMANN: Ztschr. physiol. Chem. **91**, 221 (1914).

⁴ MAUTHNER: Journ. prakt. Chem. (2), **107**, 104 (1924).

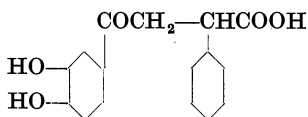
⁵ PERKIN, ROBINSON: Journ. chem. Soc. London **93**, 506 (1908).

⁶ BARGELLINI, GIUA: Gazz. chim. Ital. **42 I**, 205 (1912).

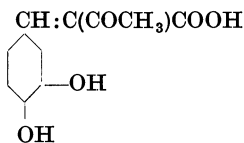
⁷ FREUND, FLEISCHER: Liebig's Ann. **409**, 281 (1915).

34a. β -(4.8-Dioxy-1-naphthoyl)propionsäure

Dimethylaether: 1. 44 g Bernsteinsäureanhydrid, 83 g 1.5-Dimethoxynaphthalin 0° in 118 g AlCl₃, 300 ccm Nitrobenzol. Langs. auf 20°. 8 T stehen. A: 85%.
2. 1.5-DimethoxynaphthalinMg-4-Br, Ä in sied. Bernsteinsäureanhydrid, Ä. 2 Stn. kochen. A: 25%.¹

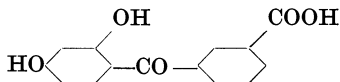
34b. β -(3.4-Dioxybenzoyl)- α -phenylpropionsäure

Dimethylaether: 4 g Phenylbernsteinsäureanhydrid, 6 g Veratrol, 7,5 g AlCl₃ in 15 ccm Nitrobenzol.²

35. 3.4-Dioxy- α -acetylzimtsäure

3-Methylaetheraethylester: 20 g Vanillin, 18 g Acetessigester, 10 ccm A + 10 Tr. Piperidin oder Diaethylamin 2 Stn. 70°, 2 T stehen. A: fast quant.³

36. 2'.4'-Dioxybenzoylbenzoesäure

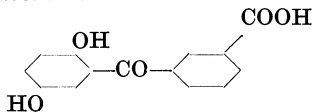


4'-Methylaethersäure: 12 g Phthalsäureanhydrid, 24 g Resorcindimethylaether, 16 g AlCl₃ 3 Stn. Wb.⁴

Dimethylaethersäure: 15 g Phthalsäureanhydrid, 20 g Resorcindimethylaether, 100 g CS₂, 20 g AlCl₃ 4 Stn. Wb.⁵

3.4.5.6-Tetrachlorderivat: 50 g Tetrachlorphthalsäure, 40 g Resorcin 15 Stn. 131° rühren. A: 90%.⁶

37. 2'.5'-Dioxybenzoylbenzoesäure



Dimethylaethersäure: Hydrochinondimethylaether, CS₂, Phthalsäureanhydrid, AlCl₃ 4 Stn. Wb.⁷

¹ HILL, SHORT, STROMBERG: Journ. chem. Soc. London 1937, 937.

² ROBINSON, YOUNG: Journ. chem. Soc. London 1935, 1414.

³ KNOEVENAGEL, ALBERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 4476 (1904).

⁴ QUENDA: Gazz. chim. Ital. 20, 128 (1890).

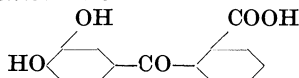
⁵ PERKIN, ROBINSON: Journ. chem. Soc. London 93, 510 (1908).

⁶ ORNDORF, ADAMSON: Journ. Amer. chem. Soc. 40, 1240 (1918).

⁷ LAGODZINSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 117 (1895).

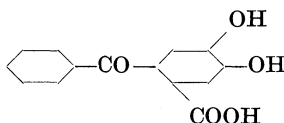
3.4.5.6-Tetrachlorderivat: 3 g Tetrachlorphthalsäure, 7 g Borsäure 195° + allm. 1,5 g Hydrochinon 2 Stn. 230°.¹ Oder Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Hydrochinon in die AlCl₃-NaCl-Schmelze bei 130—135° eintragen, 1½ Stn. 150—155°.²

38. 3'.4'-Dioxybenzoylbenzoesäure



Dimethylaethersäure: 100 g Veratrol, 750 ccm CS₂, 120 g Phthalsäureanhydrid, 110 g AlCl₃ 5 Stn. Wb. A: 79 g.³

38 a. 3.4-Dioxybenzoylbenzoesäure



23 g Phthalsäureanhydrid, 25 g Brenzcatechin in 200 g AlCl₃, 40 g NaCl-Schmelze 1 St. 130—138°.

Analog 3'(6')-Chlorderivat: aus 3-Chlorphthalsäureanhydrid.⁴

39. 2.4-Dioxy-α-benzoylzimtsäure (HO)₂C₆H₃CH : C(COOH)COC₆H₅.

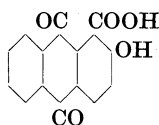
Dimethylaethernitril: 6,6 g 2.5-Dimethoxybenzaldehyd, 5,8 g ω-Cyanacetophenon, 20 ccm A + 2 Tr. Piperidin kurz stehen. A: 10 g.^{5, 6}

40. 3.4-Dioxy-α-benzoylzimtsäure (HO)₂C₆H₃CH : C(COOH)COC₆H₅.

3-Methylaethernitril: 3 g Vanillin, 2,9 g ω-Cyanacetophenon, 30 ccm A mehrere Stunden kochen. A: 3,6 g.⁷

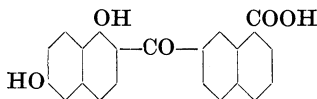
Dimethylaethernitril: 3,4 g Veratrumaldehyd, 3 g ω-Cyanacetophenon, 30 ccm A, 5 Tr. Piperidin ¼ St. stehen. A: 4,2 g.⁷

41. 2-Oxyanthrachinoncarbonsäure-1



3-Bromnitril: 20 g 1.3-Dibrom-2-oxyanthrachinon, 5 g CuCN, 100 g Pyridin 6 Stn. kochen.⁸

42. 2-(1.6-Dioxynaphthyl-2-)benzoesäure



10 g 1.6-Dioxynaphthalin, 10 g Phthalsäureanhydrid, 25 g Borsäure kurz 170 bis 200°.⁹

¹ HÖVERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 1210 (1914).

² WALDMANN: Journ. prakt. Chem. (2), 147, 331 (1937).

³ LAGODZINSKI: Liebigs Ann. 342, 96 (1905).

⁴ WALDMANN: D. R. P. 642719 (1937).

⁵ Siehe Note 7 auf S. 1335.

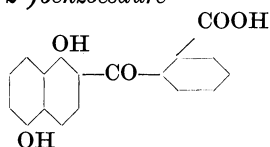
⁶ KAUFFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 49, 1336 (1916).

⁷ KAUFFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 1434 (1919).

⁸ D. R. P. 271790 (1914).

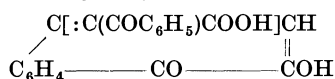
⁹ D. R. P. 311213 (1919).

43. 2-(1.5-Dioxynaphthoyl-2-)benzoesäure



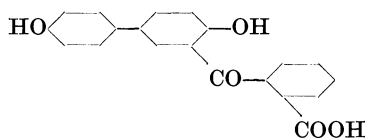
20 g Phthalsäureanhydrid, 50 g Borsäure, 20 g 1.5-Dioxynaphthalin 3 Stn. 200°.¹

44. Naphthochinon-1.2-benzoylessigsäure-4



Nitril: Naphthochinon-1.2-sulfosäure 4-Na, Cyanacetophenon, A, NaOH.²

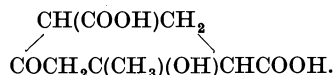
45. 6'-Oxy-3'-(4-oxyphenyl)benzoylbenzoesäure



6,5 g Phthalsäureanhydrid, 2 g 4.4'-Dioxydiphenyl, 24 g AlCl₃ in 45 Min. auf 130°, 6 Stn. 130—135°. A: 2 g.

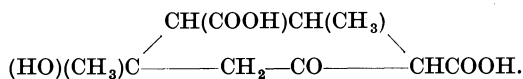
Besser: 10 g 4.4'-Dioxydiphenyl, 20 g Phthalsäureanhydrid, 150 g Nitrobenzol, 10 g AlCl₃ 6 Stn. 70—80°. A: 16 g.³

46. 1-Methylcyclohexanol-1-on-5-dicarbonsäure-2.4



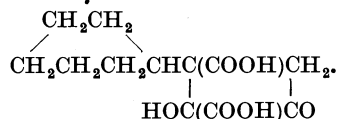
Diaethylester: 520 g Acetessigester, 60 g Trioxymethylen, 20 g Piperidin E.K., schütteln, 2 T 0° stehen. A: über 40%.⁴

47. 2.4-Dimethylcyclohexanol-4-on-6-dicarbonsäure-1.3



Diaethylester: 5 g Diaethylamin (oder Piperidin), 10 g A 0° auf 3,4 g Acetaldehyd, 200 g Acetessigester. 6 Stn. 0°. A: 40 g.⁵

48. 1-Cyclohexylcyclobutanol-2-on-3-dicarbonsäure-1.2



5 g Pentamethylenbicyclo[-0.1.2-]pentanon-3-tricarbonsäureester + 30 ccm 4 n-KOH 1 St. kochen.⁶

¹ BENTLEY, FRIEDL, THOMAS, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London 91, 424 (1907). ² SACHS, BERTHOLD, ZAAR: Ztschr. Farb. 6, 62 (1907).

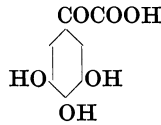
³ SCHOLL, SEER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 1099 (1911).

⁴ RABE, RAHM: Liebigs Ann. 332, 13 (1904). — SKITA, ARDAN, KRAUSS, SCHLOSSBERGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 2943 (1908).

⁵ KNOEVENAGEL, KLAGES: Liebigs Ann. 281, 28 (1894). — SCHIFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. 31, 1388 (1898).

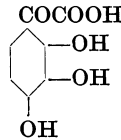
⁶ INGOLD, THORPE: Journ. chem. Soc. London 115, 364 (1919).

49. Galloylameisensäure



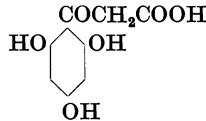
Tricarbaethoxynitril: 2 g Tricarbaethoxygalloylchlorid, 2,8 g KCN, 20 ccm Wasser, 10 ccm konz. HCl 0°.¹

50. 2.3.4-Trioxyphenylglyoxylsäure



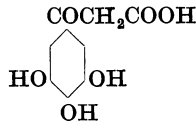
Trimethylaethernitril: 14 g 2.3.4-Trimethoxybenzoylchlorid, 150 ccm Ä, 20 g HCN, 20 g Pyridin. A: 8 g.²

51. 2.4.6-Trioxybenzoylessigsäure



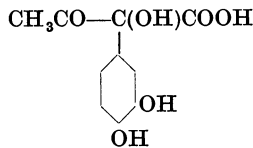
Nitril: 7 g Phloroglucin, 0,5 g Malonitril, 10 ccm Ä + 2½ Stn. HCl einl., 12 Stn. stehen.³

52. Galloylessigsäure



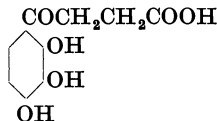
Trimethylaetheraethylester: 50 g Trimethylgallussäuremethylester, 19,5 g Essigester, 51 g Na 16 Stn. Wb. A: 70%.⁴

53. (3.4-Dioxyphenyl)acetylglykolsäure



3-Methylaetheraethylester: α.β-Dioxobuttersäureester, Guajacol, Eg, ZnCl₂.⁵

54. β-(2.3.4-Trioxybenzoyl)propionsäure



¹ FRANCIS, NIERENSTEIN: Liebigs Ann. 382, 208 (1911).

² MAUTHNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 194 (1909).

³ SONN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 50, 1295 (1917).

⁴ MAUTHNER: Journ. prakt. Chem. (2), 82, 278 (1910).

⁵ GUYOT, GUY: Bull. Soc. chim. France (4), 7, 906 (1910).

3,4-Dimethylaethersäure: Bernsteinsäureanhydrid, Pyrogallotrimethylaether, CS₂, AlCl₃, Wb.¹

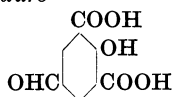
Analog β -(2,4,5-Trioxybenzoyl)propionsäuretrimethylaether.¹

54a. *2',3,4-Trioxy-4'-methyl-2-benzoylbenzoesäure*.

3,4-Dimethylaethersäure: 14 g Hemipinsäureanhydrid, 140 g m-Kresol 2 Stn. 120—130°. A: 14 g.

2'-Oxy-3,4-dimethoxy-3'-methylbenzoylbenzoesäure: analog.²

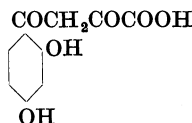
55. *2-Oxy-5-formylisophthalsäure*



10 g 2-Oxyisophthalsäure, 15 g KOH, 30 ccm Wasser + allm. 15 g CHCl₃ 6 Stn. kochen.³

Daneben *4-Oxy-5-formylisophthalsäure*.³

56. *2,4-Dioxybenzoylbrenztraubensäure*



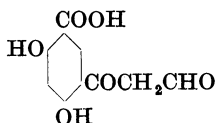
Dimethylaetheraethylester: 3 g 2,4-Dimethoxyacetophenon, 7 g Oxalester, 0,7 g Na-Staub 30°. ⁴

Analog *2,5-Dioxybenzoylbrenztraubensäurediaethylaetheraethylester*.⁵

57. *Salicylmalonsäure* HOC₆H₄COCH(COOH)₂.

2-Acetylnitrilester: 59 g Cyanessigester, 12 g Na, 500 ccm Ä + 36 g Acetylsalicylsäurechlorid 18 Stn. kochen. A: 50%.⁶

58. *4,6-Dioxy- ω -formylacetophenoncarbonsäure-3*



Diaethylaetheraethylester: 5 g 4,6-Diaethoxy-3-acetylbenzoesäureester, 15 ccm Ameisensäureester 0° + 1,2 g Na, schwach erwärmen, + etwas Ameisensäureester 1 St. Wb.⁷

59. *(Phenylglykoly)malonsäure* C₆H₅CHOHCOCH(COOH)₂.

γ -*Acetylnitrilester*: 25 g Acetylmandelsäurechlorid, Ä + 8,2 g Na, 40 g Cyanessigester 16 Stn. kochen.⁸

¹ BARGELLINI, GIUA: Gazz. chim. Ital. **42 I**, 206 (1912).

² SIMONSEN: Journ. chem. Soc. London **125**, 722 (1924).

³ REIMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **11**, 793 (1878).

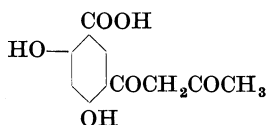
⁴ PERKIN, ROBINSON: Journ. chem. Soc. London **93**, 505 (1908).

⁵ KOSTANECKI, PAUL, TAMBOR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 2477 (1901).

⁶ ANSCHÜTZ: Liebigs Ann. **367**, 178 (1909).

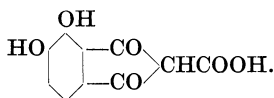
⁷ LIEBERMANN, LINDENBAUM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 1999 (1909).

⁸ ANSCHÜTZ, BÖCKER: Liebigs Ann. **368**, 69 (1909).

60. 4.6-Dioxy-3-(α,γ -dioxobutyl)benzoesäure

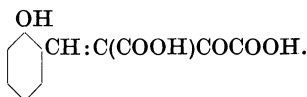
4.6-Diaethylaetheraethylester: 3 g 4.6-Diaethoxy-3-acetylbenzoesäureester, 10 ccm Essigester, 0,9 g Na $2\frac{1}{2}$ Stn. Wb. A: 2 g.¹

61. 4.5-Dioxy-1.3-diketohydriadencarbonsäure-2



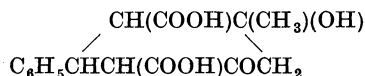
Dimethylaetheraethylester: 20 g Hemipinsäureester, 3,25 g NaOH + allm. 14 g Essigester 6 Stn. Wb. A: 70%,²

62. Salicylalolessigsäure



Diaethylester: 7 g Salicylaldehyd, 10 g Oxalessigester Wb. + 15 Tr. Piperidin (Diaethylamin oder HCl) $\frac{1}{2}$ St. Wb., 2 T stehen.³

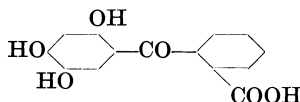
63. 1-Methyl-3-phenylcyclohexanol-1-on-5-dicarbonsäure-2.4



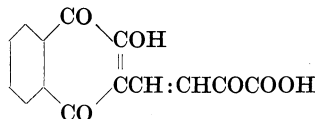
Diaethylester: 1. 15 g Benzaldehyd, 40 g Acetessigester, 0,5 g Diaethylamin (Piperidin). A: fast quant.⁴

2. Benzaldehyd, $1\frac{1}{2}$ Mol Acetessigester, $\frac{1}{2}$ Mol Piperidinocrotonsäureester 4 T stehen. A: fast quant.⁴

64. 2'.4'.5'-Trioxybenzoylbenzoesäure



5 g Oxyhydrochinontriacetat, 2,8 g Phthalsäureanhydrid, 1,2 g Borsäure, 2,5 g Benzoesäure 180°. A: 2,8 g.⁵

65. β -(4-Oxynaphthochinon-1.2-yl)vinylglyoxylsäure

20 g Alizarin + 72 g KOH, 1800 ccm Wasser + 160 g K-Ferricyanid, 350 g Wasser 15 Min. rühren. A: 15 g.⁶

¹ Siehe Note 7 auf S. 1339. ² LANDAU: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 2091 (1898).

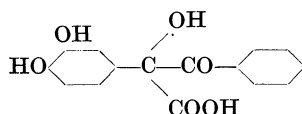
³ GAULT: Bull. Soc. chim. France (3), **35**, 1273 (1906).

⁴ KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 747 (1898).

⁵ DIMROTH, FICK: Liebigs Ann. **411**, 322 (1916).

⁶ SCHOLL, ZINKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 1428 (1918).

66. 3'-4'-Dioxybenzoin-ms-carbonsäure



3-Methylaetheraethylester: Benzoylglyoxylsäureester, Guajacol, Eg, ZnCl_2 .¹

67. 4,4'-Dioxydiphenacylessigsäure $(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2)_2\text{CHCOOH}$.

Dimethylaethersäure: Glyoxylsäure, 2 Mol 4-Methoxyacetophenon, KOH.²

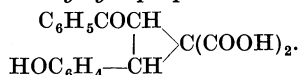
68. (β -4-Oxyphenyl- α -benzoylviny)malonsäure $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH} : \text{C}(\text{COC}_6\text{H}_5)\text{CH} \cdot (\text{COOH})_2$.

3-Brommethylaetherdimethylester: 2-(3-Brom-4-methoxyphenyl)-3-benzoylcyclopropandicarbonsäure-1.1-dimethylester, Mg-Methylat, CHCl_3 , Methanol.³

69. [β -Phenyl- α -(4-oxybenzoyl)viny]malonsäure $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COC}(:\text{CHC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CCH}(\text{COOH})_2$.

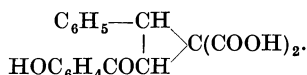
Methylaetherdimethylester: 2-Phenyl-3-anisoylcyclopropandicarbonsäure-1.1-dimethylester, Ä 1 St. Wb. + Mg-Methylat, Methanol.⁴

70. 2-(2-Oxyphenyl)-3-benzoylcyclopropandicarbonsäure-1.1



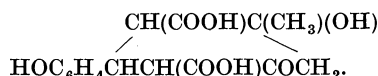
Methylesteraethylester: Cumarincarbonsäure-3-methylester, ω -Bromacetophenon, Na-Aethylatlösung.⁵

71. 2-Phenyl-3-(4-oxybenzoyl)cyclopropandicarbonsäure-1.1



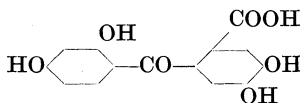
Methylaethersäure: β -Phenyl- α -anisoylviny)malonsäuredimethylester + üb. konz. KOH, allm., kühlen.⁴

72. 1-Methyl-3-(2-oxyphenyl)cyclohexanol-1-on-5-dicarbonsäure-2.4



2-Methylaetherdiäthylester: Salicylaldehydmethylaether, 2 Mol Acetessigester (zus. 200 g) E.K. + Diaethylamin bis alkalisch, 12 Stn. 20°. A: 155 g.⁶

73. 4.5.2'.4'-Tetraoxybenzoylbenzoesäure



4.5.4'-Trimethylaethersäure: 3 g Metahemipinsäureanhydrid, 4 g Resorcindimethylaether, 6 g AlCl_3 150°. A: gut.⁷

¹ GUYOT, GUY: Bull. Soc. chim. France (4), 7, 906 (1910).

² BOUGAULT: Compt. rend. Acad. Sciences 148, 1272 (1909).

³ KOHLER, CONANT: Journ. Amer. chem. Soc. 39, 1706 (1917).

⁴ HAHN: Journ. Amer. chem. Soc. 38, 1524 (1916).

⁵ WIDMAN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 51, 538 (1918).

⁶ KNOEVENAGEL: Liebigs Ann. 303, 250 (1898).

⁷ PERKIN, ROBINSON: Journ. chem. Soc. London 93, 513 (1908).

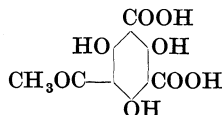
74. *Aurindicarbonsäure* O : C₆H₄ : C(C₆H₃OHCOOH)₂.

4,4'-Dioxydiphenylmethandicarbonsäure-3,3', Phenol in H₂SO₄ + NaNO₂.¹
 3,5-Dichlorderivat: 21,1 g 4,4'-Dioxydiphenylmethandicarbonsäure-3,3', 13 g 2,2'-Dichlorphenol, 320 g H₂SO₄, Nitrosylschwefelsäure 20—45° rühren.²

75. *6'-Oxy-3'-(4-oxyanthrachinonyl-1)benzoylbenzoesäure* C₆H₄(CO)₂C₆H₂OH · C₆H₃(OH)COC₆H₄COOH.

2 g 4,4'-Dioxydiphenyl, 6,5 g Phthalsäureanhydrid, 24 g AlCl₃ 45 Min. 130°, 6 Stn. 130—135°.³

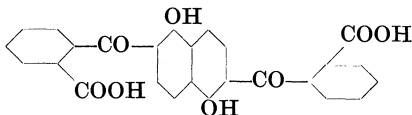
76. *2.4.6-Trioxo-5-acetylisophthalsäure*



Diaethylester: 1. 200 g Malonester + 15 g Na, 200 ccm A. A abdest., 12 Stn. 135—140°.⁴

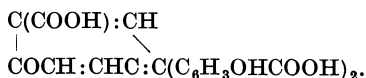
2. 13,5 g 2.4.6-Trioxoisophthalsäureester, 100 ccm Ligroin, 1 g FeCl₃, 3,9 g Acetylchlorid 1/2 St. Wb. A: 30%.⁵

77. *1.5-Dioxy-2.6-bis-(2-carboxybenzoyl)naphthalin*



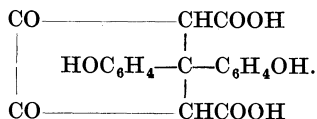
12 g 1.5-Dioxynaphthalin, 50 g Phthalsäureanhydrid, 100 g Borsäure erhitzen. A: gering.⁶

78. *Aurintricarbonsäure*



70 ccm H₂SO₄ 0° + 10 g NaNO₂ rühren, + 20 g Salicylsäure in 15 Min., bei 20° rühren. Auf 0°, + allm. 5 ccm Formalin, bei 0—5° rühren. A: 96%.⁷

79. *4.4-Di-(o-oxyphenyl)cyclopentandion-(1.2)3.5-dicarbonsäure*



Dimethylester: 5 g Oxalsäuredimethylester, 2 g Na, 5 ccm Methanol schütteln, kühlen, + 2,5 g 2,2'-Dioxy-β,β-diphenylglutarsäuredimethylester + Ä bis homogen schütteln, Ä abdest., 48 Stn. 120—140°.⁸

¹ CARO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 943 (1892). ² D. R. P. 223337 (1910).

³ SCHOLL, SEER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1099 (1911).

⁴ LEUCHS, SIMION: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 1878 (1911).

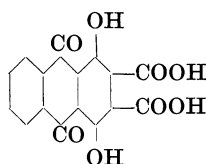
⁵ LEUCHS, SPERLING: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 144 (1915).

⁶ BENTLEY, FRIEDL, WEIZMANN: Journ. chem. Soc. London **91**, 1592 (1907).

⁷ Org.-Synth. I, 461 (1932).

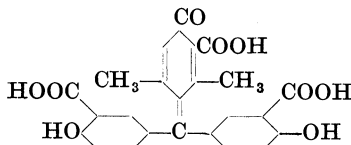
⁸ DIXIT, GOKHALE: Journ. Univ. Bombay **3**, 80 (1934).

79a. 1,4-Dioxyanthrachinondicarbonsäure-2,3



Dinitril: 10 g chinizarin-2-sulfosaures Na, 5 g Na_2CO_3 , 10 g KCN, 500 ccm Wasser $\frac{1}{2}$ St. 90° , Leukoverbindung mit 3,5 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ oxydiert.¹

80. 2,6-Dimethylaurintricarbonsäure

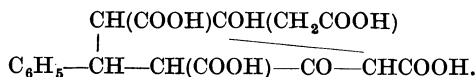


23,7 g 4,4'-Dioxyditandicarbonsäure-3,3', 13,7 g 6-Oxy-2,4-dimethylbenzoesäure, 320 g H_2SO_4 , NaNO_2 $20-40^\circ$ rühren.² Analog 2,5'.5''-Trimethylaurintricarbonsäure,² 2,6.5'.5''-Tetramethylaurintricarbonsäure.²

81. 2,4,6-Trioxy-3,5-dicarboxybenzoylessigsäure $(\text{HOOC})_2\text{C}_6(\text{OH})_3\text{COCH}_2\text{COOH}$.

Triaethylester: 200 g Malonester, 200 ccm A, 15 g Na. A abdest., 12 Stn. 135 bis 140° .³

82. 4-Phenylcyclohexanol-2-on-6-tricarbonsäure-1,3,5-essigsäure-2



Tetraaethylester: 80 g Aceton- α,α' -dicarbonsäureester, 21 g Benzaldehyd, 10 Tr. Diaethylamin. A: fast quant. Auch mit alk. NH_3 oder Piperidin.⁴

¹ MARSCHALK: Bull. Soc. chim. France (5), 2, 1809 (1935).

² D. R. P. 243086 (1912).

³ LEUCHS, SIMION: Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 1879 (1911).

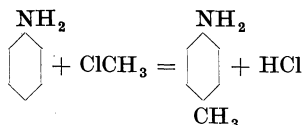
⁴ KNOEVENAGEL: Liebigs Ann. 288, 347, 349 (1895). — SCHIFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. 31, 1392 (1898).

Siebentes Kapitel.

Aromatische Monamine.

Methode von HOFMANN.¹

Wenn man Halogenalkyle mit aromatischen Basen auf Temperaturen erhitzt, bei denen der Stickstoff nicht mehr die Fähigkeit besitzt, 5wertig aufzutreten, dann tritt der Alkylrest in den Kern:

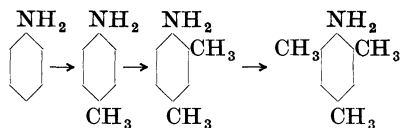


Man bezeichnet diese Reaktion meist unrichtig als Umlagerung; das Alkyl wandert nicht, vielmehr entsteht aus den meist als Ausgangsmaterial benutzten Salzen der sekundären, tertiären oder quaternären Alkylaniline zunächst freies Halogenalkyl,² das erst bei noch höherer Temperatur imstande ist, die erwähnte Umsetzung einzugehen.³

Zur Ausführung der Synthesen kann man auch die Amine mit HCl und Alkoholen erhitzen, wobei intermediär Chloralkyl gebildet wird.

Oder man erhitzt die Basen mit dem Alkohol und *Chlorzink*⁴ oder *Phosphor-pentoxyd*.⁵

Die Alkylgruppe⁶ geht,⁷ bei freier Parastelle,⁸ in diese, sonst in Ortho.⁹ Man kann daher, wenn man von Anilin ausgeht, nicht mehr als drei Alkylgruppen einführen:



¹ HOFMANN, MARTIUS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **4**, 742 (1871). — HOFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**, 704, 720 (1872); **7**, 526 (1874); **18**, 1821 (1885). — NOELTING, BAUMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 1149 (1885). — NOELTING, FOREL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 2680 (1885). — LIMPACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 640, 642 (1888). — Journ. chem. Soc. London **61**, 420 (1892).

² Siehe „Methylimidbestimmung“, HANS MEYER: Analyse, S. 566 (1931).

³ Nach HICKINBOTTOM: Journ. chem. Soc. London **1934**, 1700 wird wahrscheinlich das Alkyl als positives Ion abgespalten, das auf den in der Chinonform reagierenden Anilinkern einwirkt.

⁴ STUDER: Liebigs Ann. **211**, 234 (1881). — CALM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**, 1642 (1882). — BENZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**, 1646 (1882). — LOUIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**, 105 (1883). — BERAN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 131 (1885).

⁵ Chem. Ztrbl. **1931 II**, 1596.

⁶ Mit Isobutylderivaten erhält man eventuell tert. Butylaniline, mit n-Butylderivaten Isobutylaniline.

⁷ Mit steigender Größe des Alkyls nehmen die Ausbeuten infolge Olefinbildung ab.

⁸ Siehe indessen EFFRONT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 2317 (1884).

⁹ Bei Besetzung der o- und p-Stellungen kann Alkyl auch in m- eintreten. HEY: Journ. chem. Soc. London **1931**, 1581.

Wenn man dagegen von in m-Stellung alkylierten Anilinen Gebrauch macht, gelingt es, vier, bzw. alle fünf Kernwasserstoffe zu substituieren.

Beim Arbeiten mit Alkoholen und *Chlorzink* treten dabei als Nebenprodukte Phenole auf, in um so größeren Mengen, je mehr Alkyle an den Kern gebunden sind. Man erhält daher nach dieser Methode kein Pentamethylanilin, sondern nur *Pentamethylphenol*.¹ An Stelle von $ZnCl_2$ können $ZnBr_2$, $CoCl_2(Br_2)$, $AgSO_4$, *Cu-Phosphat*, $CdCl_2$, $MnCl_2$ oder P_2O_5 Verwendung finden. Dadurch wird meist die Reaktionstemperatur herabgesetzt.² Am besten bewährt sich Erhitzen mit $CoCl_2$ oder $CoBr_2$ auf 212° .³

p-Toluidin: HCl-Anilin, CH_3OH oder HCl(-J.)^{4, 5}. N-Methylanilin Rohr 335—350° (1).³

4-Aethylanilin: nach allen angeführten Methoden (2).

o-Xylidin: HCl-m-Toluidin, CH_3OH (3).

4-Propylanilin: Anilin, Propanol, $ZnCl_2$ (4).

Cumidin: Anilin, Isopropylalkohol, $ZnCl_2$ (7).⁶

4-Methyl-2-aethylanilin: p-Toluidin, Alkohol, $ZnCl_2$ (8).

2-Methyl-4-aethylanilin: analog. Oder N-Aethyl-o-toluidin, Tonsil 220° (9).⁷

3.4.5-Trimethylanilin: HCl-sym.-m-Xylidin, Methanol (10).

2.3.6-Trimethylanilin: HCl-vic.-o-Xylidin, Methanol (11).

2.4.5-Trimethylanilin: analog (11).

2.4.6-Trimethylanilin: Trimethylphenylammoniumjodid Rohr 335° oder HCl-as.-m-Xylidin, HCl-vic.-o-Xylidin oder HCl-Anilin, oder HCl-o(p)-Toluidin mit Methanol 300° (12).

4-tert.-Butylanilin: HBr-N-Isobutylanilin 280—290°. HCl-Anilin, Isobutylalkohol 270—280° oder Anilin, Isobutylalkohol mit $ZnCl_2$ oder P_2O_5 (13).

4-Butylanilin: HCl-Anilin, Butylalkohol oder Anilin, Butylalkohol, $ZnCl_2$ oder N-Butylanilin mit $ZnCl_2$, $CoCl_2$, $CdCl_2$ oder $MnCl_2$ (14).

4-sek.-Butylanilin: Anilin- $ZnCl_2$, sek. Butylalkohol (15).

4-Isobutylanilin: N-(Iso)Butylanilin, mit $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ oder $CoBr_2$ (16).

4-Amino-3-butyltoluol: p-Toluidin- $ZnCl_2$, Butylalkohol (19).

Pentamethylanilin: Dimethylpseudocumidin, CH_3J 240—250° oder HCl-5-Amino-1.2.3-trimethylbenzol oder HCl-sym.-m-Xylidin, Methanol 250° (21).

4-Octylanilin: Anilin- $ZnCl_2$, Octylalkohol (24).

4-Aminoamylbenzol: N-Amylanilin, $COCl_2$ 212°.³

4-Aminohexylbenzol, *4-Aminoheptylbenzol* (auch mit $COBr_2$), *p-Amino-octylbenzol* analog. Ebenso *p-Amino-sek.-octylbenzol* (neben Isomeren), *p-Amino-dodecylbenzol*, *p-Aminocetylbenzol* (auch aus Cetylalkohol, Anilin und $ZnCl_2$).³

p-Aminocyclohexylbenzol: aus N-Cyclohexylanilin mit $CoCl_2$ bei 247°, daneben *o-Aminocyclohexylbenzol*.³

p- und o-Aminoditan: aus N-Benzylanilin, $CoCl_2$ bei 247°, daneben *2.4-Dibenzylanilin*.³

¹ Siehe Note 5 auf S. 1344.

² HICKINBOTTOM: Journ. chem. Soc. London 127, 65 (1925); 1930, 1562, 1568.

³ HICKINBOTTOM: Journ. chem. Soc. London 1937, 1119.

⁴ Es entsteht keine Spur o-Toluidin, aber etwas *1.3.4-m-Xylidin* und *Mesidin*.

⁵ Mit HJ-Anilin im *offenen* Rohre auch etwas o-Toluidin.

⁶ LOUIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 16, 114 (1883).

⁷ Kernsubstituierte aromatische Amine werden erhalten, wenn man N-alkylierte oder alkylierte sekundäre oder tertiäre aromatische Amine mit *Oberflächenkatalysatoren* erhitzt. E. P. 421 791 (1935).

Aus Olefinen und Anilin.

Mit HCl, HBr oder Tonsil, Frankonit oder Silicagel.

o-Cyclohexylanilin: Anilin, Cyclohexen, Tonsil usw. (26).

p-Cyclohexylanilin: ebenso (26).

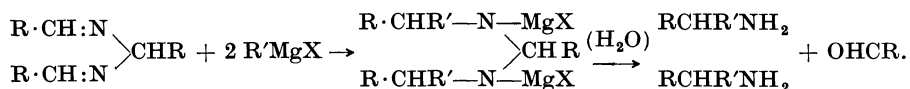
4-Methyl-2-cyclohexylanilin: analog (26).

2-Methyl-6-cyclohexylanilin: analog (26).

α -*p*-Aminophenyl- β -butylen: Anilin, HCl(HBr), Butadien (29).¹

Methode von GRIGNARD.

Hydramide nehmen zwei Moleküle² Magnesyilverbindung auf. Es entstehen primäres Amin und Aldehyd:



α -Phenylaethylamin: Hydrobenzamid, CH₃MgJ, Ä (5).

α -Phenylpropylamin: analog (6).

α -Phenylbutylamin: analog (17).

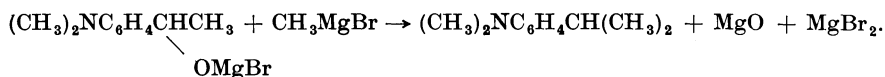
α -Aminoditan: Hydrobenzamid, C₆H₅MgBr, Ä (34).

α - β -Diphenylaethylamin: Hydrobenzamid, BenzylMgCl, Ä (35).

1-(α -Aminobenzyl)naphthalin: Hydrobenzamid, α -NaphthylMgBr, Ä (45).

In gewissen Fällen gelingt es, mit Hilfe von Magnesyilverbindungen den Sauerstoff der Aldehydgruppe durch zwei Alkyle zu ersetzen.

So reagieren Dimethyl(Diaethyl)aminobenzaldehyd (Dimethylaminozimtaldehyd) mit überschüssiger GRIGNARDverbindung zunächst normal, dann bei hoher Temperatur³ weiter nach dem Schema:



Cumidin, *N*-Diaethylderivat: 4-Diaethylaminobenzaldehyd, CH₃MgJ, 120° (7).

γ -(4-Aminophenyl)pentan, *N*-Dimethylderivat: 4-Dimethylaminobenzaldehyd, C₂H₅MgBr, 120° (18).

4-(Dipropylcarbin)anilin, *N*-Diaethylderivat: 4-Diaethylaminobenzaldehyd, PropylMgBr, 130° (22).

4-(Diisopropylcarbin)anilin, *N*-Dimethylderivat: analog (23).

4-(Diisoamylcarbin)anilin, *N*-Dimethylderivat: analog (25).

4-Amino-1-(pentadien-1'.3'-yl)benzol, *N*-Dimethylderivat: 4-Dimethylaminozimtaldehyd, C₂H₅MgBr, Ä in Benzol (30).

α -Phenyl- δ -(4-aminophenyl)- α . γ -butadien, *N*-Dimethylderivat: 4-Dimethylaminozimtaldehyd, BenzylMgBr, Ä in Benzol (44).

4-Aminotritan, *N*-Dimethylderivat: 4-Dimethylaminobenzaldehyd, C₆H₅MgBr, Ä 110° (46).

α . γ -Diphenyl- β -(4-aminophenyl)propan, *N*-Dimethylderivat: 4-Dimethylaminobenzaldehyd, BenzylMgCl, Ä 140° (47).

(4-Aminophenyl)di- α -naphthylmethan, *N*-Dimethylderivat: 4-Dimethylaminobenzaldehyd, α -NaphthylMgBr, Ä 140° (50).

¹ Ohne HCl (HBr) keine Addition, nur Polymerisation.

² Man verwendet besser 3 Mol GRIGNARDverbindung.

³ Mit Dimethylaminozimtaldehyd schon in Benzol.

Die SCHIFFSchen Basen addieren an der Gruppe $-\text{CH}:\text{N}-$. Bei der Zersetzung mit Wasser entstehen sekundäre Amine:



Methyl- α -phenylaethylamin: $\text{CH}_3\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$, Benzalmethylamin, CH_3MgJ , Ä.¹

Methyl- α -phenylpropylamin: Benzalmethylamin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä.¹

Methylbenzhydrylamin: $\text{CH}_3\text{NHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Benzalmethylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹

Aethyl- α -phenylaethylamin: Benzalaethylamin, CH_3MgJ , Ä.¹

Aethyl- α -phenylpropylamin: Benzalaethylamin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä.¹

Aethylbenzhydrylamin: Benzalaethylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.¹

δ . α . α -Diphenyldipropylamin: $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}]_2\text{NH}$, Benzalphenylpropylamin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä.²

Methylbenzylanilin: Benzylidenanilin, CH_3MgJ , Ä.²

Aethylbenzylanilin: Benzylidenanilin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä.³

Propylbenzylanilin: Benzylidenanilin, $\text{C}_3\text{H}_7\text{MgJ}$, Ä.³

Isoamylbenzylanilin: Benzylidenanilin, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{MgJ}$, Ä.³

Phenylbenzylanilin: Benzylidenanilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä.⁴

α . β -Diphenylanilinoathan: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NHC}_6\text{H}_5$, Benzylidenanilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{MgJ}$, Ä.³

Phenyl- α -naphthylanilinomethan: Benzylidenanilin, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{MgBr}$, Ä.³

Diphenyl- p (o)-toluidinomethan: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHNHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, Benzyliden- p (o)-toluidin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.³

α -Isopropylphenyl- α -anilinoathan: Cuminalanilin, CH_3MgJ , Ä (20).

Weitere Synthesen nach GRIGNARD.

α . α -Diphenylaethylamin: *N*-Phenylderivat, Acetophenonanil, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (39).

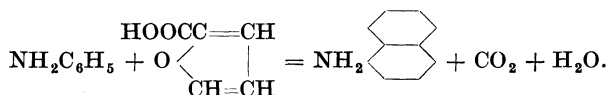
α -Phenyl- α -(4-aminophenyl)- α -propylen, *N*-Dimethylderivat: 4-Dimethylaminobenzophenon, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (41).

Methode von WURTZ, FITTIG.

4-Propylanilin, *N*-Dimethylderivat: *N*-Dimethyl-4-bromanilin, Propylbromid, Na (4).

Durch Ringschluß.

α -Naphthylamin: Brenzschleimsäure, Anilin, ZnCl_2 , CaO :



Ähnlich aus Mannit und HCl-Anilin (31).

5-Amino-2-methylinden: 3-Nitro- α -methylzimtsäurealdehyd, SnCl_2 (27).

Während weder der Zimtaldehyd, noch der α -Methylzimtaldehyd, noch der

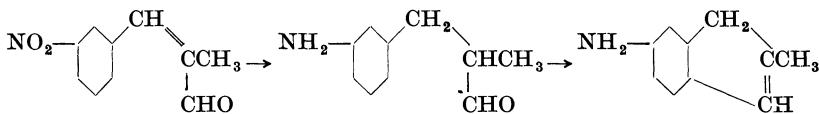
¹ BUSCH, LEEFHELM: Journ. prakt. Chem. (2), 77, 20 (1907).

² BUSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 2691 (1904).

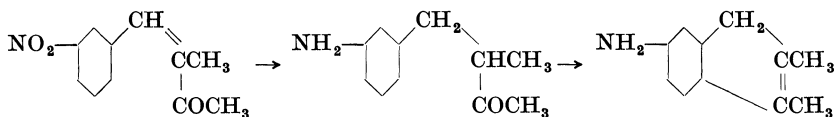
³ BUSCH, RINCK: Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 1761 (1905).

⁴ BUSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 2691 (1904).

3-Nitrozimtaldehyd in Indenderivate überführbar sind, gelingt Ringschluß bei der Reduktion des 3-Nitrozimtaldehyds:



Analog entsteht¹ bei der Reduktion von *m*-Nitro- α -methylbenzalacetone 2.3-Dimethyl-6-aminoinden:



2-Amino-2-methylhydrinden: *o*-Phenylendiessigsäuredinitril, Na, A (28).

9-Phenyl-10-(4-aminophenyl)anthracen, *N*-Dimethylderivat: 2-(4-Dimethylamino- α -oxybenzyl)triphenylcarbinol, H₂SO₄ (55).

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

4-Methyl-4'-aminodiphenyl: *p*-Nitrotoluol, Toluol, AlCl₃ (33).

3,4'-Dimethyl-4-aminodiphenyl: *o*-Nitrotoluol, Toluol, AlCl₃ (36).

4-Aminodibenzyl, *N*-Benzoylderivat: 4-Benzamino-1-(β -chloraethyl)benzol, Benzol, AlCl₃ (37).

Dimethylaminotritan: Benzophenon, Dimethylanilin.²

Acylierte aromatische Amine werden in Gegenwart von AlCl₃ (oder ähnlichen Beschleunigern mit Alkylhalogeniden (oder -hydroxyden) in C-Alkylderivate übergeführt.

p-tert.-Butylacetanilid: 34 g Acetanilid, 65 ccm Äthylchlorid unter 50° + 40 g AlCl₃. Bei -10° + 25,2 g Tertiärbutylchlorid. 1/2 St. bei -5° stehen.

Analog *p*-sek.-Butylacetanilid, *p*-tert.-Butyl-*o*-methylacetanilid, *p*-Isopropylacetanilid.³

Durch Kondensation mit HCl-Anilin.

α -Phenyl- α -(4-aminophenyl)aethan: HCl-Anilin, HCl- α -Phenaethylanilin, 210° (38).

4-Aminotritan: HCl-Anilin, HCl-Anilinoditan, 210° (46).

4-Aminotetraphenylmethan: HCl-Anilin, Triphenylcarbinol, Eg (48).

9-Phenyl-9-(4-aminophenyl)fluoren: HCl-Anilin, Phenyldiphenylcarbinol, Eg (49).

9-Phenyl-9-(4-aminophenyl)-1.2-benzofluoren: *ms*-Phenylchrysofluorenol, HCl-Anilin, Eg (52).

4'-Amino-4-benzhydryltetraphenylmethan: HCl-Anilin, 4-Benzhydryl(triphenylchloromethan), Eg (53).

(4-Aminophenyl)di- α -naphthylmethan: HCl-Anilin, Di- α -naphthylcarbinol, Eg (54).

p-Triphenylmethyl-*vic*-*m*-xylidin: HCl-*m*-Xylidin, Triphenylcarbinol, Eg (56).

9.9.10-Triphenyl-10-(4-aminophenyl)-9.10-dihydroanthracen: HCl-Anilin, 10-Oxy-9.9.10-triphenyldihydroanthracen, Eg; *N*-Dimethylderivat: analog (58).

¹ MILLER, ROHDE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 1881 (1890).

² Durch die reduzierende Wirkung des Aluminiumchlorids. COURTOT, OUPÉROFF: Compt. rend. Acad. Sciences **191**, 214 (1930).

³ E. P. 466 650 (1937).

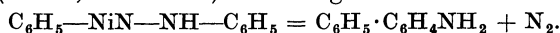
Mit Diphenylketen.

4-Aminotetraphenyläthylen, N-Dimethylderivat: 4-Dimethylaminobenzophenon, Diphenylketen-Chinolin (51).

α,α,β -Triphenyl- δ -(4-aminophenyl-) α,γ butadien, N-Dimethylderivat: (4-Dimethylaminobenzal)acetophenon, Diphenylketen-Chinolin (57).

Aus Diazoaminobenzol.

Die Zersetzung der Diazoaminoverbindungen durch Hitze verläuft ohne Explosion, wenn man sie mit Sand mischt oder wenn man in einem hochsiedenden Lösungsmittel (Anilin, Paraffinöl) vorsichtig erwärmt:¹



2-Aminodiphenyl: Diazoaminobenzol in Paraffinöl oder Anilin auf 190 bis 200° (32).

4-Aminodiphenyl: ebenso (32).

Methode von PUMMERER, BINAPFL.²

Azobenzolchlorhydrat, Benzol und AlCl_3 reagieren in eigenartiger Weise, indem über die phenylierten Hydrazo- und Azobenzole hinweg in der Hauptsache p-Aminodiphenyl entsteht.

Das Verfahren gestattet, mit Hilfe von Azobenzol, den Rest- $\text{C}_6\text{H}_4\text{HN}_2$ in aromatische Verbindungen einzuführen.

Die erhaltenen Roh-Chlorhydrate werden im Vakuum sublimiert.

Bei Besetzung der p-Stellungen mit Alkylgruppen wird die Reaktion behindert. Man arbeitet bei möglichst tiefer Temperatur. Die Reagentien müssen ganz rein und trocken sein.

4-Aminodiphenyl: Azobenzol-HCl, Benzol, AlCl_3 . — Noch leichter:

4-Methyl-4'-aminodiphenyl: 9,1 g Azobenzol, 250 ccm Toluol bei 0° mit HCl sättigen, mit 20—25 g ganz reinem AlCl_3 bei 10° in der Druckflasche schütteln bis violett, dann bei 30° bis hellgrünlichbraun. In 15proz. Eis-Salzsäure gießen. A: 43%.

3-Methyl-4-aminodiphenyl: 10,5 g o-Azotoluol, 300 ccm Benzol, 16,7 g AlCl_3 unter HCl einleiten (24 Stn., bis zur Entfärbung, bei 20—30°). A: 35,4%.

p- α -Naphthylanilin: 45,2 g Azobenzol, 320 g Naphthalin, 1300 g CS_2 0° 1 St. HCl einleiten. 100 g AlCl_3 zugeben. In geschlossener Druckflasche 15 Stn. bei höchstens 25° schütteln. A: 14 g.

p-Amino-1,4-diphenylbenzol: 27 g Azobenzol, 100 g Biphenyl, 640 g CS_2 , andauernd HCl einleiten und rühren, 40 g AlCl_3 zugeben. Nach 12 Stn. nochmals 40 g AlCl_3 . 20°. 2—3 Stn. rühren, bis die in der Flüssigkeit ausgeschiedenen Flocken schwarz sind und der CS_2 azobenzolfrei (farblos) ist.³ A: 16 g.

Weitere Synthesen.

4'-Amino-2-methyl-ditan, 5-Nitroderivat: Nitrotoluol in H_2SO_4 elektrolysieren oder mit 4-Aminobenzylalkohol oder p-Tolyhydroxylamin, H_2SO_4 (40).

3-Aminostilben, 4,6-Dinitro-N-phenylderivat: 4,6-Dinitro-3-methyldiphenylamin, Benzaldehyd, Piperidin (42).

4-Aminostilben, 4'-Nitro-N-dimethylderivat: 4-Nitrophenylessigsäure, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, Piperidin (43).

¹ HEUSLER: Liebigs Ann. 260, 227 (1890). — HIRSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 25, 1973 (1892).

² PUMMERER, BINAPFL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 2768 (1921). — PUMMERER, BINAPFL, BITTNER, SCHUEGRAF: Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 3095 (1922).

³ Durch Zersetzen einer Probe zu konstatieren.

Methode von KLEI GL, HUBER.¹

Aluminiumchlorid kann auf aromatische Nitroverbindungen reduzierend wirken.² Dabei entsteht zunächst β -Phenylhydroxylamin. Bei der Umlagerung desselben in p-Aminophenol besetzt sowie Hydroxyl und p-Wasserstoff ihre Plätze verlassen, der aromatische Kohlenwasserstoff die freien Valenzen des Restmoleküls. Das p-Aminophenol wirkt also gewissermaßen im Entstehungszustande. Dagegen läßt sich fertiges p-Aminophenol *nicht* zu p-Aminobiphenylen kondensieren.

p-Aminophenyl-p-tolyl: 1. 300 g Nitrobenzol, 1200 g Toluol Wb., in 8 Stn. 400 g AlCl_3 zusetzen. A: 16 g.

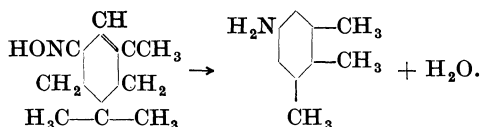
2. 15 g β -Phenylhydroxylamin, 300 g Toluol, 50 g AlCl_3 2 T stehen. A: 2 g.

3. *4'-Dimethyl-4-aminodiphenyl*: 300 g o-Nitroluol, Toluol, AlCl_3 . A: 18 g.

Methode von WOLFF.³

Die Oxime mancher Hydroazone liefern beim Erhitzen mit Salzsäure, Acetanhydrid oder Acetylchlorid unter Methylwanderung primäre Anilide.

1.2.3-Trimethylanilin: Isoacetophoronoxim mit 15 T. 20proz. HCl 4 Stn. 170°:



Beschreibung der Synthesen.

1. *p-Toluidin* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$.

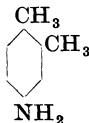
HCl-Anilin, CH_3OH Rohr 1 T 350° oder N-Methylanilin-HCl(HJ) Rohr mehrere Stunden 335°.⁴ Mit Anilin-HJ 1 St. im *offenen* Gefäß, 1 St. 305–310°. A: 50%. Daneben etwas *o-Toluidin*.⁵

2. *4-Aethylanilin* $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$.

1. N-Aethylanilin-HCl Rohr 12–18 Stn. 300–330°.⁶ N-Aethylanilin-HBr 2 Stn. 302°. A: 50%.⁵

2. 300 g Anilin, 150 g A, 400 g ZnCl_2 Rohr 8 Stn. 280°. A: 50%.⁷

3. 9,6 g N-Aethylanilin, 5 g $\text{CoCl}_2(\text{Br}_2)$ 13 Stn. 200–235°. A: 6,7 g. Oder 40 g N-Aethylanilin, 20 g ZnCl_2 8 Stn. 210°, 2 Stn. 260°. A: 14 g Sulfat.^{8, 9} Oder 6 g N-Aethylanilin, 2 g AgSO_4 16 Stn. 200–230°, 5 g N-Aethylanilin, 2 g Cu-Phosphat 14 Stn. 250°.⁸

3. *o-Xylidin*

HCl-m-Toluidin, etwas unter 1 Mol CH_3OH Rohr mehrere Stn. 250°.⁴

¹ KLEI GL, HUBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 1646 (1920).

² Siehe dazu KÖNIGS, NEF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 2431 (1886). — FREUND: Monatsh. Chem. **17**, 399 (1896). ³ WOLFF: Liebigs Ann. **322**, 380 (1902).

⁴ LIMPACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 640 (1888).

⁵ HICKINBOTTOM: Journ. chem. Soc. London **1934**, 1700.

⁶ HOFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**, 527 (1874).

⁷ WILLGERODT, BERGDOLT: Liebigs Ann. **327**, 286 (1903).

⁸ HICKINBOTTOM: Journ. chem. Soc. London **127**, 65 (1925).

⁹ HICKINBOTTOM: Journ. chem. Soc. London **1930**, 1562.

4. 4-Propylanilin $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$.

200 g Anilin, 120 g Propanol, 300 g ZnCl_2 8 Stn. Rohr 280°. A: 45%.¹
N-Dimethylderivat: *N*-Dimethyl-4-bromanilin, Propylbromid, Ä, Na.²

5. α -Phenylaethylamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$.

15 g Hydrobenzamid + 21,3 g CH_3J , 3,6 g Mg, 150 ccm Ä kurz Wb. A: 2,8 g.³

6. α -Phenylpropylamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

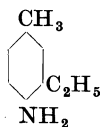
15 g Hydrobenzamid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä. A: 5,1 g.³

7. Cumidin $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$.

Anilin, Isopropylalkohol, ZnCl_2 , 8 Stn. 260° Rohr. A: 25%.⁴

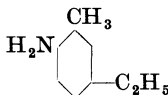
N-Diaethylderivat: 5,31 g 4-Diaethylaminobenzaldehyd 0° auf 2,88 g Mg, 17,16 g CH_3J , Ä tropfen. Ä abdest., $\frac{1}{2}$ St. 120°. A: 84%.⁵

8. 4-Methyl-2-ethylanilin



214 g *p*-Toluidin, 92 g A, 272 g ZnCl_2 Rohr 8 Stn. 280°, 30—40 at.⁶

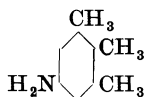
9. 2-Methyl-4-ethylanilin



1. *o*-Toluidin, A, ZnCl_2 Rohr 8 Stn. 270°.⁷

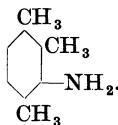
2. 300 g *N*-Aethyl-*o*-toluidin, 40 g $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4$ -haltiges Tonsil 12 Stn. 220 bis 230°. A: 80%.⁸

10. 3.4.5-Trimethylanilin



HCl-sym.-*m*-Xylidin, Methanol Rohr 250—260°, 30—33 at.^{9, 10}

11. 2.3.6-Trimethylanilin



HCl-vic.-*o*-Xylidin, CH_3OH 300—320°. ¹⁰

Analog 2.4.5-Trimethylanilin (*Pseudocumidin*).¹⁰

¹ WILLGERODT: Liebigs Ann. **327**, 301 (1903).

² CLAUS, HOWITZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 1327 (1884).

³ BUSCH, LEEFHELM: Journ. prakt. Chem. (2), **77**, 5 (1908).

⁴ LOUIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**, 111 (1883).

⁵ SACHS, MICHAELIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2166 (1906).

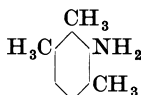
⁶ WILLGERODT, BRANDT: Journ. prakt. Chem. (2), **69**, 433 (1904).

⁷ BENZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**, 1650 (1882).

⁸ E. P. 421 791 (1935). ⁹ KARDOS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 207 (1913).

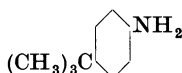
¹⁰ NOELTING, FOREL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 2680 (1885).

12. 2.4.6-Trimethylanilin, Mesidin



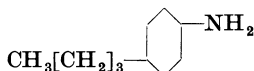
1. Trimethylphenylammoniumjodid Rohr 335°.¹
2. HCl-as.-m-Xylidin, HCl-vic.-o-Xylidin, HCl-Anilin, HCl-o(p)-Toluidin + CH₃OH Rohr 300°.²

13. 4-Tert.-Butylanilin



1. HBr-Isobutylanilin Rohr 8 Stn. 280—290°. A: 90%.³
2. 20 g HCl-Anilin, 10 g Isobutylalkohol mehrere Stunden 200°, 8 Stn. 270—280°.⁴
3. 190 g Anilin, 150 g Isobutylalkohol, 275 g ZnCl₂ (oder 1 Mol P₂O₅) 8 Stn. 250—260° (240°) Rohr.^{5, 6}

14. 4-Butylanilin



1. HCl-Anilin, 1,3 Mol Butylalkohol Rohr 8 Stn. 240—260°.⁷
2. Anilin, Butylalkohol, 1/2 Mol ZnCl₂ Rohr 24 Stn. 230—240°. A: gut.³
3. N-Butylanilin, CoCl₂ 15 Stn. 230—240°, CdCl₂ 4 Stn. 190°, MnCl₂ 15 Stn. 240—250°. A: 30%. 35 g N-Butylanilin, 19 g ZnCl₂ 11 Stn. 220—230°. A: 52%.⁸

15. 4-sek.-Butylanilin.

Sek. Butylalkohol, Anilinechlorzink Rohr 60° 180°.⁹

16. p-Aminoisobutylbenzol.

3,8 g N-(Iso-)Butylanilin + 2 g ZnCl₂ Rohr 6 Stn. 280—310°. A: 1,38 g; + 3 g CoBr₂ Rohr 6 Stn. 260—270°. A: 1,3 g; + ZnBr₂ 15 1/2 Stn. 210—240° in N₂-Strom. A: 2,1%.¹⁰

17. α-Phenylbutylamin C₆H₅CHNH₂CH₂CH₂CH₃.

1 Mol Hydrobenzamid, 3 Mol PropylMgJ, Ä Wb., Ä abdest. Wb. A: 7,9 g.¹¹

18. γ-(4-Aminophenyl)pentan (C₆H₅)₂CHC₆H₄NH₂.

N-Dimethylderivat: 15 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd, + 44 g C₂H₅Br, 9,6 g Mg, 100 ccm Ä, Ä abdest., 6 Stn. 100—120°. A: 75,4%.¹²

19. 4-Amino-3-butyltoluol.

Butylalkohol, p-Toluidinchlorzink Rohr 60 Stn. 180°.⁹

¹ HOFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**, 715 (1872).

² Siehe Note 10 auf S. 1350.

³ REILLY, HICKINBOTTOM: Journ. chem. Soc. London **117**, 110 (1920).

⁴ GASIOROWSKI, MERZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 1009 (1885).

⁵ Siehe Note 4 auf S. 1350.

⁶ WILLGERODT, RAMPACHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 3667 (1901).

⁷ REILLY, HICKINBOTTOM: Journ. chem. Soc. London **113**, 983 (1918).

⁸ HICKINBOTTOM: Journ. chem. Soc. London **1927**, 65.

⁹ REILLY, HICKINBOTTOM: Journ. chem. Soc. London **117**, 119, 133 (1920).

¹⁰ HICKINBOTTOM, PRESTON: Journ. chem. Soc. London **1930**, 1568.

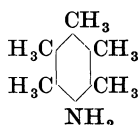
¹¹ BUSCH, LEEFHELM: Journ. prakt. Chem. (2), **77**, 11 (1908).

¹² SACHS, SACHS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 522 (1905).

20. α -(4-Isopropylphenyl)ethylamin $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CHNH}_2\text{CH}_3$.

N-Phenylderivat: Cuminalanilin, CH_3MgJ , Ä.¹

21. Pentamethylanilin



1. Dimethylpseudocumidin, CH_3J Rohr 8 Stn. 240—250°.²

2. HCl-5-Amino-1.2.3-trimethylbenzol, CH_3OH Rohr 250—260°.³

3. 20 g HCl-sym.-m-Xylidin, 12 g Methanol Rohr 8 Stn. 250°. A: 33%.⁴

22. 4-(Diisopropylcarbin)anilin $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$.

N-Diaethylderivat: 5,3 g 4-Diaethylaminobenzaldehyd + 2,88 g Mg, 14,76 g Propylbromid, Ä. Ä abdest., 130°. A: 73%.⁵

23. 4-(Diisopropylcarbin)anilin $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$.

N-Dimethylderivat: 5,82 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd auf 19,68 g Isopropylbromid, 3,84 g Mg, 50 ccm Ä. Ä abdest. 8 Stn. 110°.⁶

24. 4-Octylanilin $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_7\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$.

7 g Octylalkohol, 25 g Chlorzinkanilin Rohr 8 Stn. 270—280°.⁷

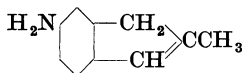
25. 4-(Diisoamylcarbin)anilin $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2]_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$.

N-Dimethylderivat: 5,82 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd auf 24,16 g Isoamylbromid, 3,84 g Mg, Ä. Ä abdest. 8 Stn. 120°. A: 85%.⁶

26. *o*- und *p*-Cyclohexylanilin.

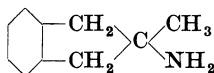
94 g Anilin, 80 g Cyclohexen, 30 g Tonsil (Frankonit, Silicagel) 230—240°.⁸
Analog 4-Methyl-2-cyclohexylanilin, 2-Methyl-6-cyclohexylanilin.⁸

27. 5-Amino-2-methylinden



15 g 3-Nitro- α -methylzimtaldehyd, 150 g A, 60 g Sn, 80 g konz. HCl Wb.⁹

28. 2-Amino-2-methylhydrinden



5 g *o*-Phenylendiessigsäuredinitril, 200 ccm A kochen + allm. 16 g Na.¹⁰

29. α -*p*-Aminophenyl- β -butylen $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}:\text{CHCH}_3$.

Anilin, HCl(HBr)-Anilin, Butadien 240—260°.¹¹

¹ BUSCH, RINCK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 1771 (1905).

² HOFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 1822 (1885).

³ LIMPACH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 645 (1888).

⁴ DIMROTH, LEICHTLIN, FRIEDEMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 1543 (1917).

⁵ SACHS, MICHAELIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2167 (1906).

⁶ SACHS, WEIGERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4366 (1907).

⁷ BERON: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 132 (1885).

⁸ F. P. 765450 (1934).

⁹ MILLER, KINKELIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 1249 (1886).

¹⁰ BRAUN, KRUBER, DANZIGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 2645 (1916).

¹¹ HICKINBOTTOM: Journ. chem. Soc. London **1934**, 1981.

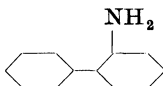
30. 4-Amino-1-(pentadien-1'-3'-yl)benzol $\text{CH}_3\text{CH} : \text{CHCH} : \text{CHC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$.
N-Dimethylderivat: 8,8 g 4-Dimethylaminozimtaldehyd, Bzl auf 10,9 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$,
 2,4 g Mg, 25 ccm Ä tropfen.¹

31. α -Naphthylamin



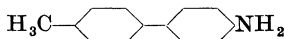
1. Mannit, HCl-Anilin 12 Stn. 200—240°. A: gering.²
 2. 20 g Brenzschleimsäure, 30 g Anilin, 40 g ZnCl_2 , 12 g CaO Rohr 12 Stn. 300°. A: gering.³

32. 2-Aminodiphenyl



100 g Diazoaminobenzol, 900 ccm Paraffinöl 2 Stn. 150° oder + viel Anilin
 190—200°.⁴
 Daneben 4-Aminodiphenyl.⁴

33. 4-Methyl-4'-aminodiphenyl



300 g p-Nitrotoluol, 1200 g Toluol in 8 Stn. + 400 g AlCl_3 Wb. A: 16 g.⁵

34. α -Aminoditan $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHNH}_2$.

20 g Hydrobenzamid auf 4,8 g Mg, 31,6 g Brombenzol, 100 ccm Ä, Ä abdest. Wb.⁶

35. α - β -Diphenylaethylamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$.

Hydrobenzamid, BenzylMgCl, Ä. A: 6,4 g.⁶

36. 3,4'-Dimethyl-4-aminodiphenyl.

300 g o-Nitrotoluol, 1200 g Toluol in 8 Stn. + 400 g AlCl_3 Wb. A: 18 g.⁵

37. 4-Aminodibenzyl $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$.

N-Benzoylderivat: 10 g 4-Benzamino-1-(β -chloraethyl)benzol, 100 g Bzl, 10 g
 AlCl_3 $\frac{3}{4}$ Stn. Wb. A: fast quant.⁷

38. α -Phenyl- α -(4-aminophenyl)aethan $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$.

HCl- α -Phenaethylanilin, HCl-Anilin 6 Stn. 210—220°. A: 25%.⁸

39. α - α -Diphenylaethylamin $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$.

N-Phenylderivat: Acetophenonanil, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.⁹

40. 4'-Amino-2-methyldiphenylmethan $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$.

5-Nitroderivat: 1. 4-Nitrotoluol, 10 T. H_2SO_4 el.¹⁰

2. 1 g 4-Aminobenzylalkohol, 2 g 4-Nitrotoluol, 8 ccm H_2SO_4 mehrere Minuten
 160—170°. ¹¹

¹ Siehe Note 6 auf S. 1353.

² EFFRONT: Moniteur Produits chim. (3), 15, 553 (1885).

³ CANZONERI, OLIVERI: Gazz. chim. Ital. 16, 493 (1886).

⁴ HIRSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 25, 1974 (1892).

⁵ KLIÉGL, HUBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 1650 (1920).

⁶ BUSCH, LEEFHELM: Journ. prakt. Chem. (2), 77, 12 (1908).

⁷ BRAUN, DEUTSCH, KOSCIELSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 1514 (1913).

⁸ BUSCH, RINCK: Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 1763 (1905).

⁹ PLANCHER, RAVENNA: Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (5), 15 II, 560 (1906).

¹⁰ GATTERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 26, 1852 (1893).

¹¹ GATTERMANN, KOPPERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 26, 2811 (1893).

3. 4 g p-Tolyhydroxylamin, 6 g p-Nitrotoluol + 50 ccm H_2SO_4 — 4° in 1 St. einrühren, 2 T stehen i. d. K. A: 6 g Sulfat.¹

41. α -Phenyl- α -(4-aminophenyl)- α -propylen $C_6H_5C(:CHCH_3)C_6H_4NH_2$.
N-Dimethylderivat: 4-Dimethylaminobenzophenon, C_2H_5MgJ , Ä.²

42. 3-Aminostilben $C_6H_5CH:CHC_6H_4NH_2$.
4.6-Dinitro-N-phenylderivat: 5,4 g 4.6-Dinitro-3-methyldiphenylamin, 3 g Benzaldehyd, 12 Tr. Piperidin $\frac{1}{2}$ St. 180—190°. A: fast quant.³

43. 4-Aminostilben $C_6H_5CH:CHC_6H_4NH_2$.
4'-Nitro-N-dimethylderivat: 4-Nitrophenyllessigsäure, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, Piperidin 120°.⁴

44. α -Phenyl- δ -(4-aminophenyl)- α - γ -butadien $C_6H_5CH \cdot CHCH:CHC_6H_4NH_2$.
N-Dimethylderivat: 70 g Benzylchlorid, 1,44 g Mg, 25 ccm Ä + 5,25 g 4-Dimethylaminozimtaldehyd, Bzl, Ä.⁵

45. 1-(α -Aminobenzyl)naphthalin $C_{10}H_7CH(C_6H_5)NH_2$.
20 g Hydrobenzamid, 3 Mol α -NaphthylMgBr, Ä.⁶ A: 11 g.

46. 4-Aminotritan $(C_6H_5)_2CHC_6H_4NH_2$.
HCl-Anilindiphenylmethan, kl. Üb. HCl-Anilin 6 Stn. 210°. A: 85%.⁷
N-Dimethylderivat: 1. 10 g Benzhydrol, 10 g Dimethylanilin + P_2O_5 oder $ZnCl_2$, 2 Stn. 150°.⁸
2. 15 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd + 63 g C_6H_5Br , 9,6 g Mg, 100 ccm Ä längere Zeit 110°. A: sehr gut.⁹

47. α - γ -Diphenyl- β -(4-aminophenyl)propan $(C_6H_5CH_2)_2CHC_6H_4NH_2$.
N-Dimethylderivat: 7,5 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd + 25 g Benzylchlorid, 4,8 g Mg, 50 ccm Ä 140°. A: 50,6%.¹⁰

48. 4-Aminotetraphenylmethan $(C_6H_5)_3CC_6H_4NH_2$.
5 g Triphenylcarbinol, 10 g HCl-Anilin, 20 g Eg 6 Stn. kochen. A: 6,6 g.¹¹

49. 9-Phenyl-9-(4-aminophenyl)fluoren
$$\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C(C_6H_5)C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4 \end{array}$$

5 g Phenyldiphenylencarbinol, 7,5 g HCl-Anilin, 30 ccm Eg 1 St. kochen. A: 5,5 g HCl-Salz.¹²

50. (4-Aminophenyl)di- α -naphthylmethan $(C_{10}H_7)_2CHC_6H_4NH_2$.
N-Dimethylderivat: 3,6 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd + 2,3 g Mg, 20 g α -Bromnaphthalin, 50 g Ä 140°. A: 81,7%.¹⁰

¹ BAMBERGER: Liebigs Ann. **390**, 187 (1912).

² BUSIGNIES: Compt. rend. Acad. Sciences **149**, 349 (1909).

³ BORSCHKE, FIEDLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2128 (1913).

⁴ PFEIFFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 1796 (1915).

⁵ SACHS, WEIGERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4369 (1907).

⁶ Siehe Note 6 auf S. 1354.

⁷ BUSCH, RINCK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 1768 (1905).

⁸ FISCHER: Liebigs Ann. **206**, 113 (1880).

⁹ SACHS, SACHS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 523 (1905).

¹⁰ SACHS, MICHAELIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2165 (1906).

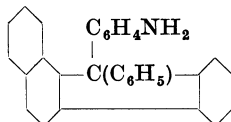
¹¹ ULLMANN, MÜNZHUBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 407 (1903).

¹² ULLMANN, WURSTEMBERGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 75 (1904).

51. 4-Aminotetraphenyläthylen $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)C_6H_4NH_2$.

N-Dimethylderivat: 5 g 4-Dimethylaminobenzophenon, 6 g Diphenylketenchinolin
3 Stn. 150°. ¹

52. 9-Phenyl-9-(4-aminophenyl)-1.2-benzofluoren

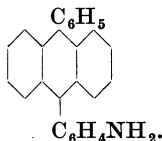


5 g ms.-Phenylchrysofluorenol, 7 g HCl-Anilin, 100 ccm Eg kochen. A: 3,5 g. ²

53. 4'-Amino-4-benzhydryltetraphenylmethan $(C_6H_5)_2CHC_6H_4C(C_6H_5)_2C_6H_4NH_2$.
7,5 g 4-Benzhydryl(triphenylchlormethan), 36 ccm Eg, 9 g HCl-Anilin 3 Stn.
kochen. A: 8,3 g. ³

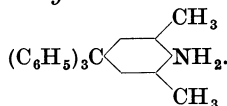
54. (4-Aminophenyl)di- α -naphthylmethan $(C_{10}H_7)_2CHC_6H_4NH_2$.
12 g Di- α -naphthylcarbinol, 17 g HCl-Anilin, Eg 6 Stn. kochen. ⁴

55. 9-Phenyl-10-(4-aminophenyl)anthracen



N-Dimethylderivat: 2-(4-Dimethylamino- α -oxybenzyl)triphenylcarbinol, H_2SO_4
i. d. K. A: quant. ⁵

56. *p*-Triphenylmethyl-vic.-*m*-xylidin

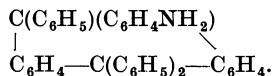


20 g *m*-Xylidin-HCl + einige Tropfen konz. HCl, 20 g Triphenylcarbinol, 100 g
Eg 20 Min. kochen. A: 30 g HCl-Salz. ⁶

57. α,α,β -Triphenyl- δ -(4-aminophenyl)- α,γ -butadien $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)CH:CHC_6H_4NH_2$.

N-Dimethylderivat: 16 g (4-Dimethylaminobenzal)acetophenon, 16,5 g Diphenyl-
ketenchinolin im CO_2 -Strom 4 Stn. 130—140°. A: 15 g. ⁷

58. 9.9.10-Triphenyl-10-(4-aminophenyl)-9.10-dihydroanthracen



10-Oxy-9.9.10-triphenyldihydroanthracen, HCl-Anilin, Eg kochen. ⁸

N-Dimethylderivat: analog mit Dimethylanilin. A: fast quant. ⁸

¹ STAUDINGER, KON: Liebigs Ann. **384**, 106 (1911).

² ULLMANN, MURAWIEWA-WINOGRADOWA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 2218 (1905).

³ TSCHITSCHIBABIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2426 (1908).

⁴ MAGIDSON: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 1303 (1915).

⁵ PÉRARD: Compt. rend. Acad. Sciences **143**, 238 (1906).

⁶ BATTEGAY, KAPPELER: Bull. Soc. chim. France (4), **35**, 992 (1924).

⁷ STAUDINGER, ENDELE: Liebigs Ann. **401**, 287 (1913).

⁸ HALLER, GUYOT: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 378 (1905).

Achtes Kapitel.

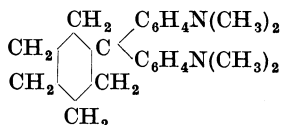
Polyamine. Oxyamine.

Erster Abschnitt.

Polyamine.

I. Alicyclische Diamine.

Tetramethyldiaminodiphenyl-1.1-cyclohexan



Cyclohexanon, Dimethylanilin, AlCl_3 40—50°.¹

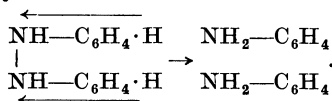
II. Aromatische Diamine.

Beide Aminogruppen in den Kernen.

Benzidine.

Benzidinumlagerung.

Wenn Säuren, am besten HCl oder H_2SO_4 , aber auch organische Säuren,² auf Hydrazoverbindungen einwirken, entstehen³ in einer intramolekularen⁴ Reaktion Diaminodiphenyle:



Die Reaktion erfolgt stets, wenn beide p-Stellungen frei sind und führt dann hauptsächlich zu 4.4'-, in untergeordneter Menge zu 4.2'-Diaminodiphenylen (Diphenylinen). Ist in einer p-Stellung Halogen oder die Carboxygruppe vorhanden, so können diese Substituenten abgespalten werden (p-Chlor- und p-Carboxy-Hydrazobenzol) und es tritt normale Benzidinumlagerung ein.

Bei der Einwirkung von Säurechloriden oder Säureanhydriden entstehen zweifach acylierte Benzidine.⁵

¹ Bei niedrigerer Temperatur (10—20°) beteiligt sich das Dimethylanilin nicht an der Reaktion und es entsteht *Cyclohexylen- α -cyclohexanon*. COURTOT, OUPÉROFF: Compt. rend. Acad. Sciences **191**, 416 (1930).

² Ameisensäure, Essigsäure. SACHS, WHITTAKER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 1435 (1902).

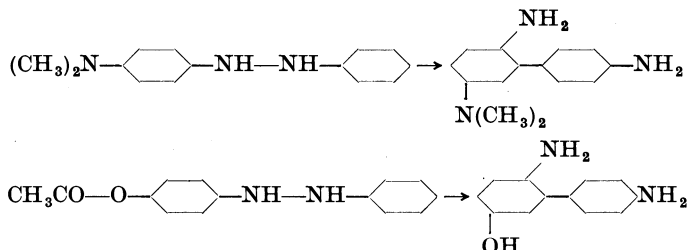
³ ZININ: Journ. prakt. Chem. (1), **36**, 93 (1845).

⁴ Chem. Ztrbl. **1933 II**, 2265.

⁵ STERN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 379 (1884). — BANDROWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 1181 (1884). Über andere Mittel zur Bewirkung der Umlagerung:

Für die praktische Durchführung der Reaktion wird als Ausgangsmaterial meist die entsprechende Azoverbindung genommen, die in saurer¹ Lösung durch CuCl_2 od. dgl.² oder auch elektrolytisch³ reduziert wird.

Die Diphenylinumlagerung tritt als Hauptreaktion ein, wenn sich in einer p-Stellung $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ oder $-\text{OCOCH}_3$ ⁴ befindet:

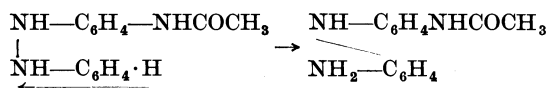


Auch wenn Halogen in einer p-Stellung befindlich ist, tritt teilweise (falls keine Abspaltung erfolgt) Diphenylinumlagerung ein.⁵

Die Substituenten $-\text{OC}_2\text{H}_5$ oder $-\text{NHCOCH}_3$ dagegen bedingen ausschließlich

Semidinumlagerung.⁶

Diese Reaktion kann als halbe Benzidinumlagerung angesehen werden:



Sie kann einerseits zu Derivaten des o-Aminodiphenylamins führen (Orthosemidinumlagerung) oder zu p-Aminodiphenylaminen (Parasemidinumlagerung). Bei zweifach p-substituierten Hydrazoverbindungen kann natürlich nur Orthosemidinumlagerung stattfinden.

Um *Spaltungen* zu vermeiden, arbeitet man in der Kälte.

Auch das Hydrazobenzol selbst liefert, in Benzol mit Salzsäuregas behandelt, geringe Mengen *Orthoaminodiphenylamin*.⁷

Weiteres über diese Umlagerungsreaktionen siehe JACOBSON: Liebigs Ann. 427, 142 (1922); 428, 76 (1922). — HANS MEYER: Analyse 604 (1931).

Diphenylin: Azobenzol, Sn, HCl oder Hydrazobenzol, HCl (1).

Benzidin: Hydrazobenzol-HCl oder Hydrazobenzol, Na-Bisulfit oder hydrazobenzolsulfosaures Ba, HCl (2).

ZININ: Liebigs Ann. 137, 376 (1866). — WERIGO: Liebigs Ann. 165, 202 (1873). — STERN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 17, 379 (1884). — BANDROWSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. 17, 1181 (1884). — CLEVE: Bull. Soc. chim. France 45, 188 (1886). — BUCHERER, SEYDE: Journ. prakt. Chem. (2), 77, 412 (1908).

¹ Umlagerung mit NaOH: MEISENHEIMER, WITTE: Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 4161 (1903). ² SCHULTZ, SCHMIDT: Liebigs Ann. 207, 330 (1881).

³ LÖB: Ber. Dtsch. chem. Ges. 33, 2329 (1900).

⁴ In diesem Falle unter Abspaltung der Acetylgruppe.

⁵ Daneben in etwa dem gleichen Ausmaße Semidinumlagerung.

⁶ JACOBSON, FISCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 25, 992 (1892). — JACOBSON, FERTSCH, FISCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 26, 681 (1893). — JACOBSON, HENRICH, KLEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 26, 688, 699 (1893). — JACOBSON, PIEPENBRINK: Ber. Dtsch. chem. Ges. 27, 2700 (1894). — TÄUBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 25, 1019 (1892). — WITT, SCHMIDT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 25, 1013 (1892). — WITT, HELMOLT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 27, 2351 (1894). — WITT, BUNTROCK: Ber. Dtsch. chem. Ges. 27, 2358 (1894). ⁷ NOELTING, MEYER: Chem.-Ztg. 18, 1095 (1894).

- 2-Methylbenzidin: 3-Methylazobenzol, SnCl₂, HCl (5).
 3-Methylbenzidin: analog (5).
m-Tolidin: 3,3'-Dimethylazobenzol, SnCl₂, HCl oder mit HCl, SO₂, Hg oder mit NH₃, H₂S (10).
o-Tolidin: 2,3'-Dimethylazobenzol, SnCl₂ (11).
o-Tolidin: *o*-Hydrazotoluol mit HCl oder Cl₂O (12).
 2,2'-Divinylbenzidin: *m*-Azostyrol, SnCl₂, HCl (26).
 4-Amino-1-(4-amino-3-methylphenyl)naphthalin: 1-*o*-Toluolazonaphthalin, HCl, SnCl₂ (34).
 5-Phenyldiphenylin: 4-Phenylhydrazobenzol, HCl (36).
- 2,2'-Diaminodiphenyl-1,1': β,β-Hydrazonaphthalin, HCl oder mit NaOH oder β,β-Azonaphthalin, Phenylhydrazin, Na-Bisulfit (45).
 Naphthidin: α,α-Azonaphthalin, SnCl₂, HCl (46).
 Dinaphthylin: α,α-Hydrazonaphthalin, HCl (47).
 2,2'-Diphenylbenzidin: 2,2'-Diphenylhydrazobenzol, HCl (51).
 3,3'-Diphenylbenzidin: analog (51).
 4,4'-Diaminooktahydrodinaphthyl: 1-Hydrazotetralin mit Säure umlagern.¹

Weitere Synthesen.

- Benzidin*: Nitrobenzol, NaOH, Zn; 4-aminobenzoesaures Cu elektr.; *N,N'*-Tetramethylderivat: Dimethylanilin, PO₂, Essigsäure; oder mit AlCl₃ oder H₂SO₄ an der Luft; oder mit KMnO₄, H₂SO₄; oder mit H₂SO₄, Hg oder HgCl₂; *N,N'*-Diaethylderivat: Benzoldiazoniumchlorid, Zn(C₂H₅)₂ (2).
m-Tolidin: Nitrotoluol, NaOH, Zn (10).
o-Tolidin: *N*-Methyl-*N*-di-*o*-tolylhydrazin, HCl; *N*-Tetramethylderivat: Dimethylaminotoluol, MnO₂, H₂SO₄ (12).
- 2-Amino-1-(2-aminophenyl)naphthalin: β-Naphthol, Phenylhydrazin, Na-Bisulfit oder 3-Oxynaphthoesäure-3, NaOH, Phenylhydrazin, Bisulfit (31).
 4-Amino-1-(4-aminophenyl)naphthalin: *N*-Phenyl-*N'*-α-naphthylhydrazin, Säure (32).
 4-Amino-1-(4-amino-3-methylphenyl)naphthalin: *N*-*o*-Tolyl-*N'*-α-naphthylhydrazin, HCl (34).
 2,2'-Diaminodiphenyl-1,1': Di-*p*-tolylderivat, *p*-Tolyl-β-naphthylamin, HCl-*p*-Nitrosodimethylanilin, ZnCl₂ (45).
 Naphthidin: α-Naphthylamin, Fe₂O₃, H₂SO₄ (46).
 2,2'-Diaminotetramethyldiphenyl: *as*-*m*-Xylidin, HCl, Chlorjod (20).

Diaminoditane.

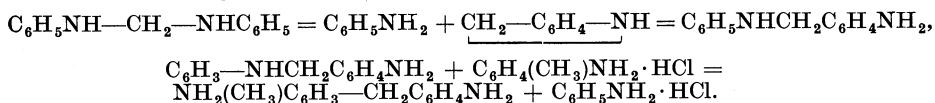
Aus Formaldehyd und primären aromatischen Aminen bildet sich ein Methylendiamin, das mit HCl-Anilin bei höherer Temperatur unter Verdrängung eines Aminrestes der Methylendiaminbase zunächst ein Derivat des Anhydro-*p*-aminobenzylalkohols:



liefert. Diese Verbindung addiert ein Mol des abgespaltenen Amins unter Bildung

¹ MEYER, ROHMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 250 (1900). — COHN, FISCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 2586 (1900).

eines Benzylanilinderivates, das unter Einwirkung von HCl-Anilin usw. in das Ditanderivat übergeht:¹



4.4'-Diaminoditan: Methylendianilin oder Anhydroformaldehydanilin, HCl-Anilin (4).

4.4'-Diamino-2.2'-dimethylditan, *N-Tetramethylderivat*: Dimethyl-m-toluidin, HCl, Formalin (14).

4.4'-Diamino-3.3'-dimethylditan: Methylen-di-o-toluidin, HCl-o-Toluidin oder HCl (16).

6.6'-Diamino-3.3'-dimethylditan: Methylendi-p-toluidin, p-Toluidin, HCl (18).

4.4'-Diamino-2.5.2'.5'-tetramethylditan: Methylendi-p-xylydin, p-Xylydin, HCl (21).

4.4'-Diamino-2.6.2'.6'-tetramethylditan: sym.-m-Xylydin, Formalin, HCl-sym.-m-Xylydin (22).

Bis-(2-aminonaphthyl-1-)methan, *N-Tetraethylderivat*: Diaethyl-β-naphthylamin, Formalin, Acetanhydrid (48).

Bis-(4-aminonaphthyl-1-)methan, *N-Tetraethylderivat*: analog (48).

Kondensation aromatischer Alkohole mit aromatischen Basen.

2.4'-Diaminoditan, *5-Chlor-N-tetramethylderivat*: 5-Chlor-2-dimethylamino-benzylalkohol, Dimethylanilin, ZnCl₂ (3).

4.4'-Diaminoditan: 4-Aminobenzylalkohol, HCl-Anilin (4).

4.6'-Diamino-2.3'-dimethylditan, *N-Tetramethylderivat*: 6-Dimethylamino-3-methylbenzylalkohol, Dimethyl-m-toluidin, ZnCl₂ (15).

4.4'-Diamino-3.3'-dimethylditan, *N-Tetramethylderivat*: 4-Dimethylamino-3-methylbenzylalkohol, Dimethyl-o-toluidin, ZnCl₂ (16).

Cyclohexyl-bis-(4-aminophenyl)methan, *N-Tetramethylderivat*: Cyclohexyl-(4-dimethylaminophenyl)carbinol, Dimethylanilin, ZnCl₂ (29).

Aus Aminobenzylanilinen und Anilinsalzen.

4.4'-Diaminoditan: (4-Aminobenzyl)anilin, HCl oder HCl-Anilin (4).

4.6'-Diamino-3.3'-dimethylditan: (6-Amino-3-methylbenzyl)-p-toluidin, HCl-o-Toluidin (17).

Aus Aminen mit Aldehyden oder Ketonen.

entstehen in der Methylengruppe alkylierte Diaminoditane.

α.α-Bis-(4-aminophenyl)aethan, *N-Tetramethylderivat*: Dimethylanilin, Acetaldehyd, H₂SO₄ (9).

β.β-Bis-(4-aminophenyl)propan, *N-Tetraethylderivat*: Diaethylanilin, Aceton, ZnCl₂ (13).

Cyclohexyl-bis-(4-aminophenyl)methan, *N-Tetramethylderivat*: Hexahydrobenzaldehyd, Dimethylanilin, ZnCl₂ (29).

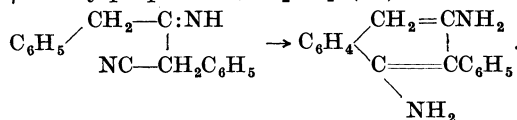
Diaminodibenzyle.

4.4'-Diaminodibenzyl: p-Toluidin am rotglühenden Draht (7).

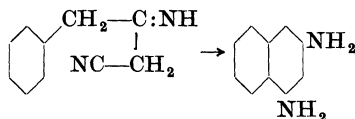
¹ D. R. P. 333 157 (1921).

Beide Aminogruppen am selben Kern.

1.3-Diamino-2-phenylnaphthalin: β -Imino- α,γ -diphenylbuttersäurenitril oder β -Imino- α -phenyl- β -o-tolylpropionitril, H_2SO_4 (33).



Analog entsteht aus γ -Phenyl- β -iminobutyronitril mit H_2SO_4 *1.3-Diamino-naphthalin*:



Ähnlich *5.7-Diamino-2-methyl-6-m-tolyl-naphthalin* aus β -Imino- α,γ -di-m-tolylbutyronitril, H_2SO_4 (35).

5.7-Diamino-1-methyl-6-o-tolyl-naphthalin: analog (35).

6.8-Diamino-2-methyl-7-p-tolyl-naphthalin: analog (35).

Ungesättigte Verbindungen.

4.4'-Diaminostilben: 4-Nitrotoluol, alk. NaOH mit SnCl_2 kochen (24).

Methode von GRIGNARD.

α,α -*Bis-(4-aminophenyl)aethylen*, *N-Tetramethylderivat*: 4.4'-Bis-dimethylaminobenzophenon, CH_3MgJ , $\text{Ä } 130^\circ$. Analog *Homologe* (25).

α,α -*Bis-(4-aminophenyl)- α -butylen*: *N-Tetramethylderivat*, 4.4'-Bis-dimethylaminobenzophenon, PropylMgJ , 100° . Analog *Homologe* (28).

Bis-(4-aminophenyl)cyclohexylidenmethan, *N-Tetraethylderivat*: 4.4'-Bis-dimethylaminobenzophenon, CyclohexylMgBr , $\text{Ä } 100^\circ$ (30).

Eine Aminogruppe nicht an den Kern gebunden.

4-Aminobenzhydrylamin, α -*N-Phenylderivat*: Benzalanilin, Anilin, HCl (6).

Beide Aminogruppen nicht an den Kern gebunden.

α,α' -*Diaminodibenzyl*, *N-Tetraphenylderivat*: Benzalanilin mit Na- oder Al-Amalgam; *N-Tetratoluylderivat*: Benzal-p-toluidin el. red. (8).

α,α' -*Diamino-4.4'-dimethyldibenzyl*, *N-Di-p-toluylderivat*: 4-Methylbenzal-p-toluidin an Pt- oder Cu-Kathode red. (19).

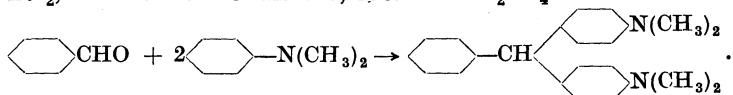
α,α' -*Diaminostilben*, *Bis-N-Phenylbenzoylderivat*: Anilin mit Mandelsäurenitril oder ms-Benzoylanilinosoxybenzoin, KCN (23).

α,α' -*Distyrylaethylendiamin*, *N-Dibenzoylderivat*: Benzil, Zimtaldehyd, NH_3 (27).

Diaminotritane.

2.4-Diaminotritan, *N-Tetramethylderivat*: 2.4-Bis-dimethylaminobenzaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, Na (37).

4.4'-Diaminotritan: Benzaldehyd mit Anilin, HCl¹ oder Anilinsulfat- ZnCl_2 ; *N-Tetramethylderivat*, *Leukomalachitgrün*: Benzaldehyd, Dimethylanilin mit POCl_3 , ZnCl_2 , entwässertes Oxalsäure, HCl oder H_2SO_4 :



¹ Die Menge des HCl-Anilins darf nicht zu groß sein, sonst findet Phenylierung des primär gebildeten Diaminotritans statt, wodurch Reinheit und Ausbeute leiden.

Oder Dimethylanilin mit ZnCl_2 und Phenylglyoxylsäure oder 4-Dimethylamino-benzhydrol (38).

α -Phenyl- α , α -bis-(4-aminophenyl)aethan, *N*-Tetramethylderivat: Dimethylanilin, Acetophenon, ZnCl_2 (39).

4',4''-Diamino-2-methyltritan, *N*-Tetramethylderivat: Dimethylanilin, o-Toluyaldehyd, ZnCl_2 (41).

4',4''-Diamino-3-methyltritan, *N*-Tetramethylderivat: analog (41).¹

4',4''-Diamino-4-methyltritan, *N*-Tetramethylderivat: analog (41).

4,4'-Diamino-2-methyltritan, 4''-Nitro-*N*-Tetramethylderivat: 4'-Nitrodimethylaminobenzhydrol, Dimethyl-m-toluidin, HCl (40).

Phenyl-bis-(4-aminonaphthyl-1-)methan, *N*-Tetramethylderivat: Benzaldehyd, 2 Mol Dimethyl- α -naphthylamin mit ZnCl_2 oder wasserfreier Oxalsäure (54).

α -Phenyl- α , α -bis-(4-aminophenyl)propan, *N*-Tetraethylderivat: Brillantgrün, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, Na (42).

Diaminofluorene.

3-Amino-9-(4-aminophenyl)fluoren, *N*-Tetramethylderivat: 2-Amino-4',4''-bis-dimethylaminotritan diazotieren, verkochen (43).

6-Amino-9-(4-aminophenyl-)1,2-benzofluoren, *N*-Tetramethylderivat: Bis-(4-dimethylaminophenyl)(2-aminonaphthyl-1-)methan diazotieren, verkochen (50).

ω , ω -Bis-(4-aminophenyl)dibenzofulven, *N*-Tetramethylderivat: 4,4'-Bis-dimethylaminobenzophenon, FluorenylMgBr, Ä Xylol 120° (55).

Diaminodihydroanthracene.

2-Amino-9-(4-aminophenyl)dihydroanthracen, *N*-Tetramethylderivat: 1-(4-Dimethylaminobenzyl)-2-(α -oxy-4-dimethylaminobenzyl)benzol, H_2SO_4 (44).

9,10-Diphenyl-9,10-bis-(4-aminophenyl-)9,10-dihydroanthracen, *N*-Tetramethylderivat: 9,10-Dioxy-9,10-diphenyldihydroanthracen, Dimethylanilin, Eg (57).

Weitere Verbindungen.

p,p'-Diaminoquaterphenyl, 4,4'-*N*-Bis-diphenylderivat: Tetrakis-*p*-diphenylhydrazin, HCl (49).

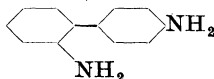
α , α -Diphenyl- β , β -bis-(4-aminophenyl)aethylen, *N*-Tetramethylderivat: 4,4'-Bis-dimethylaminobenzophenon, Diphenylketen-Chinolin (52).

α , β -Diphenyl- α , β -bis-(4-aminophenyl)aethylen, *N*-Tetramethylderivat: 4-Dimethylaminobenzophenon, SnCl_2 (53).

α , ϵ -Bis-(4-aminophenyl-) γ -diphenylmethylen- α , δ -pentadien, *N*-Tetramethylderivat: 4,4'-Bis-dimethylaminodibenzalacetone, Diphenylketen-Chinolin (56).

Beschreibung der Synthesen.

1. Diphenylin



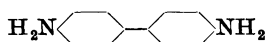
- 70 g Azobenzol, heißer A + allm. 53 g Sn, konz. HCl A: 18,3%.²
- 500 g Hydrazobenzol, 800 ccm konz. HCl, 1 l Wasser kochen.³

¹ Ohne ZnCl_2 bei 120—130°.

² SCHULTZ, SCHMIDT, STRASSER: Liebigs Ann. 207, 330 (1881).

³ VAN LOON: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 23, 68 (1904).

2. Benzidin



1. 5 g Hydrazobenzol, 125 ccm n-HCl 18—25°. A: 90%.¹ Oder + 10 T. Eg (oder 50proz. Essigsäure kurz kochen).²

2. Hydrazobenzol, Na-Bisulfidlösung (1:1) längere Zeit Wb.³

3. Hydrazobenzolsulfosaures 4-Ba + HCl. A: quant.⁴

4. 100 g Nitrobenzol, 80 g NaOH (1,4), 500 ccm Wasser, 160 g Zinkstaub in 8 Stn. Wb. einrühren. A: 87%.⁵

5. 4-Aminobenzoesaures Cu, Wasser el.⁶

N.N'-Tetramethylderivat: 1. 20 g Dimethylanilin, 120 g Eg + 160 ccm Wasser, 30 g PbO₂ 8° 10 Min. A: 40%.⁷

2. Dimethylanilin, üb. AlCl₃ 10 Stn. 250° an der Luft.⁸ Oder 8 Stn. 180—210° mit 4 T. H₂SO₄.⁹ Oder mit verd. H₂SO₄, KMnO₄ i. d. K.¹⁰

3. 100 g Dimethylanilin, 300 g 94proz. H₂SO₄, 30 ccm Wasser 210° + 0,3—1 g Hg oder HgCl₂ 1 St. A: 60%.¹¹

N.N'-Diaethylderivat: 11,5 g Benzoldiazoniumchlorid, aetherfeucht — 15 bis —18° auf 10 g Zinkaethyl, Ä mehrere Stunden stehen, dann Zinkaethyl- und Diazoverbindungszusatz wiederholen bis in mehreren Tagen 100 g Zinkaethyl, 115 g Diazoverbindung eingetragen sind, dann 72 Stn. —15 bis —18°.¹²

3. 2,4'-Diaminodiphenylmethan H₂NC₆H₄CH₂C₆H₄NH₂.

5-Chlor-N-tetramethylderivat: 5-Chlor-2-dimethylaminobenzylalkohol, Dimethylanilin, ZnCl₂. A: 60%.¹³

4. 4,4'-Diaminodiphenylmethan H₂NC₆H₄CH₂C₆H₄NH₂.

1. Methyldianilin oder 50 g Anhydroformaldehydanilin Wb. rühren + üb. Anilin, 70 g HCl-Anilin, A 12 Stn. Wb.¹⁴

2. (4-Aminobenzyl)anilin, verd. HCl oder + Anilin, HCl-Anilin 15° rühren. A: sehr gut.¹⁵

3. 12,3 g 4-Aminobenzylalkohol, 50 g Wasser, 13 g HCl-Anilin 80° rühren.¹⁶

4. 10 g Bis-(4-aminobenzyl)sulfid, 20 g Anilin, 20 g ZnCl₂ 2 Stn. 150—160°.¹⁷

N.N'-Tetramethylderivat: 1. 10 g Dimethylanilin, HCl an der Luft längere Zeit 120° oder + 10 g ZnCl₂ 2 T 200—220°.¹⁸

2. 52 g Dimethylanilin, 6 g 40proz. Formalin, verd. H₂SO₄ oder 20 g 25proz. HCl mehrere Stunden Wb.¹⁹

3. Dimethylanilin, Wasserdampf über glühende Pt- oder Cu-Spirale.²⁰

¹ Siehe Note 3 auf S. 1362.

² RASSOW, RÜLKE: Journ. prakt. Chem. (2), **65**, 103 (1902). — SACHS, WHITTAKER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 1435 (1902).

³ BUCHERER, SEYDE: Journ. prakt. Chem. (2), **77**, 412 (1908).

⁴ NOELTING, WERNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 3256 (1890).

⁵ ERDMANN: Ztschr. angew. Chem. **6**, 163 (1893).

⁶ D. R. P. 147943 (1903). ⁷ LAUTH: Bull. Soc. chim. France (3), **5**, 59 (1891).

⁸ GIRAUD: Bull. Soc. chim. France (3), **1**, 692 (1899).

⁹ SALATHE: Diss. Zürich (1879).

¹⁰ WILLSTÄTTER, KALB: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3765 (1904).

¹¹ ULLMANN, DIETERLE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 29 (1904).

¹² BAMBERGER, TICHWINSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 4182 (1902).

¹³ BRAUN, KRUBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 3467 (1913).

¹⁴ D. R. P. 53937 (1890). — EBERHARDT, WELTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 1810 (1894). ¹⁵ D. R. P. 87934 (1896).

¹⁶ D. R. P. 96762 (1898). ¹⁷ FISCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 1341 (1895).

¹⁸ WALTER: Ztschr. Farb. **10**, 17 (1911).

¹⁹ CARNEY: Journ. Amer. chem. Soc. **34**, 33 (1912).

²⁰ TRILLAT: Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 941 (1903).

4. 500 g Dimethylanilin E.K. + allm. 100 g PCl_5 . Mehrere Stunden stehen, dann 30 Stn. Wb.¹

5. 2 Mol Dimethylanilin + Methylenjodid Rohr 6 Stn. 100°.² Oder + CHCl_3 230°, CCl_4 180°.² Acetylentetrabromid 90 Stn. Wb.³

5. 2-Methylbenzidin $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NH}_2$.

10 g 3-Methylazobenzol, 50 g A, 160 g SnCl_2 -Lösung (40 g SnCl_2 , 100 ccm 38proz. HCl). A: 8 g.⁴

Analog 3-Methylbenzidin. A: 9,6 g.⁵

6. 4-Aminobenzhydrylamin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$.

α -N-Phenylderivat: 90 g Benzalanilin, 130 g HCl-Anilin, 400 g Anilin 15—20°. ⁶

7. 4,4'-Diaminodibenzyl $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$.

p-Toluidin über rotglühende Pt-Spirale.⁷

8. α , α '-Diaminodibenzyl $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_5$.

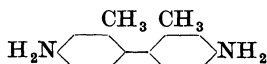
N,N'-Tetraphenylderivat: 3 g Benzalanilin, 90 g Ä, 15 g Na-Pulver (oder Al-Amalg.) unter Luftabschluß mehrere Stunden schütteln.⁸

N,N'-Tetratoluyldervat: Benzal-p-toluidin, Essigester, verd. A, K-Acetat an Cu-Kathode el. red.⁹

9. α , α -Bis-(4-aminophenyl)aethan $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$.

N-Tetramethylderivat: Dimethylanilin, Acetaldehyd, verd. A, 20proz. H_2SO_4 5 T 50°. ¹⁰

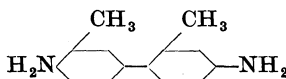
10. m-Tolidin



1. 10 g 3,3'-Dimethylazobenzol, alk. NH_3 + H_2S einl.¹¹ Oder + 50 g A + 40 g SnCl_2 , 100 ccm 38proz. HCl in 10 Min. A: über 8 g.¹¹ Oder + wäss. HCl, SO_2 + etwas KJ (J, HJ) 40—50°. A: sehr gut.¹²

2. 200 g 3-Nitrotoluol, 200 g A kochen + 150 g Zinkstaub, 30 g 35proz. NaOH, 30 g A. Nach mehreren Stunden + 150 g Zinkstaub + HCl kochen bis Lösung.¹³

11. o-m-Tolidin



2,3'-Dimethylazobenzol, A, SnCl_2 .¹⁴

¹ LEMOULT: Compt. rend. Acad. Sciences 140, 248 (1905).

² DOEBNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 12, 812 (1879).

³ FISCHL: Monatsh. Chem. 35, 522, 529 (1914).

⁴ JACOBSON, NANNINGA: Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 2549 (1895).

⁵ JACOBSON, LISCHKA: Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 2544 (1895).

⁶ D. R. P. 106497 (1898).

⁷ HANS MEYER, HOFMANN: Monatsh. Chem. 38, 348 (1917).

⁸ SCHLENK, APPENRODT, MICHAEL, THAL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 47, 484 (1914).

⁹ LAW: Journ. chem. Soc. London 101, 157 (1912).

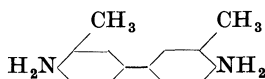
¹⁰ BUSIGNIES: Compt. rend. Acad. Sciences 149, 350 (1909).

¹¹ JACOBSON, FABIAN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 2553 (1895).

¹² D. R. P. 172569 (1906).

¹³ SCHULTZ, ROHDE: Ztschr. Farb. 1, 567 (1902).

¹⁴ SCHULTZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 17, 471 (1884).

12. *o*-Tolidin

1. 10 g *o*-Hydrazotoluol, 40 g konz. HCl stehen. A: 93%.¹

2. *o*-Hydrazotoluol, Ä, Cl₂O einl.²

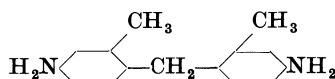
3. N-Methyl-N-di-*o*-tolylhydrazin, wenig A kühlen, + HCl 1,19 bis nicht mehr dunkelgrün. A: 90%.³

N-Tetramethylderivat: 10 g Dimethylaminotoluol, 20 g MnO₂, verd. H₂SO₄ Wb.⁴

13. β , β -Bis-(4-aminophenyl)propan (CH₃)₂C(C₆H₄NH₂)₂.

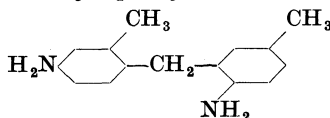
N-Tetraethylderivat: 10 g Aceton, 50 g Diaethylanilin, 30 g ZnCl₂ Rohr 12 Stn. 170°. ⁵

14. 4,4'-Diamino-2,2'-dimethyldiphenylmethan



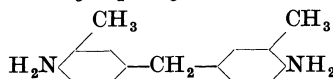
N-Tetramethylderivat: 40 g Dimethyl-*m*-toluidin, 100 ccm A, 30 ccm rauch. HCl 1,96 4 Stn. stehen + 12,5 ccm 40proz. Formalin. A: fast quant.⁶

15. 4,6'-Diamino-2,3'-dimethyldiphenylmethan



N-Tetramethylderivat: 6-Dimethylamino-3-methylbenzylalkohol, Dimethyl-*m*-toluidin, ZnCl₂ 8 Stn. Wb.⁷

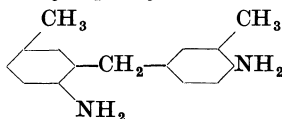
16. 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethan



Methylendi-*o*-toluidin (aus 214 g Toluidin) + 300 g HCl-*o*-Toluidin mehrere Stunden 100°. A: 140 g.⁸ Oder Methylendi-*o*-toluidin, A 0° + HCl einl.⁹

N-Tetramethylderivat: 4-Dimethylamino-3-methylbenzylalkohol, Dimethyl-*o*-toluidin, ZnCl₂. A: über 70%.⁸

17. 4,6'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethan



(6-Amino-3-methylbenzyl-)*p*-toluidin, HCl-*o*-Toluidin, Wasser.¹⁰

¹ VAN LOON: Chem. Weekbl. 5, 689 (1908).

² PETRIJEW: Ber. Dtsch. chem. Ges. 6, 557 (1873).

³ RASSOW: Journ. prakt. Chem. (2), 84, 337 (1911).

⁴ MICHLER, SAMPAIO: Ber. Dtsch. chem. Ges. 14, 2170 (1881).

⁵ DOEBNER, PETSCHOW: Liebigs Ann. 242, 334 (1887).

⁶ REITZENSTEIN, RUNGE: Journ. prakt. Chem. (2), 71, 112 (1905).

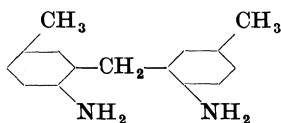
⁷ BRAUN, KRUBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 3475 (1913).

⁸ BRAUN, KRUBER, AUST: Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 3066 (1913).

⁹ EBERHARDT, WELTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 27, 1811 (1894).

¹⁰ D. R. P. 107718 (1898).

18. 6,6'-Diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethan

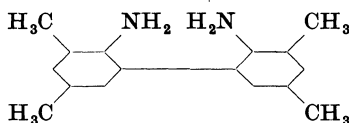


Methylendi-p-toluidin, üb. p-Toluidin, üb. HCl-p-Toluidin 12 Stn. Wb.¹

19. α,α' -Diamino-4,4'-dimethyldibenzyl $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHNH}_2\text{CHNH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.

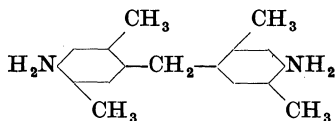
N-Di-p-toluylderivat: 4-Methylbenzal-p-toluidin, Essigester, verd. A, K-Acetat an Pt- oder Cu-Kathode.²

20. 2,2'-Diamino-3,5,3',5'-tetramethyldiphenyl



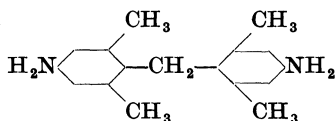
10 g as. m-Xylidin, 8 g konz. HCl, 70 ccm Wasser 20—25° + in 3 Stn. 27 g Chlorjod. A: 0,8 g.³

21. 4,4'-Diamino-2,5,2',5'-tetramethyldiphenylmethan



1. 2 Mol p-Xylidin, über 1 Mol Methylenchlorid Rohr 2½ Stn. 160—170°.⁴
2. 30 g Methylendixylidin, 37,2 g p-Xylidin-HCl, 7,2 g p-Xylidin 4 Stn. Wb. rühren.⁵

22. 4,4'-Diamino-2,6,2',6'-tetramethyldiphenylmethan



30 g sym. m-Xylidin, 10 g 40proz. Formalin, 750 ccm Wasser mehrere Stunden schütteln, + 2 Mol sym. m-Xylidin, ½ Mol HCl-sym.-m-Xylidin mehrere Stunden Wb.⁶

23. α,α' -Diaminostilben $\text{H}_2\text{NC}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$.

Bis-N-Phenylbenzoylderivat: 1. Anilin, 2 Mol Mandelsäurenitril 48 Stn. 160°. A: 40%.⁷

2. ms-Benzoylanilinosoxybenzoin, Anilin, ½ Mol KCN 18 Stn. kochen.⁷

24. 4,4'-Diaminostilben $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH} : \text{CHC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$.

1 g 4-Nitrotoluol, 10 g alk. NaOH kochen, + Sn, HCl 4 T Wb.⁸

¹ Siehe Note 9 auf S. 1365. ² LAW: Journ. chem. Soc. London 101, 163 (1912).

³ KERSCHBAUM: Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 2801 (1895).

⁴ SENIER, COMPTON: Journ. chem. Soc. London 91, 1931 (1907).

⁵ AUWERS: Liebigs Ann. 356, 131 (1907).

⁶ AUWERS, RIETZ: Liebigs Ann. 356, 156 (1907).

⁷ EVEREST, McCOMBE: Journ. chem. Soc. London 99, 1756 (1911).

⁸ FISCHER, HEPP: Ber. Dtsch. chem. Ges. 26, 2231 (1893).

25. α,α -Bis-(4-aminophenyl)äthylen $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$.

N-Tetramethylderivat: 4.4'-Bis-dimethylaminobenzophenon, Bzl, CH_3MgJ , Ä 130°. A: fast quant.^{1, 2}

Analog Homologe.²

26. 2.2'-Divinylbenzidin $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4(\text{CH} : \text{CH}_2)\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH} : \text{CH}_2)\text{NH}_2$.

m-Azostyrol, HCl, SnCl_2 .³

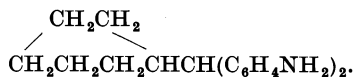
27. α,α' -Distyryläthyldiamin $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{CHCHNH}_2]_2$.

N-Dibenzoylderivat: 100 g Benzil, 63 g Zimtaldehyd 40° + NH_3 sättigen.⁴
A: 10%.

28. α,α -Bis-(4-aminophenyl)- α -butylen $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$.

N-Tetramethylderivat: 4.4'-Bis-dimethylaminobenzophenon, PropylMgJ, Ä Wb.⁵

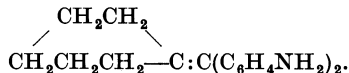
29. Cyclohexyl-bis-(4-aminophenyl)methan



N-Tetramethylderivat: 1. 10 g Hexahydrobenzaldehyd, 25 g Dimethylanilin, 40 g ZnCl_2 4 Stn. Wb. A: über 40%.⁶

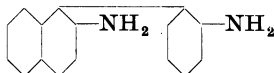
2. 6 g Cyclohexyl-(4-dimethylaminophenyl)carbinol, 12 g Dimethylanilin, 18 g ZnCl_2 5 Stn. Wb. A: 4%.⁷

30. Bis-(4-aminophenyl)cyclohexylidenmethan



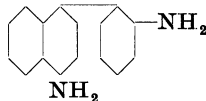
N-Tetraäthylderivat: 45 g 4.4'-Bis-diaethylaminobenzophenon, Bzl, 33 g CyclohexylMgBr, Ä 6 Stn. Wb. A: 60%.⁸

31. 2-Amino-1-(2-aminophenyl)naphthalin



7,2 g β -Naphthol, 5,5 g Phenylhydrazin, 60 ccm 36proz. Na-Bisulfit, 30 ccm Wasser mehrere Tage 130°. A: 46%. Oder 19 g 3-Oxynaphthoesäure-3 in Lauge, Phenylhydrazin, 120 ccm Bisulfit 18 Stn. kochen. A: 70%.⁹

32. 4-Amino-1-(4-aminophenyl)naphthalin



N-Phenyl-*N'*- α -naphthylhydrazin + Säure.¹⁰

¹ FECHT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 3902 (1907).

² BUSIGNIES: Compt. rend. Acad. Sciences 149, 349 (1909).

³ KOMPPA: Diss. Helsingfors (1893).

⁴ JAPP, WINNE: Journ. chem. Soc. London 49, 468 (1886).

⁵ LEMOULT: Compt. rend. Acad. Sciences 154, 1623 (1912).

⁶ ZELINSKY, GUTT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 3052 (1907).

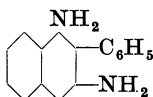
⁷ SCHMIDLIN, ESCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 895 (1912).

⁸ LEMOULT: Compt. rend. Acad. Sciences 155, 219 (1912).

⁹ BUCHERER, SEYDE: Journ. prakt. Chem. (2), 77, 409 (1908).

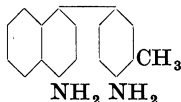
¹⁰ NIETZKI, ZEHTNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 26, 144 (1893).

33. 1,3-Diamino-2-phenylnaphthalin



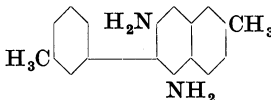
1. β -Imino- α,γ -diphenylbuttersäurenitril E.K., allm. auf 3 T. H_2SO_4 , 4 Min. stehen.¹
2. 20 g β -Imino- α -phenyl- β -o-tolylpropionitril E.K., allm. in 60 g H_2SO_4 , 2 Min. stehen.²

34. 4-Amino-1-(4-amino-3-methylphenyl)naphthalin



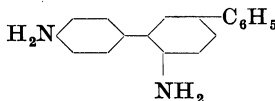
1. N-o-Tolyl-N'- α -naphthylhydrazin, HCl .³
2. 1-o-Toluolazonaphthalin, HCl , SnCl_2 .³

35. 5,7-Diamino-2-methyl-6-m-tolynaphthalin



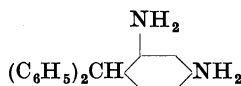
- 5 g β -Imino- α,γ -di-m-tolylbutyronitril allm. in 30 g H_2SO_4 E.K., 10 Min. stehen. A: 80%.⁴
 Analog 5,7-Diamino-1-methyl-6-o-tolynaphthalin⁴ und 6,8-Diamino-2-methyl-7-p-tolynaphthalin. A: 9%.⁴

36. 5-Phenyldiphenylin



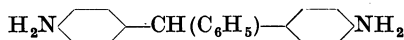
- 4-Phenylhydrazobenzol, Bzl 0° mit HCl sätt.⁵

37. 2,4-Diaminotritan



- N-Tetramethylderivat: 1,9 g 2,4-Bis-dimethylaminobenzaldehyd, 10 ccm Ä + 6,2 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, 0,98 g Na, 20 ccm Ä , $\frac{1}{2}$ St. Wb., Ä abdest., 1 St. 110—120°. A: 2,9 g.⁶

38. 4,4'-Diaminotritan



1. 20 g Benzaldehyd, 80 g Anilin, 20 g HCl -Anilin 8 Stn. 110—120°. A: 60%.⁷

¹ ATKINSON, THORPE: Journ. chem. Soc. London 89, 1934 (1906).

² ATKINSON, THORPE, JUGHAM: Journ. chem. Soc. London 91, 589 (1907).

³ NIETZKI, ZEHNTNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 26, 145 (1893).

⁴ BEST, THORPE: Journ. chem. Soc. London 95, 266 (1914).

⁵ DZIURZYNSKI: Anz. Akad. Krakau 1908, 401.

⁶ SACHS, APPENZELLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 108 (1908).

⁷ BAeyer, VILLIGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 2860 (1904).

Oder 50 g Anilin, 6 g Benzaldehyd, 1 g HCl-Anilin $\frac{3}{4}$ Stn. im offenen Gefäß 140—150°. A: 18 g.¹

2. 10 g Benzaldehyd, 28 g Anilinsulfat, 20 g ZnCl₂ + etwas Wasser mehrere Stunden Wb. A: 80%.²

N-Tetramethylderivat: 1. 40 g Benzaldehyd, 100 g Dimethylanilin, 40 g 93proz. A kochen, + allm. 65 g POCl₃, $\frac{1}{2}$ St. Wb. A: fast quant.³ Oder mit ZnCl₂. A: 90%.^{4, 5}

2. 5 g Benzaldehyd, 11,5 g Dimethylanilin, 7,5 g entwäss. Oxalsäure 2 Stn. 110°. A: fast quant.⁶

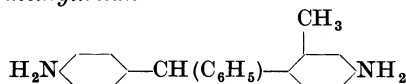
3. Dimethylanilin, Phenylglyoxylsäure, ZnCl₂, etw. Wasser kochen.⁷

4. Dimethylanilin, 4-Dimethylaminobenzhydrol, ZnCl₂ kochen.⁸

39. *α-Phenyl-α,α-bis-(4-aminophenyl)ethan* CH₃C(C₆H₅)(C₆H₄NH₂)₂.

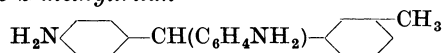
N-Tetramethylderivat: 45 g Acetophenon, 90 g Dimethylanilin, 45 g ZnCl₂ Rohr 10 Stn. 170°.⁴

40. *4,4'-Diamino-2-methyltritan*



4'-Nitro-N-tetramethylderivat: 6 g 4'-Nitro-4-dimethylaminobenzhydrol, 15 g Dimethyl-m-toluidin, 10 g konz. HCl, 10 g Wasser 10 Stn. Wb.¹⁰

41. *4,4'-Diamino-2-methyltritan*



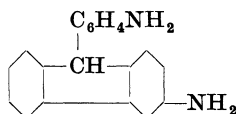
N-Tetramethylderivat: 5 g o-Toluylaldehyd, 11 g Dimethylanilin, 9 ccm konz. HCl, 10 g ZnCl₂, A im Leuchtgasstrom 24 Stn. kochen. A: 95%.¹¹

Analog das Derivat des *4,4'-Diamino-3-methyltritans* (ohne ZnCl₂ 120—130°). A: 91%.¹¹ Und des *4,4'-Diamino-4-methyltritans* (mit ZnCl₂).¹²

42. *α-Phenyl-α,α-bis-(4-aminophenyl)propan* CH₃CH₂C(C₆H₅)(C₆H₄NH₂)₂.

N-Tetraethylderivat: 10 g Brillantgrün + 11 g C₂H₅Br, 2,5 g Na, 100 ccm Ä.¹³

43. *3-Amino-9-(4-aminophenyl)fluoren*



N-Tetramethylderivat: 2-Amino-4,4'-bis-dimethylaminotritan diaz., verkochen.¹⁴

¹ WEIL, KRÄMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1299 (1928).

² FISCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**, 676 (1882).

³ NENCKI: Monatsh. Chem. **9**, 1148 (1888).

⁴ FISCHER: Liebigs Ann. **206**, 122 (1880).

⁵ GATTERMANN, WIELAND: Praxis, 24. Aufl., 319 (1936).

⁶ ANSCHÜTZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 1078 (1884).

⁷ HOMOLKA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 988 (1885).

⁸ ALBRECHT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 3293 (1888).

⁹ DOEBNER, PETSCHOW: Liebigs Ann. **242**, 337 (1887).

¹⁰ NOELTING, SKAWINSKI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 556 (1891).

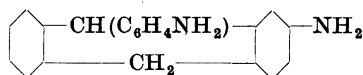
¹¹ NOELTING, GERLINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2044 (1906).

¹² HANZLIK, BIANCHI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**, 1287 (1899).

¹³ FREUND, RICHARD: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 1120 (1909).

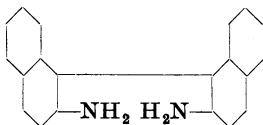
¹⁴ GUYOT, GRANDERYE: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 199 (1905).

44. 2-Amino-9-(4-aminophenyl)dihydroanthracen



N-Tetramethylderivat: 1-(4-Dimethylaminobenzyl)-2-(α -oxy-4-dimethylaminobenzyl)benzol, H_2SO_4 i. d. K.¹

45. 2,2'-Diaminodinaphthyl-1,1'

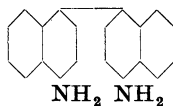


1. 3 g β . β -Hydrazonaphthalin, A, + HCl oder 50 ccm verd. NaOH 4 Stn. kochen. A: 1,3 g.²

2. 1 g β . β -Azonaphthalin + 1 g Phenylhydrazin, 15 g 36proz. Na-Bisulfit 50 Stn. kochen.³ Oder β -Naphthylhydrazin, Na-Bisulfitlösung kochen.³

Di-p-tolylderivat: 10 g p-Tolyl- β -naphthylamin, 4 g HCl-p-Nitrosodimethylanilin, 10 g $ZnCl_2$, 100 ccm Eg Wb. A: 90%.⁴

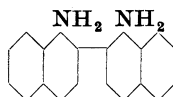
46. Naphthidin



1. 1 g α . α -Azonaphthalin, 45 g Eg heiß + 1 g $SnCl_2$, 2 g HCl, 2,5 g Wasser bis farblos. A: gut.⁵

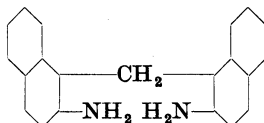
2. 100 g α -Naphthylamin, 1 kg H_2SO_4 40° + 55 g Fe_2O_3 24 Stn. stehen, 7 Stn. 75°, mehrere Stunden 100°. A: 60%.⁶

47. Dinaphthylin



α . α -Hydrazonaphthalin, 2 Mol verd. HCl 70—80°. A: 66%.⁵

48. Bis-(2-aminonaphthyl-1-)methan



N-Tetraethylderivat: 18 g Diaethyl- β -naphthylamin, 30 g Eg, 5 g 35proz. Formalin, 20 g Acetanhydrid 12 Stn. stehen. A: 16 g.⁷

Analog das Derivat von *Bis-(4-aminonaphthyl-1-)methan*.⁷

¹ GUYOT, FIGUET: Compt. rend. Acad. Sciences **146**, 985 (1908).

² MEISENHEIMER, WITTE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 4161 (1903).

³ BUCHERER, SCHMIDT: Journ. prakt. Chem. (2), **79**, 377 (1909).

⁴ WITT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 727 (1888).

⁵ NIETZKI, GALL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 3254 (1885).

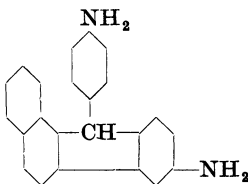
⁶ REVERDIN, DE LA HARPE: Chem.-Ztg. **16**, 1687 (1892).

⁷ MORGAN: Journ. chem. Soc. London **77**, 823 (1900).

49. *p-p'*-Diaminoquaterphenyl $H_2NC_6H_4C_6H_4C_6H_4C_6H_4NH_2$.

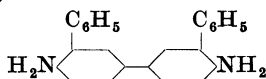
4.4'-*N*-Bis-diphenylderivat: 5 g Tetrakis-*p*-diphenylhydrazin, 25 g Bzl kühlen, + 30 ccm 15proz. aether. HCl mehrere Stunden stehen.¹

50. 6-Amino-9-(4-aminophenyl)-1.2-benzofluoren



N-Tetramethylderivat: Bis-(4-dimethylaminophenyl)(2-aminonaphthyl-1-)methan diaz., verkochen. A: 40%.²

51. 2.2'-Diphenylbenzidin



2.2'-Diphenylhydrazobenzol, üb. rauch. HCl 2 Stn. 70°.³

Analog 3.3'-Diphenylbenzidin.⁴

52. α,α -Diphenyl- β,β -bis-(4-aminophenyl)äthylen. $(C_6H_5)_2C : C(C_6H_4NH_2)_2$.

N-Tetramethylderivat: 4 g 4.4'-Bis-dimethylaminobenzophenon, 4,2 g Diphenylketen-Chinolin 3 Stn. 150°.⁵

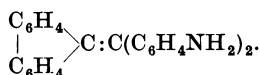
53. α,β -Diphenyl- α,β -bis-(4-aminophenyl)äthylen $H_2NC_6H_4C(C_6H_5) : C(C_6H_5) \cdot C_6H_4NH_2$.

N-Tetramethylderivat: 15 g 4-Dimethylaminobenzophenon, 150 ccm konz. HCl, 50 ccm A, 30 g Sn 36 Stn. stehen, Wb. A: fast quant.⁶

54. Phenyl-bis-(4-aminonaphthyl-1-)methan $C_6H_5CH(C_{10}H_6NH_2)_2$.

N-Tetramethylderivat: Benzaldehyd, 2 Mol Dimethyl- α -naphthylamin + $ZnCl_2$ oder wasserfreie Oxalsäure mehrere Stunden 110—120°.⁷

55. ω,ω -Bis-(4-aminophenyl)dibenzofulven



N-Tetramethylderivat: 4.4'-Bis-dimethylaminobenzophenon, FluorenylMgBr, Ä Xylol 120°.⁸

56. α,ϵ -Bis-(4-aminophenyl)- γ -diphenylmethylen- α,δ -pentadien $(C_6H_5)_2C : C(CH : CHC_6H_4NH_2)_2$.

N-Tetramethylderivat: 1,2 g 4.4'-Bis-dimethylaminodibenzalaceton, 1 g Diphenylketen-Chinolin 2 Stn. 120°.⁹

¹ WIELAND, SÜSSER: Liebigs Ann. **381**, 225 (1911).

² GUYOT, GRANDERYE: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 204 (1905).

³ FRIEBEL, RASSOW: Journ. prakt. Chem. (2), **63**, 460 (1901).

⁴ CARRÉ: Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 102 (1909).

⁵ STAUDINGER, KON: Liebigs Ann. **384**, 108 (1911).

⁶ WILLSTÄTTER, GOLDMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 3768 (1906).

⁷ FRIEDLÄNDER, WELMANS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 3128 (1888).

⁸ COURTOT: Ann. Chim. (9), **4**, 222 (1915).

⁹ STAUDINGER, KON: Liebigs Ann. **384**, 121 (1911).

Weitere Verbindungen.

$\alpha.\alpha.\beta$ -*Tris-(4-aminophenyl)aethan, N-Hexamethylderivat*: 1.1.2-Trichloräthan, Dimethylanilin, ZnCl_2 (8).

$\beta.\beta$ -*Dimethyl- $\alpha.\alpha.\gamma$ -tris-(4-aminophenyl)propan, N-Hexamethylderivat*: Dimethylanilin, Formisobutyraldol, ZnCl_2 (13).

α -*Phenyl- $\beta.\beta.\beta$ -tris-(4-aminophenyl)aethan, N-Hexamethylderivat*: Kristallviolett, Benzylmagnesiumchlorid, Ä:



4'.4''-*Diamino-2-(4-aminobenzyl)tritan, N-Hexamethylderivat*: 1-(4-Dimethylaminobenzyl)-2-(4-dimethylamino- α -oxybenzyl)benzol, Dimethylanilin, POCl_3 (16).

2-Amino-9.9-bis-(4-aminophenyl)-9.10-dihydroanthracen, *N-Hexamethylderivat*: Farbsalz des 4'.4''-Bis-dimethylamino-2-(4-dimethylaminobenzyl)triphenylcarbinols, H_2SO_4 (17).

IV. Tetraaminoderivate.

2.4.2'.4'-*Tetraaminodiphenyl*: 3.3'-Diaminohydrazobenzol, HCl (20).

2.4.2'.4'-*Tetraaminoditan, 4.4'-Tetramethylderivat*: N-Dimethyl-m-phenylendiamin, Formalin, HCl (21).

4.6.4'.6'-*Tetraamino-3.3'-dimethyl-ditan*: as.-m-Toluylendiamin, Formalin, H_2SO_4 (22).

2.4.4'.4''-*Tetraaminotritan, 4.4'.4''-Hexamethylderivat*: 4.4'-Bis-dimethylaminobenzhydrol, N-Dimethyl-m-phenylendiamin, HCl (23).

$\alpha.\alpha.\beta.\beta$ -*Tetrakis-(4-aminophenyl)aethylen, N-Octamethylderivat*: 4.4'-Bis-dimethylaminobenzophenon, SnCl_2 , HCl. 4.4'-Bis-dimethylaminothiobenzophenon, Cu (24).

$\omega.\omega.\omega'.$ ω' -*Tetrakis-(4-aminophenyl)-p-xylo, N-Octamethylderivat*: Dimethylanilin, Terephthalaldehydtetraacetat, ZnCl_2 (25).

$\omega.\omega.\omega'.$ ω' -*Tetrakis-(4-aminophenyl)-o-xylo, N-Octamethylderivat*: analog (26).

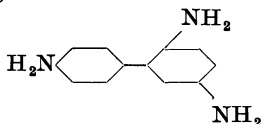
V. Pentaaminoderivate.

4.6.4'.6'.4''-*Pentaamino-3.3'-dimethyltritan, 4''-N-Acetylderivat*: as.-m-Toluylendiamin, Acetaminobenzaldehyd (27).

Pentakis-(4-aminophenyl)aethan, N-Decaethylderivat: Diaethylanilin, Chloralhydrat, ZnCl_2 (28).

Beschreibung der Synthesen.

1. 2.5.4'-Triaminodiphenyl

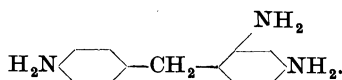


5-*N-Dimethylderivat*: 30 g 4-Dimethylaminoazobenzol, HCl, SnCl_2 . A: 7 g.²

¹ Mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä keine Reaktion. MADELUNG, REISS, HERR: Liebig's Ann. 454, 1 (1927). Brillantgrün reagiert zu *Tetraethyl-diaminotriphenylalkylmethan* $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CR}$; R = Äthyl, Propyl, Benzyl. FREUND, RICHARD: Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 1101 (1909).

² JACOBSON, KUNZ: Liebig's Ann. 303, 353 (1898).

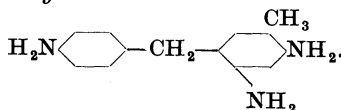
2. 2.4.4'-Triaminoditan



4-Aminobenzylanilin oder 4-Aminobenzyl-p-toluidin, HCl-m-Phenylendiamin Wb.¹

Analog 4.2'.4'-Triamino-3-methyliditan.¹

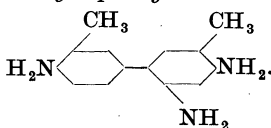
3. 4.6.4'-Triamino-3-methyliditan



65 g 4-Aminobenzylanilin, 39 g 2.4-Diaminotoluol, 120 g HCl 1,19, 1200 ccm Wasser 6 Stn. Wb.^{1, 2}

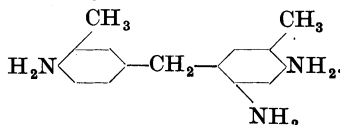
4-N-Dimethylderivat: dim. Anhydro-6-amino-4-dimethylamino-3-methylbenzylalkohol, Anilin, verd. HCl.³

4. 4.6.4'-Triamino-3.3'-dimethyldiphenyl



6-Nitrotoluidin, Sn, HCl, Wasser.⁴

5. 4.6.4'-Triamino-3.3'-dimethylditan



65 g 4-Amino-3-methylbenzyl-p-toluidin, 35 g 2.4-Diaminotoluol, 117 g konz. HCl, 600 ccm Wasser 6 Stn. Wb.^{1, 2}

Analog 4.6.6'-Triamino-3.3'-dimethylditan.^{1, 2}

6. 3.4'.4''-Triaminotritan $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3$.

N-Hexamethylderivat: 1 g 3.4'-Bis-dimethylaminobenzhydrol, 2 g Dimethylanilin 0,5 g ZnCl_2 2 Stn. Wb.⁵

7. 4.4'.4''-Triaminotritan $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3$.

1. 4.4'-Diaminobenzhydrol, HCl-Anilin, Wasser Wb. A: quant.⁶

2. Methylen-bis-phenylhydroxylamin, Formalin 100—110°.⁷

N-Hexamethylderivat: 1. 2 g Phenyl-4.4'-bis-dimethylaminobenzhydrilsulfon, 1 g Dimethylanilin, Eg mehrere Stunden Wb.⁸

2. 3 g Dimethylanilin, 1 g Ameisensäure, 3 g AlCl_3 20 Stn. 100—130°.⁹

3. 3,5 g Dimethylanilin, 1 g Orthoameisensäureester + allm. 2 g ZnCl_2 , mehrere Stunden Wb. A: fast quant.¹⁰

¹ D. R. P. 107718 (1898).

² COHN, FISCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 2588 (1900).

³ BRAUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **49**, 694 (1916).

⁴ LÖWENHERZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 1034 (1892).

⁵ BAEYER: Liebigs Ann. **354**, 201 (1907).

⁶ VONGERICHTEN, BOCK: Ztschr. Farb. **2**, 249 (1903).

⁷ D. R. P. 93699 (1897).

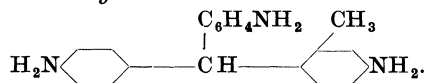
⁸ HINSBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 471 (1917).

⁹ D. R. P. 29964 (1884).

¹⁰ FISCHER, KÖRNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 99 (1884).

8. $\alpha.\alpha.\beta$ -Tris-(4-aminophenyl)äthan $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$.
N-Hexamethylderivat: 80 g 1.1.2-Trichloräthan, 220 g Dimethylanilin, 100 g ZnCl_2 2 T 110—120°. ¹

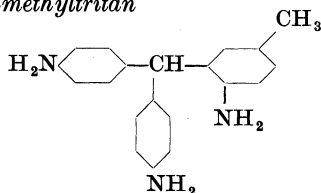
9. 4.4'.4''-Triamino-2-methyltritan



N-Hexamethylderivat: 4.4'-Bis-dimethylaminobenzhydrol, Dimethyl-m-toluidin, H_2SO_4 , Wb. ²

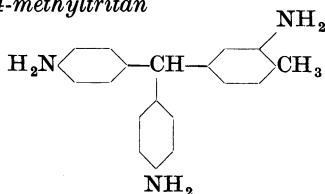
Analog 5.4'.4''-Triamino-2-methyltritanderivat, 4.4'.4''-Triamino-3-methyltritanderivat. ²

10. 6.4'.4''-Triamino-3-methyltritan



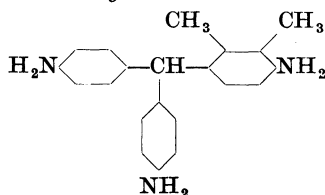
4.4''-*N*-Tetramethylderivat: 27 g 4.4'-Bis-methylaminobenzhydrol, 27 g p-Toluidin, 27 g HCl 22 Bé, 100 ccm Wasser 15 Stn. Wb. A: 80%. ³

11. 3.4'.4''-Triamino-4-methyltritan



4.4''-*N*-Tetramethylderivat: 5 g 4.4'-Bis-dimethylaminobenzhydrol, 3 g o-Toluidin, 50 g H_2SO_4 2 Stn. 50—60°. ⁴

12. 4.4'.4''-Triamino-2.3-dimethyltritan



4.4''-*N*-Tetramethylderivat: 4.4'-Bis-dimethylaminobenzhydrol, vic. o-Xylidin, HCl Wb. ⁵

13. $\beta.\beta$ -Dimethyl- $\alpha.\alpha.\gamma$ -tris-(4-aminophenyl)propan $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$.

N-Hexamethylderivat: 3 Mol Dimethylanilin, Formisobutyraldol, ZnCl_2 Rohr 18 Stn. 130°. ⁶

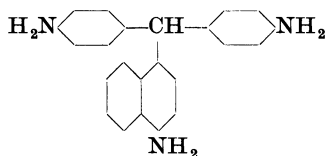
¹ HEUMANN, WIERNIK: Ber. Dtsch. chem. Ges. 20, 2424 (1887).

² BIELECKI, KOLENIEW: Anz. Akad. Krakau 1908, 296, 308.

³ BAEYER, VILLIGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 2782 (1903).

⁴ BIELECKI, KOLENIEW: Anz. Akad. Krakau 1908, 296.

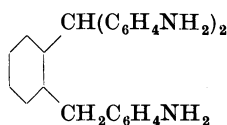
⁵ RIEGLER: Diss. Basel 42 (1892). ⁶ SAMEC: Monatsh. Chem. 26, 393 (1905).

14. *Bis-(4-aminophenyl)(4-aminonaphthyl-1-)methan*

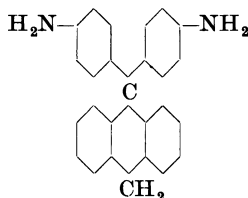
N-Hexamethylderivat: 10 g 4,4'-Bis-dimethylaminobenzhydrol, 10 g Dimethyl- α -naphthylamin, 6 g HCl 1,18, 50 ccm Wasser 6 Stn. Wb.¹

15. *α -Phenyl- β . β . β -tris-(4-aminophenyl)aethan* $C_6H_5CH_2C(C_6H_4NH_2)_3$.

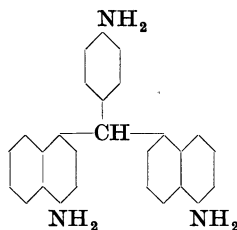
N-Hexamethylderivat: 8 g Kristallviolett + 10,2 g Benzylchlorid, 2 g Mg, 100 ccm Ä mehrere Stunden Wb.²

16. *4'.4''-Diamino-2-(4-aminobenzyl)tritan*

N-Hexamethylderivat: 14 g 1-(4-Dimethylaminobenzyl)-2-(4-dimethylamino- α -oxybenzyl)benzol, 20 g Dimethylanilin + 15 g POCl₃, 5 g Dimethylanilin 1 St. 100°.³

17. *2-Amino-9.9-bis-(4-aminophenyl-)9.10-dihydroanthracen*

N-Hexamethylderivat: Farbsalz des 4'.4''-Bis-dimethylamino-2-(4-dimethylaminobenzyl)triphenylcarbinols in H₂SO₄ lösen.³

18. *(4-Aminophenyl-)bis-(4-aminonaphthyl-1-)methan*

4-N-Dimethyl-4'.4''-methylderivat: 4-Dimethylaminobenzaldehyd, Methyl- α -naphthylamin, A, HCl.⁴

19. *Tris-(4-aminonaphthyl-1-)methan* $CH(C_{10}H_6NH_2)_3$.

4.4'.4''-N-Aethylderivat: Aethyl- α -naphthylamin, Orthoameisensäureester, ZnCl₂.⁴

¹ NOELTING, PHILIPP: Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 582 (1908).

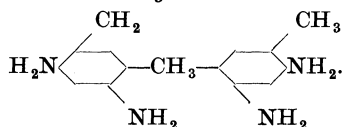
² FREUND, BECK: Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 4679 (1904).

³ GUYOT, PIGUET: Compt. rend. Acad. Sciences 146, 1044 (1908).

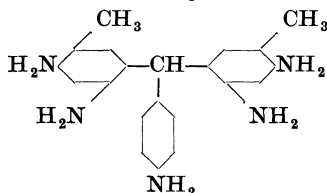
⁴ NOELTING: Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 1910 (1904).

20. 2.4.2'.4'-Tetraaminodiphenyl $(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$.3.3'-Diaminohydrazobenzol, Eg kochen + allm. konz. HCl, 1 St. Wb. A: 80%.¹21. 2.4.2'.4'-Tetraaminoditan $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2]_2$.4.4'-Tetramethylderivat: 5 g N-Dimethyl-m-phenylendiamin, 10 ccm A, 0,9 g 20proz. HCl, 1,4 g 40proz. Formalin stehen.²

22. 4.6.4'.6'-Tetraamino-3.3'-dimethyliditan

3.77 g 39,8proz. Formalin, 10 ccm Wasser, 12,5 g as. m-Toluyldiamin, 5 g 96proz. H_2SO_4 , 40 g Wasser 60° rühren. A: fast quant.³23. 2.4.4'.4''-Tetraaminotritan $(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$.4.4'.4''-Hexamethylderivat: 27 g 4.4'-Bis-dimethylaminobenzhydrol, 30 g 36,5proz. HCl, 300 ccm Wasser, 13,6 g N-Dimethyl-m-phenylendiamin Wb.⁴24. $\alpha.\alpha.\beta.\beta$ -Tetrakis-(4-aminophenyl)äthylen $(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{C}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$.N-Octamethylderivat: 1. 5 g 4.4'-Bis-dimethylaminobenzophenon, 75 ccm konz. HCl, 9 g Stanniol 2 Stn. stehen, Wb. A: 3,5 g.⁵2. 1 g 4.4'-Bis-dimethylaminothiobenzophenon, 4 g Cu-Pulver im CO_2 -Strom $1/2$ St. 210°. A: quant.⁶25. $\omega.\omega.\omega'.$ -Tetrakis-(4-aminophenyl)-p-xylo $(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$.N-Oktamethylderivat: Dimethylanilin, Terephthalaldehydtetraacetat, ZnCl_2 .⁷26. $\omega.\omega.\omega'.$ -Tetrakis-(4-aminophenyl)-o-xylo $(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_2)_2$.N-Oktamethylderivat: 2 g Phthalaldehyd + mehr als 6 Mol (12 g) Dimethylanilin, 6 g ZnCl_2 2 Stn. 120—130°. A: 3 g.⁸

27. 4.6.4'.6'.4''-Pentaamino-3.3'-dimethyltritan

4''-N-Acetylderivat: 10 g as. m-Toluyldiamin, 6,7 g Acetaminobenzaldehyd, A kochen.⁹28. Pentakis-(4-aminophenyl)äthan $(\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3$.N-Dekaaethylderivat: 20 g Chloralhydrat, 50 g Diaethylanilin, 10 g ZnCl_2 5 Stn. Wb.¹⁰¹ ELBS, WOHLFAHRT: Journ. prakt. Chem. (2), 66, 561 (1902).² BIEHRINGER: Journ. prakt. Chem. (2), 54, 242 (1896).³ ULLMANN, NAEF: Ber. Dtsch. chem. Ges. 33, 915 (1900).⁴ D. R. P. 82268 (1895).⁵ WILLSTÄTTER, GOLDMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 3775 (1906).⁶ GÄTTERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 2876 (1895).⁷ CLAUSSNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 2862 (1905).⁸ WEITZ: Liebigs Ann. 418, 12 (1919).⁹ ULLMANN, GREYER: Ztschr. Farb. 2, 89 (1903).¹⁰ BOESSNECK: Ber. Dtsch. chem. Ges. 19, 367 (1886).

Zweiter Abschnitt:

Oxyamine.

I. Alicyclische Oxyamine.

Methyl-[\gamma-(1-oxycyclohexyl)propyl]anilin: Methyl-(\gamma-brompropyl)anilin, Mg, Ä, Cyclohexanon (1).

4-Dimethylamino-cyclohexylphenylcarbinol: 4-Dimethylaminobenzaldehyd, CyclohexylMgBr, Ä (14).

II. Aromatische Oxyamine.

Methode von GRIGNARD.

Aus SCHIFFSchen Basen:

\alpha-Anilino-o-aethylanisol: Anisalanilin, CH_3MgJ , Ä.¹

o-Oxy-m-methyl-\alpha-anilinoaethylbenzol: $3\text{CH}_3\text{C}_2(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3\text{CH:NHC}_6\text{H}_5$, CH_3MgJ , Ä.²

[\alpha-(6-Oxy-3-methylphenyl)aethyl]anilin: (6-Oxy-3-methylbenzal)anilin, CH_3MgJ , Ä (10).

Aus Aldehyden oder Ketonen:

Methyl-(4-dimethylaminophenyl)carbinol: 4-Dimethylaminobenzaldehyd, CH_3MgJ , Ä (3).

4-Dimethylamino-1'-oxy-1-propylbenzol: 4-Dimethylaminobenzaldehyd, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (9).

4-Dimethylamino-1-oxy-1-butylbenzol: 4-Dimethylaminobenzaldehyd, Propyl-MgBr, Ä (11).

4-Dimethylamino-1'-oxy-1-isobutylbenzol: analog (11).

4-Dimethylamino-1'-oxy-1-isoamylbenzol: analog (11).

4-Dimethylaminoisoamylphenylcarbinol: analog (11).

4-Dimethylamino-\alpha-oxyditan: 4-Dimethylaminobenzaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (19).

4-Dimethylamino-\alpha-oxy-\alpha,\beta-diphenyläthan: 4-Dimethylaminobenzaldehyd, BenzylMgCl, Ä (20).

4-Dimethylaminophenylstyrylcarbinol: 4-Dimethylaminozimtaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (24).

2-Amino-\alpha-oxy-\alpha,\alpha-diphenyläthan: 2-Aminobenzophenon, CH_3MgJ , Ä (21).²

2-Dimethylamino-1-oxy-1.1.3-triphenylpropan: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]:\text{CHC}_6\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. Analog *2-Dimethylamino-1-oxy-1.1.3-triphenylbutan*, *2-Dimethylamino-1-oxy-1.1.3.3-tetraphenylpropan* (51).

Aus Hydramiden:

\alpha-(4-Methoxyphenyl)propylamin: Anishydramid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä (7).

\alpha-Amino-4-methoxyditan: Anishydramid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (18).

¹ ANSELMINO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3465 (1907).

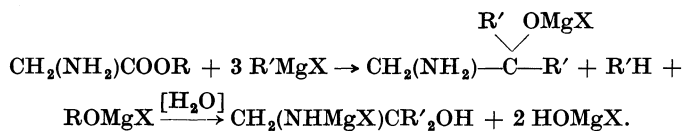
² Aus 4-Aminobenzophenon, CH_3MgJ , Ä *p*-Aminodiphenylmethylcarbinol. PORTER, HIRST: Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 1264 (1919). Aus Dimethylaminobenzophenon, BenzylMgCl, Ä *Dimethylaminodiphenylbenzylcarbinol*. BUSIGNIES: Compt. rend. Acad. Sciences **149**, 348 (1909).

Aus Aminosäureestern:¹

Methode von BRAUN, KRUBER.

- 4-Diaethylamino-2-methylbenzylalkohol: Diaethyl-m-toluidin, Formalin, HCl (4).
 4-Dimethylamino-1'-oxy-1.3-dimethylbenzol: Dimethyl-o-toluidin, Formalin, HCl (5).
 6-Dimethylamino-1'-oxy-1.3-dimethylbenzol: Dimethyl-p-toluidin, Formalin, HCl (5).
 5-Brom-2-dimethylamino-1'-oxy-1.4-dimethylbenzol: 6-Brom-3-dimethylamino-toluol, Formalin, HCl (6).
 4-Dimethylamino-1'-oxy-1.2.3-trimethylbenzol: Dimethylamino-o-xylol, Formalin, HCl (8).
 4-Dimethylamino-2'-oxy-1.2.4-trimethylbenzol: analog (8).
 6-Dimethylamino-5-oxymethylhydrinden: 5-Dimethylaminohydrinden, Formalin, HCl (12).
 4-Dimethylamino-1-oxymethyltetralin: Dimethyl-(ar.-tetrahydro- α -naphthylamin)formalin, HCl (13).

Aminosäureester, benzoyleerte Aminosäuren, Sulfamidderivate und Verbindungen mit Peptidcharakter reagieren nach dem Schema:



Die Aminogruppe verbraucht für sich ein Mol RMgX.

Man arbeitet analog folgendem Beispiel:^{2, 3}

2-Amino-1.1-diphenyläthanol $\text{H}_2\text{NCH}_2 \cdot \text{COH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$: 9 g Mg, 70 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, 250 ccm Ä kühlen + 6 g Glykokollester-HCl⁴ $\frac{1}{4}$ St. stehen, $\frac{1}{2}$ St. Wb. A: 68 g.

Auf analoge Weise werden erhalten:

- 2-Amino-1.1-diphenyldibenzyläthanol-1: aus BenzylMgCl, Ä, Glykokollester.³
 2-Diaethylamino-1.1-diphenyläthanol: $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, Diaethylaminoessigester.²
 2-Amino-1.1-diphenylpropanol-1: $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, Alaninester^{2, 5} (20 a).
 2-Phenyl-2-amino-1.1-dimethyläthanol: CH_3MgJ , Ä, 2-Phenylglykokoll.⁶
 2-Phenyl-2-amino-1.1-diaethyläthanol-1: $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, 2-Phenylglykokoll. A: 65%.⁷
 2-Phenyl-2-amino-1.1-dipropyläthanol-1: PropylMgBr, Ä, 2-Phenylglykokoll.⁸
 2-Phenyl-2-amino-1.1-diphenyläthanol: $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä, 2-Phenylglykokoll. A: 72%.⁸
 2-Phenyl-2-amino-1.1-dibenzyläthanol-1: BenzylMgBr, Ä, 2-Phenylglykokoll. A: 61%.⁹

¹ Siehe Note 2 auf S. 1378.

² PAAL, WEIDENKAFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 1686 (1905); **39**, 810 (1906).

³ KANAO, SHINOZUKA: Journ. pharmac. Soc. Japan **50**, 148 (1930).

⁴ Besser im allgemeinen mit den freien Aminosäureestern.

⁵ MCKENZIE, ROGER, WILLS: Journ. chem. Soc. London **1926**, 779.

⁶ MCKENZIE, LESSLIE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 288 (1929).

⁷ THOMAS, BETTZICHE: Ztschr. physikal. Chem. **140**, 279 (1924).

⁸ THOMAS, BETTZICHE: Ztschr. physiol. Chem. **140**, 244 (1924).

⁹ MCKENZIE, MILLS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 284 (1929).

- 2-Benzyl-2-amino-1.1-diaethylaethanol-1: C_2H_5MgBr , Ä, Phenylalaninester-HCl. A: 69%^{1, 2}
- 2-Benzoylamino-1.1-diphenylaethanol-1: C_6H_5MgBr , Ä, Hippursäureester. A: 81%¹
- 2-Phenyl-2-benzoylamino-1.1-diaethylaethanol-1: C_2H_5MgBr , Ä, Benzoylphenylglykokollester. A: 82%³
- 2-Benzoylamino-1.1-diaethylpropanol-1: C_2H_5MgBr , Ä, Benzoylalaninester. A: 63%³
- 2-Benzoylamino-1.1-dibenzylpropanol-1: $BenzylMgBr$, Ä, Benzoylalaninester.⁴
- 2-Benzoylamino-2-phenyl-1.1-dimethylaethanol-1: CH_3MgJ , Ä, Benzoylphenylglykokoll.⁴
- 2-Glycylamino-1.1-diphenylaethanol-1: C_6H_5MgBr , Ä, Glycylglycinester-HCl. A: 66%³
- 2-Glycylamino-2-methyl-1.1-diphenylaethanol-1: C_6H_5MgBr , Ä, Glycylalaninester.^{4, 5}
- 2-Benzoylglycylamino-2-methyl-1.1-diphenylaethanol-1: C_6H_5MgBr , Ä, Benzoylglycylalaninester.⁴
- 2-Benzoylglycylamino-2-phenyl-1.1-diphenylaethanol-1: C_6H_5MgBr , Ä, Benzoylglycylphenylglykokollester.⁴
- 3-Aethyl-6-methyl-4-aminoheptanol-3: C_2H_5MgBr , Ä, Leucin.⁶
- 2-Isobutyl-2-amino-1.1-diphenylaethanol-1: C_6H_5MgBr , Ä, Leucin.⁷
- 1.1-Di-p-tolyl-4-methyl-2-aminopentanol-1: p-TolylMgBr, Ä, Leucin.⁶
- 2-Isobutyl-2-amino-1.1-dibenzylaethanol-1: $BenzylMgBr$, Ä, Leucin.⁷
- 2-Benzoylamino-2-isobutyl-1.1-diphenylaethanol-1: C_6H_5MgBr , Ä, Benzoylleucin.⁴
- 3-Oxy-3-phenyl-2-amino-1.1-diphenylpropanol-1: C_6H_5MgBr , Ä, Phenylserinester-HCl.^{5, 8}
- 2-Benzolsulfamino-1.1-diphenylaethanol-1: C_6H_5MgBr , Ä, Benzolsulfoglykokollester.⁴
- 2-Toluolsulfamino-1.1-diphenylaethanol-1: C_6H_5MgBr , Ä, Toluolsulfoglykokollester.⁴
- 2-Toluolsulfamino-1.1-dibenzylpropanol-1: $BenzylMgBr$, Ä, Toluolsulfoalaninester.⁴
- 2-Naphthalinsulfamino-1.1-dibenzylaethanol-1: C_6H_5MgBr , Ä, Naphthalinsulfoglykokollester.⁴
- 1.2-Methyl-5-methyl-4-benzoylamino-5-oxyhexan: CH_3MgJ , Benzoylleucinester (32 a).

Benzidinumlagerung.

- 4.4'-Diamino-2-methoxydiphenyl: 3-Methoxyazobenzol, $SnCl_2$ (15).
- 6.4'-Diamino-3-oxydiphenyl: 4-Acetoxyazobenzol, $SnCl_2$, HCl (16).
- 4.4'-Diamino-5-aethoxy-2.3'-dimethyldiphenyl: 6'-Aethoxy-2.3'-dimethylazobenzol, $SnCl_2$, HCl (22).
- 4.4'-Diamino-3-aethoxy-1-phenylnaphthalin: 1-Benzolazonaphthol-2-aethyläther, $SnCl_2$, HCl (25).

¹ Siehe Note 8 auf S. 1379.² Analog das *Diphenyl-* und *Dibenzyl*derivat.³ THOMAS, BETTZIECHE: Ztschr. physiol. Chem. 140, 279 (1924).⁴ BETTZIECHE, MENGER, WOLF: Ztschr. physiol. Chem. 160, 270 (1926).⁵ Analog das *Dibenzyl*derivat.⁶ KANAO, YAGUCHI: Journ. pharmac. Soc. Japan 48, 46 (1928).⁷ BETTZIECHE, EHRLICH: Ztschr. physiol. Chem. 160, 1 (1926).⁸ BETTZIECHE, MENGER: Ztschr. physiol. Chem. 172, 64 (1927).

4.4'-Diamino-4-aethoxy-1.2-diphenylbenzol: 3-Benzolazo-4-aethoxydiphenyl, SnCl_2 , HCl (27).

Weitere Synthesen.

Trichlormethyl-(4-dimethylaminophenyl)carbinol: Chloral, Dimethylanilin, Phenol oder Chloralhydrat, Dimethylanilin, ZnCl_2 (3).

4'-Amino-4-oxydiphenyl: Phenylhydroxylamin, Phenol, H_2SO_4 (17).¹

2.4-Dinitro-4'-acetamino- α -phenyl- β -(methoxyphenyl)aethylen: 4-Acetamino-3-methoxybenzaldehyd, 2.4-Dinitrotoluol, Piperidin (23).

α -Amino-2-oxy-1-benzyl-naphthalin: Benzaldehyd, β -Naphthol, NH_3 (26).

4-Dimethylamino-2-oxy-1-benzyl-naphthalin: 4.4'-Bis-dimethylaminodibenzylsulfon, β -Naphthol (26).

Aminooxytritan.

4.4'-Tetramethyldiamino-2-oxytritan: Dimethylanilin mit Salicylaldehyd, ZnCl_2 oder Salicylsäureanilid, POCl_3 (28).

4.4'.4'-Hexamethyltriamino-2-oxytritan: 4.4'-Bis-dimethylaminobenzhydrol, 3-Dimethylaminophenol, HCl (28).

4.4'-Tetraethyl-diamino-3-oxytritan: Diaethylanilin, 3-Oxybenzaldehyd, H_2SO_4 (29).

4.4'-Tetramethyldiamino-4-oxytritan: Dimethylanilin, 4-Oxybenzaldehyd, ZnCl_2 . 4.4'-Bis-dimethylaminobenzhydrol, Phenol, HCl (30).

4-Amino-4'.4'-tetramethyldiamino-5-methoxy-2-methyltritan: 4.4'-Bis-dimethylaminobenzhydrol, 3-Amino-4-methoxy-1-methylbenzol, HCl (33).

4.4'-Tetramethyldiamino-6-oxy-3-methyltritan: Dimethylanilin, 6-Oxy-3-methylbenzaldehyd, ZnCl_2 (34).

4.4'-Tetramethyldiaminodiphenyl-2-oxynaphthyl-1-methan: 4.4'-Bis-dimethylaminobenzhydrol, β -Naphthol, HCl. Leukauramin, $\alpha(\beta)$ -Naphthol oder Resorcin, Essigsäure (40).

4.4'-Tetramethyldiaminodiphenyl-4-oxynaphthyl-1-methan: MICHLERS Hydrol, α -Naphthol, HCl (41).

Aminotriphenylcarbinole.

Methode von GRIGNARD.

2-Aminotriphenylcarbinol: Anthranilsäuremethylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (31).

2.2'-Tetramethyldiaminotriphenylcarbinol: 2-DimethylaminophenylMgJ, Ä, Benzoesäureester. 2.2'-Bis-dimethylaminobenzophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (31).

2.2'.2''-Hexamethyltriaminotriphenylcarbinol: 2.2'-Bis-dimethylaminobenzophenon, 3 Mol 2-DimethylaminophenylMgJ, Ä (31).

2-Phenyl-2-(α -naphthyl)aminoäthanol: Aminoacetophenon-HCl, α -Naphthyl-MgBr, Ä (31 a).

p-Dimethylaminotriphenylcarbinol: p-Dimethylaminobenzophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä.²

Weitere Synthesen.

4.4'-Diaminotriphenylcarbinol: HCl-Anilin, Benzotrichlorid, Nitrobenzol, Fe. 4-Aminobenzophenon, Anilin, H_2SO_4 (31).

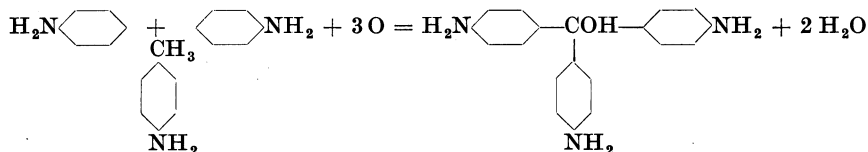
4.4'-Tetramethyldiaminotriphenylcarbinol: Dimethylanilin mit Benzotrichlorid, Benzoesäureanhydrid oder Benzoylchlorid, ZnCl_2 .³ 4-Dimethylaminobenzophenonchlorid, Dimethylanilin (31).

¹ Auch aus Phenyl-diazoniumchlorid, Phenol, ZnCl_2 : Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2175 (1926).

² PFEIFFER, HOYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 919 (1932).

³ Verdünnungsmittel Sand.

4.4'.4''-Triaminotriphenylcarbinol: Anilin, HCl-Anilin, Nitrobenzol, CHCl_3 , FeCl_2 . Anilin, methylschwefelsaures Na, Nitrobenzol oder Arsensäure: Anilin, p-Toluidin und Arsensäure oder Jod:



Methylanilin- ω -sulfosaures Na, NaOH, $3 \text{H}_2\text{O}_2$ (31).

4.4'.4''-Hexaethyltriaminotriphenylcarbinol: Diaethylanilin, CCl_4 , AlCl_3 oder mit COCl_2 , AlCl_3 oder mit ZnCl_2 . Oder mit Bis-diaethylaminobenzophenon, POCl_3 oder CuSO_4 (31).

4.4'.4''-Triamino- α -oxy-3-methyltritan, *Rosanilin*: Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin, HCl mit Nitrobenzol, FeCl_2 oder *vanadinsäurem Ammonium*. Anilin, o-Toluidin, saures 4-aminotartronsaures K, FeCl_2 , HCl (35).

4.4'.4''-Hexamethyltriamino-3.3'-dimethyltriphenylcarbinol: 4.4'-Bis-dimethylamino-3.3'-dimethylbenzophenon, Dimethylanilin, POCl_3 (36).

4.4'.4''-Hexamethyltriamino-2.2'.2''-trimethyltriphenylcarbinol: Dimethyl-m-toluidin, COCl_2 , Toluol, AlCl_3 . Dimethyl-m-toluidin, CCl_4 , AlCl_3 (37).

4.4'.4''-Triamino-3.3'.3''-trimethyltriphenylcarbinol: o-Toluidin, HCl-o-Toluidin, CHCl_3 , Nitrotoluol, FeCl_2 . Methylendi-o-toluidin, o-Toluidin, HCl, Nitrotoluol, FeCl_2 , o-toluidinomethansulfosaures Na, H_2O_2 , NaOH (38).

4.4'.4''-Hexamethyltriaminodiphenyl- α -naphthylcarbinol: MICHLERS Keton, Dimethyl- α -naphthylamin, POCl_3 (42).

Weitere Verbindungen.

β -Amino- α -oxy- α . α . β -triphenylaethan: Benzylamin, Benzophenon, *Sonnenlicht*. HCl-Desylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (32).¹

4-Dimethylamino- α -oxy- α . α . β -triphenylaethan: 4-(Dimethylaminobenzophenon, BenzylMgCl, Ä (32).

4-Dimethylaminodiphenylstyrylcarbinol: ω -(4-Dimethylaminobenzal)acetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (39).²

β -Amino- α . β -diphenyl- α -naphthyl-1-ethylalkohol: HCl-Desylamin, α -NaphthylMgBr, Ä (43).

4'.4''-Bis-methylcyanamino-4-oxytetraphenylmethan: 4.4'-Bis-methylcyanaminotriphenylcarbinol, Phenol, H_2SO_4 (44).

4-Dimethylamino-2-benzyltriphenylcarbinol: 2-(Dimethylaminobenzyl)benzoesäuremethylester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä (45).

4.4'.4''-Hexamethyltriamino-2-benzyltriphenylcarbinol: 4'-Dimethylamino-2-(4-Dimethylaminobenzyl)benzophenon, Dimethylanilin, POCl_3 (45).

4.4'.4''-Hexamethyltriamino-2-(α -oxybenzyl)tritan: 1.2-Bis-(4-dimethylamino- α -oxybenzyl)benzol, Dimethylanilin, HCl (46).

4-Dimethylamino-4'.4''-bis-methylaminophenyl-bis-naphthyl-1-carbinol: 4-Dimethylaminophenyl-4-methylaminonaphthyl-1-keton, Methyl- α -naphthylamin, POCl_3 (47).

4-Dimethylamino-4'-dimethylamino-2-(α -oxybenzyl)tetraphenylmethan: 2-(4-Dimethylamino- α -oxybenzyl)triphenylcarbinol, Dimethylanilin, Eg (48).

¹ Analog entsteht mit CH_3MgJ , Ä *1.2-Diphenyl-2-amino-1-methylaethanol-1*. MCKENZIE, MILLS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1784 (1929).

² 1.2-Addition. Die 1.4-Addition bleibt aus, wenn in β -Stellung zum CO ein stark raumerfüllender Substituent steht.

Tris-4-aethylamino- α,α,α -trinaphthylcarbinol: Aethyl- α -naphthylamin, CCl_4 , AlCl_3 (49).

4-Dimethylamino-10-oxy-9.9.10-triphenyldihydroanthracen: 1.1.3-Triphenyl-3-(4-dimethylaminophenyl)phthalan, Bzl, H_2SO_4 (50).

4.4'-Tetramethyldiamino-10-oxy-9.9.10-triphenyldihydroanthracen: 10.10-Bis-(4-dimethylaminophenyl)anthron-9, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä. 1.1-Diphenyl-3.3-bis-(4-dimethylaminophenyl)phthalan, H_2SO_4 (50).

Beschreibung der Synthesen.

Aus:

1. *1-Propylcyclohexanol* $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Methyl[γ -(1-oxycyclohexyl)propyl]anilin: Methyl-(γ -brompropyl)anilin-Mg, Ä + Cyclohexanon, Ä.¹

2. *2-Oxy-1-aethylbenzol* $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$.
(2-Methoxybenzal)anilin, CH_3MgJ , Ä.²

3. *1'-Oxy-1-aethylbenzol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCH}_3$.

Methyl(4-dimethylaminophenyl)carbinol: 9 g Dimethylaminobenzaldehyd auf 18 g CH_3J , 3 g Mg, 75 ccm Ä tropfen. A: 75%.³

Trichlormethyl(4-dimethylaminophenyl)carbinol: 1. 14 g Chloral, 12 g Dimethylanilin, 9 g Phenol 24 Stn. 20° rühren. A: fast quant.⁴

2. 200 g Chloralhydrat, 300 g Dimethylanilin + in mehreren Stunden 100 g ZnCl_2 , mehrere Wochen stehen. A: 82,5%.⁵

4. *1'-Oxy-1.2-dimethylbenzol* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$.

4-Diaethylamino-2-methylbenzylalkohol: Diaethyl-m-toluidin, üb. Formalin, HCl. A: sehr gut.⁶

5. *1'-Oxy-1.3-dimethylbenzol* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$.

4-Dimethylaminoderivat: Dimethyl-o-toluidin, 20facher Üb. an Formalin, HCl 100 Stn. Wb. A: mäßig.

6-Dimethylaminoderivat: 10 g Dimethyl-p-toluidin, 50 g 40proz. Formalin, 10 g konz. HCl, etwas Wasser 24 Stn. Wb. A: 50%.⁷

6. *1'-Oxy-1.4-dimethylbenzol* $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$.

5-Brom-2-dimethylaminoderivat: 6-Brom-3-dimethylaminotoluol, Formalin, HCl, 20 Stn. Wb.⁸

7. *4-Oxy-1-propylbenzol* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$.

α -(4-Methoxyphenyl)propylamin: 10 g Anisylhydrat, 2 Mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$, Ä. A: 7 g.⁸

8. *1'-Oxy-1.2.3-trimethylbenzol* $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

4-Dimethylaminoderivat: 10 g Dimethylamino-o-xylol, 20 g 40proz. Formalin, 10 g konz. HCl 100 Stn. Wb. A: 40%.⁹

Analog das Derivat des *2'-Oxy-1.2.4-trimethylbenzols*. A: 20%.⁹

¹ BRAUN, KIRSCHBAUM: Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 1729 (1919).

² ANSELMINO: Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 3474 (1907).

³ SACHS, SACHS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 512 (1905).

⁴ D. R. P. 61551 (1892).

⁵ KNOEFLER, BOESSNECK: Ber. Dtsch. chem. Ges. 20, 3193 (1887).

⁶ BRAUN, KRUBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 3462 (1913).

⁷ BRAUN, KRUBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 2980 (1913).

⁸ BUSCH, LEEFHELM: Journ. prakt. Chem. (2), 77, 18 (1908).

⁹ BRAUN, ARKUSZEWSKI, KÖHLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 51, 290 (1918).

9. *1'-Oxy-1-propylbenzol* $C_6H_5CHOHCH_2CH_3$.

4-Dimethylaminoderivat: 9 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd auf 15 g C_2H_5Br , 3 g Mg, 75 ccm Ä tropfen. Stehen. A: 74%.¹

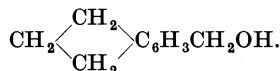
10. *4-Oxy-1-methyl-3-äthylbenzol* $(CH_3)(C_2H_5)C_6H_3OH$.

[α -*(6-Oxy-3-methylphenyl)äthyl*]anilin: (6-Oxy-3-methylbenzal)anilin, warmes Bzl auf 2 Mol CH_3MgJ , Ä.²

11. *1'-Oxy-1-butylbenzol* $C_6H_5CHOHCH_2CH_2CH_3$.

4-Dimethylaminoderivat: 19,68 g Propylbromid, 3,84 g Mg, 50 ccm Ä + 11,9 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd zutr.³

Analog das Derivat des *1'-Oxy-1-isobutylbenzols*, A: 86%; des *1'-Oxy-1-isoamylbenzols*, A: 90%;³ und des *Isoamylphenylcarbinols*, A: 86%.³

12. *5-Oxymethylhydrinden*

6-Dimethylaminoderivat: 10 g 5-Dimethylaminohydrinden, 20 g 40proz. Formalin, 10 g konz. HCl 100 Stn. Wb. A: 38%.⁴

13. *1-Oxymethyl-5.6.7.8-tetralin* $C_{10}H_{11}CH_2OH$.

4-Dimethylaminoderivat: 10 g Dimethyl-(ar.-tetrahydro- α -naphthylamin), 20 g 40proz. Formalin, 10 g konz. HCl, 100 Stn. Wb. A: 60%.⁴

14. *Cyclohexylphenylcarbinol* $C_6H_{11}CHOHC_6H_5$.

4-Dimethylaminoderivat: 5 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd, Ä auf 9,5 g Cyclohexylbromid, 2 g Mg, Ä. A: 1,8 g.⁵

15. *2-Oxydiphenyl* $C_6H_5C_6H_4OH$.

4.4'-Diaminomethyläther: 3-Methoxyazobenzol, A, $SnCl_2$. A: sehr gut.⁶

4'-Aminoderivat: 73 g Phenylhydroxylamin, 318 g Phenol, 135 g H_2SO_4 , 1200 ccm Wasser lange stehen. A: gering.⁷

16. *3-Oxydiphenyl* $C_6H_5C_6H_4OH$.

6.4'-Diaminoderivat: 10 g 4-Acetoxyazobenzol allm. auf 60 ccm (40 g $SnCl_2$, 100 ccm 38proz. HCl) unter 40°. 1 T stehen. A: 45%.⁸

17. *4-Oxydiphenyl* $C_6H_5C_6H_4OH$.

4'-Aminoderivat: 1. 6 g Phenylhydroxylamin, 26 g Phenol, 30 ccm H_2SO_4 , 90 ccm Wasser 5 Min. kochen. A: 1,22 g.⁸

2. 54 g Azobenzol, 95 g Phenol 26—27° + 30 g $ZnCl_2$ rühren, HCl einl. 3 Stn. 35—40° + 30 g $ZnCl_2$ 3 Stn. 35—40° rühren.⁹

18. *4-Oxydiphenylmethan* $C_6H_5CH_2C_6H_4OH$.

α -*Aminomethyläther*: Anishydramid, C_6H_5MgBr , Ä. A: 7 g.¹⁰

¹ SACHS, SACHS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 514 (1905).

² ANSELMINO: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3472 (1907).

³ SACHS, WEIGERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4362 (1907).

⁴ BRAUN, ARKUSZEWSKI, KÖHLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **51**, 287, 295 (1918).

⁵ SCHMIDLIN, ESCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 449 (1908).

⁶ JACOBSON, HÖNIGSBERGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 4077 (1903).

⁷ BAMBERGER: Liebigs Ann. **390**, 153, 161 (1912).

⁸ JACOBSON, TIGGES: Liebigs Ann. **303**, 344 (1898).

⁹ PUMMERER, DALLY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 217 (1926).

¹⁰ BUSCH, LEEFHELM: Journ. prakt. Chem. (2), **77**, 19 (1908).

19. α -Oxydiphenylmethan $(C_6H_5)_2CHOH$.

4-Dimethylaminoderivat: 1. 10,6 g Benzaldehyd, 12,1 g Dimethylanilin, 200 g H_2SO_4 50 Stn. Wb.¹

2. 4 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd, Ä auf 6 g C_6H_5Br , 0,9 g Mg, Ä tropfen, kühlen.²

2'-Chlor-4-aminoderivat: 2-Chlorbenzaldehyd, Anilin, HCl-Anilin, A stehen.³

20. α -Oxy- α . β -diphenylaethan $C_6H_5CH_2CHOHC_6H_5$.

4-Dimethylaminoderivat: 18 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd auf 40 g Benzylchlorid, 7,6 g Mg, 75 ccm Ä. A: 86%.⁴

20 a. α . α -Diphenylpropylalkohol

β -Aminoderivat: 8 g Alaninester-HCl, 98 g C_6H_5MgBr , Ä 3 Stn. Wb. A: 4 g.⁵

21. α -Oxy- α . α -diphenylaethan $(C_6H_5)_2C(CH_3)OH$.

2-Aminoderivat: 20 g 2-Aminobenzophenon, 250 g Ä allm. auf 60 g CH_3J , 11 g Mg, 60 g Ä. A: quant.⁶

22. 5-Oxy-2.3'-dimethyldiphenyl $CH_3C_6H_4C_6H_3(CH_3)OH$.

4.4'-Diaminoäthyläther: 6'-Aethoxy-2.3'-dimethylazobenzol, $SnCl_2$, HCl kochen. A: 90%.⁷

23. α -Phenyl- β -(3-oxyphenyl)äthylen $C_6H_5CH:CHC_6H_4OH$.

2.4-Dinitro-4'-acetaminomethyläther: 4-Acetamino-3-methoxybenzaldehyd, 2.4-Dinitrotoluol, Piperidin 160—180°. ⁸

24. Phenylstyrylcarbinol $C_6H_5CH:CHCHOHC_6H_5$.

4-Dimethylaminoderivat: 8,8 g 4-Dimethylaminozimtaldehyd, 15,5 g C_6H_5Br , 2,4 g Mg, Jod, Ä.⁹

25. 3-Oxy-1-phenylnaphthalin $C_6H_5C_{10}H_6OH$.

4.4'-Diaminoäthyläther: 1-Benzolazonaphthol-2-äthyläther, A, HCl, $SnCl_2$.¹⁰

26. 2-Oxy-1-benzyl-naphthalin $C_6H_5CH_2C_{10}H_6OH$.

α -Aminoderivat: 144 g β -Naphthol, 200 ccm 95proz. A + 212 g Benzaldehyd + 200 ccm 95proz. A bei 20° mit NH_3 ges. 2 Stn. verschlossen stehen, 60 Stn. offen stehen. A: 91%.¹¹

4-Dimethylaminoderivat: 15 g 4.4'-Bis-dimethylaminodibenzylsulfon, 13,5 g β -Naphthol in 100 ccm Cumol 4¹/₂ Stn. kochen, stehen. A: 8 g.¹²

27. 4-Oxy-1.2-diphenylbenzol $(C_6H_5)_2C_6H_3OH$.

4.4'-Diaminoäthyläther: 3-Benzolazo-4-äthoxydiphenyl + 1 T. Sn, 2 T. HCl.¹³

¹ ALBRECHT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 3293 (1888).

² SACHS, STEINERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1742 (1904).

³ D. R. P. 119461 (1901).

⁴ SACHS, SACHS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 515 (1905).

⁵ MCKENZIE, ROGER, WILLS: Journ. chem. Soc. London **1926**, 779.

⁶ STOERMER, FINCKE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 3119 (1909).

⁷ NOELTING, WERNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 3264 (1890).

⁸ KHOTINSKY, JACOPSON-JACOPMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 3101 (1909).

⁹ Siehe Note 3 auf S. 1384. ¹⁰ WEINBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 3178 (1887).

¹¹ Org.-Synth. I, 372 (1932).

¹² BINZ, LIMPACH, JANSSEN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 1077 (1915).

¹³ D. R. P. 58295 (1891).

28. 2-Oxytritan $(C_6H_5)_2CHC_6H_4OH$.

4'.4''-Tetramethyldiaminoderivat: 1. 10 g Salicylaldehyd, 25 g Dimethylanilin, 20 g $ZnCl_2$ 8 Stn. Wb. A: fast quant.¹

2. 15 g Salicylsäureanilid, 40 g Dimethylanilin + allm. 15 g $POCl_3$ 6 Stn. Wb; red. A: 89,6%.²

4.4'.4''-Hexamethyltriaminoderivat: 12 g 4.4'-Bis-dimethylaminobenzhydrol, 6,1 g 3-Dimethylaminophenol, 3,7 ccm konz. HCl, etwas A 7 Stn. Wb.³

29. 3-Oxytritan $(C_6H_5)_2CHC_6H_4OH$.

4'.4''-Tetraethylldiaminoderivat: 9 g 3-Oxybenzaldehyd, 20 g Diaethylanilin, 8 g H_2SO_4 3mal 24 Stn. 130°. ⁴

30. 4-Oxytritan $(C_6H_5)_2CHC_6H_4OH$.

4.4'-Tetramethyldiaminoderivat: 1. 10 g 4-Oxybenzaldehyd, 25 g Dimethylanilin, 20 g $ZnCl_2$ 8 Stn. Wb. rühren.¹

2. 15 g 4.4'-Bis-dimethylaminobenzhydrol, Phenol, 150 g konz. HCl Wb.⁵

31. Triphenylcarbinol $(C_6H_5)_3COH$.

2-Aminoderivat: 65 g Anthranilsäuremethylester, 1 Vol. Ä 0° auf 244 g C_6H_5Br , 31 g Mg, 292 g Ä. 1 St. Wb. A: 59 g.⁶

2.2'-Tetramethyldiaminoderivat: 1. 10 g 2-Dimethylaminophenyljodid, 4 g akt. Mg, 40 g Ä, 40 g Bzl + allm. 10 g Benzoesäureester, 20 g Bzl. A: 10 g.⁷

2. 2.2'-Bis-dimethylaminobenzophenon, C_6H_5MgBr , Ä.⁷

4.4'-Diaminoderivat: 1. 40 g HCl-Anilin, 40 g Benzotrchlorid, 45 g Nitrobenzol, 5 g Eisenfeile 4 Stn. 180°. ⁸

2. 4-Aminobenzophenon, PCl_5 kurz kochen, + Anilin, H_2SO_4 schwach erw.⁸

4.4'-Tetramethyldiaminoderivat: 1. 2 Mol Dimethylanilin, Sand, $\frac{1}{2}$ T. $ZnCl_2$ Wb. + allm. Benzotrchlorid, mehrere Stunden rühren.⁹ Oder mit Benzoesäureanhydrid.¹⁰ Oder mit Benzoylchlorid.¹¹

2. 10 g 4-Dimethylaminobenzophenon, 10 g PCl_3 60—70°, + Dimethylanilin Wb.¹²

2.2'.2''-Hexamethyltriaminoderivat: 3 Mol 2-DimethylaminophenylMgJ, Ä auf 2.2'-Bis-dimethylaminobenzophenon, Ä. A: gut.⁸

4.4'.4''-Triaminoderivat: 1. Anilin, HCl-Anilin, $CHCl_3$, Nitrobenzol, $FeCl_2$ Rohr 120—200°. ¹³

2. Anilin, methylschwefelsaures Na, Nitrobenzol oder Arsensäure 110—220°. ¹⁴

3. 10 g Anilin, p-Toluidin + Arsensäure oder + 10 g Jod 180°. A: fast quant.¹⁵

4. Methylanilin- ω -sulfosaures Na, 5 T. 3proz. H_2O_2 mehrere Stunden 20—30° + 20 T. NaOH, 250 T. Wasser + 12 T. NaOH 40° Bé mehrere Stunden Wb.¹⁶

¹ FISCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 2522 (1881).

² NOELTING: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 2589 (1897).

³ NOELTING, GERLINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2053 (1906).

⁴ D. R. P. 46384 (1889).

⁵ VOTOČEK, KÖHLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 1760 (1913).

⁶ BAEYER, VILLIGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 3192 (1904).

⁷ BAEYER: Liebigs Ann. **354**, 198 (1907).

⁸ DOEBNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**, 234 (1882).

⁹ DOEBNER: Liebigs Ann. **217**, 250 (1883).

¹⁰ FISCHER: Liebigs Ann. **206**, 137 (1880).

¹¹ E. FISCHER, FISCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 797 (1879).

¹² D. R. P. 27789 (1883).

¹³ D. R. P. 67128 (1893), 68464 (1893).

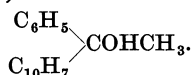
¹⁴ D. R. P. 66125 (1892).

¹⁵ OSTROGOVICH, SILBERMANN: Bulet. Soc. Stiintje Bucuresti **16**, 125 (1907).

¹⁶ D. R. P. 300467 (1917), 301949 (1919).

- 4.4'.4''-Hexaethyltriaminoderivat: 1. 180 g Diaethylanilin, 32 g CCl₄, 25 g AlCl₃ 4 Stn. 70—80°, 6 Stn. 100—110°.¹
 2. 100 g Diaethylanilin, 20 g COCl₂, 25 g AlCl₃ 6 Stn. 30° oder + 30 g ZnCl₂ 6 Stn. 50°. ²
 3. 30 g Diaethylanilin, 10 g Bis-diaethylaminobenzophenon, 8 g POCl₃, 20 ccm Bzl, 12 Stn. Wb.³
 4. 4.4'-Bis-diaethylaminodiphenylmethan, Diaethylanilin, CuSO₄.⁴

31a. 2-Phenyl-2-(α -naphthyl)ethanol



Aminoderivat: Aminoacetophenon-HCl, α -C₁₀H₇MgBr, Ä.⁵

32. α -Oxy- α . α . β -triphenylaethan C₆H₅CH₂COH(C₆H₅)₂.

β -Aminoderivat: 1. Benzylamin, Benzophenon belichten.⁶

2. 5 g Desylamin-HCl + 19 g C₆H₅Br, Mg, Ä. A: 3 g.⁷

4-Dimethylaminoderivat: BenzylMgCl, Ä auf 4-(Dimethylamino)benzophenon, Ä.⁸

32a. 1.2-Methyl-5-methyl-5-oxyhexan (CH₃)₂CHCH₂COH(CH₃)₂.

4-Benzoylaminoderivat: 9,1 g Mg, 53,9 g CH₃J, Ä + 35 g Benzoylleucinester.⁹

33. 5-Oxy-2-methyltritan (C₆H₅)₂CHC₆H₃(CH₃)OH.

4-Amino-4'.4''-tetramethylaminomethylaether: 10 g 4.4'-Bis-dimethylaminobenzhydrol, 5,3 g 3-Amino-4-methoxy-1-methylbenzol, 10,3 g 36proz. HCl 4 Stn. Wb.¹⁰

34. 6-Oxy-3-methyltritan (C₆H₅)₂CHC₆H₃(CH₃)OH.

4'.4''-Tetramethyldiaminoderivat: Dimethylanilin, 6-Oxy-3-methylbenzaldehyd, ZnCl₂.¹¹

35. α -Oxy-3-methyltritan (C₆H₅)₂C(C₆H₄CH₃)OH.

4.4'.4''-Triaminoderivat (Rosanilin): 1. Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin zur Hälfte in Chlorhydrate verwandeln, entwässern, + Nitrobenzol, etwas FeCl₂ oder vanadinsaurem Ammonium 180—190°. ¹²

2. 20 g Anilin, 20 g o-Toluidin, 13,4 g saures K-Salz d. 4-Aminotartronsäure, 30 g FeCl₂, 42 g 10vol.-proz. HCl 7 Stn. 110—130°. A: vorzüglich.¹³

36. 3.3'-Dimethyltriphenylcarbinol (CH₃C₆H₄)₂C(C₆H₅)OH.

4.4'.4''-Hexamethyltriaminoderivat: 10 g 4.4'-Bis-dimethylamino-3.3'-dimethylbenzophenon, 25 g Dimethylanilin, 10 g POCl₃ 5 Stn. Wb.¹⁴

37. 2.2'.2''-Trimethyltriphenylcarbinol (CH₃C₆H₄)₃COH.

4.4'.4''-Hexamethyltriaminoderivat: 1. Dimethyl-m-toluidin, COCl₂, Toluol, AlCl₃ Wb.¹⁵

¹ D. R. P. 66511 (1892). ² D. R. P. 26016 (1883), 29943 (1884).

³ NOELTING, SAAS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 958 (1913).

⁴ SCHMIDT, SCHULTZ: Tab. 518 (1914).

⁵ LUCE: Compt. rend. Acad. Sciences **180**, 145 (1925).

⁶ PATERNO: Gazz. chim. Ital. **44** I, 247 (1914).

⁷ MCKENZIE, BARROW: Journ. chem. Soc. London **103**, 1336 (1913).

⁸ BUSIGNIES: Compt. rend. Acad. Sciences **149**, 349 (1909).

⁹ KARRER, JÄGGI, TAKAHASHI: Helv. chim. Acta **8**, 362 (1925).

¹⁰ NOELTING, SCHWARTZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 3142 (1891).

¹¹ NOELTING, POLONOWSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 3132 (1891).

¹² SCHMID, BALDENSPERGER: Dinglers polytechn. Journ. **233**, 339 (1879). — LANGE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 1919 (1885). ¹³ D. R. P. 120465 (1901).

¹⁴ RASSOW, REUTER: Journ. prakt. Chem. (2), **85**, 511 (1912).

¹⁵ NOELTING: Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**, 562 (1891).

2. 13 g Dimethyl-m-toluidin, 8 g CCl_4 , 16 g AlCl_3 30°, + 7 g Dimethyl-m-toluidin 1 St. 150°.¹

38. 3.3'.3''-Trimethyltriphenylcarbinol $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{COH}$.

4.4'.4''-Triaminoderivat: 1. 600 g o-Toluidin, 20 g HCl-o-Toluidin, 30 g CHCl_3 , 90 g 2-Nitrotoluol, 20 g FeCl_2 Rohr 5 Stn. 150°.²

2. 226 g Methylendi-o-toluidin, 36 g o-Toluidin, 250 g HCl-o-Toluidin, 132 g Nitrotoluol, 25 g FeCl_2 5 Stn. 140—150°. A: fast quant.³

3. 100 g o-Toluidinomethansulfosaures Na in 500 g 3proz. H_2O_2 mehrere Stunden 20—30° rühren. 20 g Farbstoff in 250 ccm Wasser + 12 g NaOH 40° Bé mehrere Stunden Wb.⁴

39. Diphenylstyrylcarbinol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$.

4-Dimethylaminoderivat: ω -(4-Dimethylaminobenzal)acetophenon, Ä + 3facher Üb . $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä 1 St. Wb. A: 37%.⁵

40. Diphenyl-2-oxynaphthyl-1-methan $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHC}_{10}\text{H}_6\text{OH}$.

4.4'-Tetramethyldiaminoderivat: 1. 20 g 4.4'-Bis-dimethylaminobenzhydrol, 14,5 g β -Naphthol, 200 g konz. HCl 4 Stn. Wb.⁶

2. 10 g Leukauramin, 5,4 g $\alpha(\beta)$ -Naphthol (oder 4 g Resorcin), 20 g 90proz. Essigsäure $\frac{1}{4}$ St. Wb.⁷

41. Diphenyl-4-oxynaphthyl-1-methan $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHC}_{10}\text{H}_6\text{OH}$.

4.4'-Tetramethyldiaminoderivat: 13 g MICHLERS Hydrol, 13 g α -Naphthol, 13 g konz. HCl mehrere Stunden Wb.⁸

42. Diphenyl- α -naphthylcarbinol $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{C}_{10}\text{H}_7)\text{OH}$.

4.4'.4''-Hexamethyltriaminoderivat: 10 g MICHLERS Keton, 25 g Dimethyl- α -naphthylamin, 7,5 g POCl_3 10 Stn. Wb.⁹

43. α - β -Diphenyl- α -naphthyl-1-ethylalkohol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{C}_{10}\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OH}$.

β -Aminoderivat: 5 g Desylamin-HCl + 25 g α -Naphthylbromid, Mg, Ä . A: 3 g.¹⁰

44. 4-Oxytetraphenylmethan $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{OH}$.

4.4''-Bis-methylcyanaminoderivat: 4.4'-Bis-methylcyanaminotriphenylcarbinol, Eg- H_2SO_4 + üb . Phenol mehrere Tage stehen.¹¹

45. 2-Benzyltriphenylcarbinol $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{OH}$.

4-Dimethylaminoderivat: 2-(Dimethylaminobenzyl)benzoesäuremethylester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$, Ä .¹²

4.4'.4''-Hexamethyltriaminoderivat: 14 g 4'-Dimethylamino-2-(4-dimethylaminobenzyl)benzophenon, 25 g Dimethylanilin, 15 g POCl_3 1 St. Wb.¹³

46. 2-(α -Oxybenzyl)tritan $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CHOHC}_6\text{H}_5$.

4.4'.4''-Hexamethyltriaminoderivat: 1.2-Bis-(4-dimethylamino- α -oxybenzyl)benzol, Dimethylanilin, verd. HCl kurz Wb.¹⁴

¹ FIERZ, KOEHLIN: Helv. chim. Acta 1, 225 (1918). ² D. R. P. 66125 (1892).

³ EBERHARDT, WELTER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 27, 1814 (1894).

⁴ D. R. P. 301949 (1919).

⁵ MACLEAN, WIDDOWS: Journ. chem. Soc. London 105, 2174 (1914).

⁶ VOTOČEK, JELÍNEK: Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 409 (1907). ⁷ D. R. P. 81677 (1893).

⁸ NOELTING, SAAS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 963 (1913).

⁹ NOELTING, PHILIPP: Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 580 (1908).

¹⁰ MCKENZIE, BARROW: Journ. chem. Soc. London 103, 1335 (1913).

¹¹ BRAUN, RÖVER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 643 (1904).

¹² PÉRARD: Ann. Chim. (9), 8, 29 (1917).

¹³ GUYOT, FIGUET: Compt. rend. Acad. Sciences 146, 1044 (1908).

¹⁴ GUYOT, HALLER: Ann. Chim. (8), 19, 352 (1910).

47. *Phenyl-bis-naphthyl-1-carbinol* $C_6H_5COH(C_{10}H_7)_2$.
4-Dimethylamino-4'-4''-bis-methylaminoderivat: 4-Dimethylaminophenyl-4-methylaminonaphthyl-1-ke-ton, Methyl- α -naphthylamin, $POCl_3$ 5 Stn. Wb.¹
48. *2-(α -Oxybenzyl)tetraphenylmethan* $(C_6H_5)_3CC_6H_4CHOHC_6H_5$.
4-Dimethylamino-4'-dimethylaminoderivat: 2-(4-Dimethylamino- α -oxybenzyl)triphenylcarbinol, Dimethylanilin, Eg kochen.²
49. α,α,α -*Trinaphthylcarbinol* $(C_{10}H_7)_3COH$.
Tris-4-aethylaminoderivat: 45 g Aethyl- α -naphthylamin, 11 g CCl_4 , 10 g $AlCl_3$ 6 Stn. kochen.¹
50. *10-Oxy-9.9.10-triphenyldihydroanthracen* $(C_6H_5)_3C_{14}H_8OH$.
4-Dimethylaminoderivat: 1.1.3-Triphenyl-3-(4-dimethylaminophenyl)phthalan, Bzl kochen + 1 Vol. H_2SO_4 mehrere Minuten stehen.³
4.4'-Tetramethyldiaminoderivat: 1. 10.10-Bis-(4-dimethylaminophenyl)anthron-9 + C_6H_5MgBr , Ä.⁴
 2. 1.1-Diphenyl-3.3-bis-(4-dimethylaminophenyl)phthalan, H_2SO_4 erwärmen.⁵
51. *1-Oxy-1.1.3-triphenylpropan* $C(C_6H_5)_2OHCH_2CH_2C_6H_5$.
2-Dimethylaminoderivat: $C_6H_5CO[N(CH_3)_2]:CHC_6H_5$, C_6H_5MgBr , Ä.
 Analog *2-Dimethyl-1-oxy-1.1.3-triphenylbutan*, *2-Dimethylamino-1-oxy-1.1.3.3-tetraphenylpropan*.⁶

III. Dioxyamine.

Dioxydiphenylderivate.

- 4.4'-Diamino-2.2'-dioxydiphenyl*: 3.3'-Dioxyazobenzol, Wasser, Zn (5).
i-Diphenetid: m-m'-Diaethoxyhydrazobenzol, HCl (5).
4.4'-Diamino-3.3'-dimethoxydiphenyl: 2.2'-Dimethoxyhydrazobenzol, HCl (6).

Dioxyditanderivate.

- 2'-Amino-2.4-dioxyditan*: 2-Aminobenzylalkohol, Resorcin, H_2SO_4 (7).
4.4'-Bis-dimethylamino-2.2'-dioxyditan: 3-Dimethylaminophenolat, Formalin (8).⁷
4.4'-Diamino-3.3'-dimethoxyditan: Methylendi-o-anisidin, o-Anisidin, HCl (9).
 α -*Amino-4.4'-dimethoxyditan*: HCl-Dichlormethylformamidin, Anisol, $AlCl_3$ (10).
4.4'-Diamino-6.6'-dioxydimethylditan: 2-Amino-4-oxy-1-methylbenzol, Formalin, HCl (14).
4-Methylamino-2.3-dioxy-1-benzyl-naphthalin: HCl-Anhydro-4-methylamino-benzylalkohol, 2.3-Dioxynaphthalin, H_2SO_4 (16).
4-Methylamino-2.7-dioxy-1-benzyl-naphthalin: analog (16).
 α -*Amino-2-oxy-1-(2-oxybenzyl)naphthalin*: β -Naphthol, Salicylaldehyd, NH_3 (17).
 α,α -*Bis-(4-oxyphenyl)- β -aminoathan*: Aminoacetal, Phenol, HCl (24a).
 α,α -*Bis-(2-oxy-1-naphthyl)- β -aminoathan*: Aminoacetal, β -Naphthol, HCl (24b).

¹ NOELTING: Ber. Dtsch. chem. Ges. 27, 1913 (1904).

² PÉRARD: Ann. Chim. (9), 7, 380 (1917).

³ GUYOT, CATEL: Bull. Soc. chim. France (3), 35, 566 (1906).

⁴ PÉRARD: Ann. Chim. (9), 8, 24 (1917).

⁵ PÉRARD: Ann. Chim. (9), 7, 392 (1917).

⁶ STEVENS, HEMS: Journ. chem. Soc. London 1937, 856.

⁷ Mit 1 Mol. Säure oder Lauge.

Dioxytritanderivate.

4.4'-Tetramethyldiamino-2.4-dioxytritan: Resorcyaldehyd, Dimethylanilin, HCl. *4.4'-Bis-dimethylaminobenzhydrol*, Resorcin mit HCl oder H_2SO_4 . Leukauramin, Resorcin, Essigsäure (19).

4.4''-Tetramethyldiamino-2.3-dimethoxytritan: 2.3-Dimethoxybenzaldehyd, Dimethylanilin, $ZnCl_2$ (18).

4'-Dimethylamino-2.5-dimethoxytritan: Dimethylanilin, α,α -Dichlor-2.5-dimethoxyditan (20).

4.4'.4''-Hexamethyltriamino-2.2'-dioxytritan: Dimethylaminobenzaldehyd, 3-Dimethylaminophenol, HCl (21).

4'.4''-Tetramethyldiamino-3.4-dioxytritan: Dimethylanilin, Protocatechualdehyd, $ZnCl_2$ (22).

4.4'-Diamino-4''-nitro-3.3'-dimethoxytritan: 4-Nitrobenzaldehyd, o-Anisidinsulfat, $ZnCl_2$ (23).

4-Dimethylaminophenyl-bis-(2-oxynaphthyl-1-)methan: 4-Dimethylaminobenzaldehyd, β -Naphthol, HCl (30).

Weitere Verbindungen.

α -Anilino-2.4-dioxy-1-methylbenzol: Methylendianilin, Resorcin (1).

4-p-Toluidino-2-oxylbenzylalkohol: 3'-Oxy-4-methyldiphenylamin, Formalin, HCl (2).

4-(4-Dimethylaminoanilino-2-oxylbenzylalkohol: 3-Oxy-4'-dimethylaminodiphenylamin, Formalin, HCl (2).

Pol. Anhydro-4-amino-3-methoxybenzylalkohol: o-Anisidin, Formalin,¹ HCl (3).

1-Dimethylamino-2.7-dioxy-1-methylnaphthalin: 2.7-Dioxynaphthalin, Formalin, Dimethylamin (4).

4.4'-Diamino-2-oxylbenzhydrol: m-Dimethylaminophenol, Benzaldehyd, NaOH (10a).

2'-Amino-4-methoxy- α -methylbenzhydrol: 2'-Amino-4-oxylbenzophenon, CH_3MgJ , Ä (11).

4.4'-Tetramethyldiamino- α,α -bis-(2-oxylphenyl)athan: 3-Dimethylaminophenol, Acetaldehyd, HCl oder $ZnCl_2$ (12).

4.4'-Diamino-5.5'-dimethoxy-2.2'-dimethyldiphenyl: 6.6'-Dimethoxy-3.3'-dimethylazobenzol, $SnCl_2$ (13).

2.2'-Diamino- β,γ -dioxy- β,γ -diphenylbutan: Aminoacetophenon, Na-Amalgam (15).

4.4'-Bis-amino-4.6-dioxy-1.3-dibenzylbenzol: 4-Aminobenzylalkohol, Resorcin, H_2SO_4 (24).

1.8-Bis- α -oxylbenzylamino-2.7-dioxy-1.8-dibenzyl-naphthalin: 2.7-Dioxynaphthalin, Benzaldehyd, NH_3 (25).

4.4'-Tetramethyldiamino- α,β -dioxy- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetraphenylathan: 4-Dimethylaminobenzophenon, Zn, Eg (26).

β -Amino- α,δ -dioxy- $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -tetraphenylbutan: Asparaginsäureester, C_6H_5MgBr , Ä (27).²

2.5-Dianilino-1.4-bis-(α -oxylbenzhydril)benzol: 2.5-Dianilinoterephthalsäureester, C_6H_5MgBr , Ä (28).

4.4'-Tetramethyldiamino- α,α -diphenyl- α,α' -bis-2-benzylphenyläthylenglykol: 2-(4-Dimethylaminobenzyl)benzoesäureester, C_6H_5MgBr , Ä (29).

1.6-Bis-dimethylamino-3.4-diphenylhexandiol-3.4: ω -Dimethylaminopropiophenon, Wasser, aktiviertes Al (23a).

¹ Oder Methylal.

² Siehe auch KANAOKA, INAGAWA: Journ. pharmac. Soc. Japan 48, 40 (1928).

1.2-Methyl-5-methyl-2-oxy-5-oxy-4-benzoylaminohexan: CH_3MgJ , Ä , N-Benzoyl-asparaginsäureester (23b).

3-Oxy-3-phenyl-2-amino-1.1-diphenylpropanol-1: $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, Ä , Phenylserinester-HCl (23c).

IV. Trioxyamine.

Trioxyditanderivate.

2'-Amino-2.4.6-trioxyditan: 2-Aminobenzylalkohol, Phloroglucin, H_2SO_4 (31).

Trioxytritanderivate.

4.4'-Tetramethyldiamino-2.3.4-trioxytritan: Dimethylanilin, Pyrogallolaldehyd, HCl. *4.4'-Bis-dimethylaminobenzhydrol*, Pyrogallol, HCl (33).

4.4'-Tetramethyldiamino-3.4- α -trioxytritan: MICHLERS Keton, Brenzcatechin, POCl_3 (34).

4.4'-Tetramethyldiamino-2.4-dimethoxy- α -oxytritan: 2.4-Dimethoxyphenyl-MgJ, Ä , 4.4'-Bis-dimethylaminobenzophenon. 4.4'-Bisdimethylaminobenzophenonchlorid, Resorcindimethylaether, AlCl_3 (35).

4'-Dimethylamino-4.4'-dimethoxy- α -oxytritan: 4.4'-Dimethoxybenzophenonchlorid, Dimethylanilin (36).

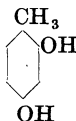
V. Tetraoxyamine.

4.4'-Diaminotetramethoxy-2.5.2'.5'-diphenyl: 2.5.2'.5'-Tetramethoxyazobenzol, SnCl_2 , H_2SO_4 (37).

4.4'-Tetramethyldiamino-2.2'.3'.4''-tetraoxytritan: Protocatechualdehyd, 3-Dimethylaminophenol, H_2SO_4 (38).

Beschreibung der Synthesen.

1. 2.4-Dioxy-1-methylbenzol



α -Anilinoderivat: 10 g Methylendianilin, 5 g Resorcin, Bzl, wenig Aceton 2 Stn. schütteln.¹

2. 2-Oxybenzylalkohol $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$.

4-p-Toluidinoderivat: 10 g 3'-Oxy-4-methyldiphenylamin, 5 g konz. HCl, 40 g A allm. in 4,7 ccm 32proz. Formalin, 40 g A. Mehrere Stunden stehen.²

4-(4-Dimethylaminoanilinoderivat: 2,28 g 3-Oxy-4'-dimethylaminodiphenylamin, 0,9 ccm HCl 1,19, 15 ccm A allm. in 0,8 ccm 40proz. Formalin, 8 ccm A.³

3. 3-Oxybenzylalkohol $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$.

Pol. Anhydro-4-aminomethylaether: o-Anisidin, Formalin (Methylal), Säure stehen.⁴

4. 2.7-Dioxy-1-methylnaphthalin $\text{CH}_3\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH})_2$.

1-Dimethylaminoderivat: 32 g 2.7-Dioxynaphthalin, 200 g A, 27 g 33proz. Dimethylamin, 15 g 40proz. Formalin stehen.⁵

¹ BISCHOFF, FRÖHLICH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 3968 (1906).

² GNEHM, VEILLON: Journ. prakt. Chem. (2), **65**, 76 (1902).

³ GNEHM, WEBER: Journ. prakt. Chem. (2), **69**, 239 (1904).

⁴ D. R. P. 96852 (1898).

⁵ D. R. P. 89979 (1896).

5. 2,2'-Dioxydiphenyl $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$.

4,4'-Diaminoderivat: 1 g 3,3'-Dioxyazobenzol, 40 ccm Wasser kochen, schütteln, + 6 g Zinkstaub 5 Min. kochen. A: 50%.¹

i-Diphenetidin: m-m'-Diaethoxyhydrazobenzol, 33proz. HCl 15 Min. Wb., 15 Min. kochen.

6. 3,3'-Dioxydiphenyl $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$.

4,4'-Diaminodimethylaether: 1. 2,2'-Dimethoxyazobenzol, verd. HCl + SO_2 + etwas Jod.²

2. 50 g 2,2'-Dimethoxyhydrazobenzol, 20 ccm Wasser, 200 g konz. HCl 2 T stehen. A: 62,3%.³

7. 2,4-Dioxyditan $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.

2'-Aminoderivat: 10 g 2-Aminobenzylalkohol, 10 g Resorcin, Wasser, etwas verd. H_2SO_4 kochen.⁴

8. 2,2'-Dioxyditan $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$.

4,4'-Bis-dimethylaminoderivat: 14 g 3-Dimethylaminophenol als Salz + 1 Mol Säure oder Lauge, 100 ccm Wasser, 3,8 g 40proz. Formalin. A: fast quant.⁵

9. 3,3'-Dioxyditan $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$.

4,4'-Diaminodimethylaether: 30 g Methylendi-o-anisidin, 120 g Anisidin, 60 g HCl-o-Anisidin, 600 ccm A 8 Stn. kochen.⁶

10. 4,4'-Dioxyditan $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$.

α -Aminodimethylaether: 10 g HCl-Dichlormethylformamidin, 17 g o-Anisol, 10 g AlCl_3 70—90°. ⁷

10a. 2-Oxybenzhydrol $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CHOHC}_6\text{H}_5$.

4-Dimethylaminoderivat: 13,7 g m-Dimethylaminophenol 400 ccm 10proz. NaOH, 10,6 g Benzaldehyd 70 Stn. stehen.⁸

11. 4-Oxy- α -methylbenzhydrol $\text{C}_6\text{H}_5\text{COHCH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$.

2'-Amino-4-methylaether: 22 g 2'-Amino-4-oxybenzophenon, 250 ccm Ä auf 60 g CH_3J , 11 g Mg, 80 ccm Ä Wb.⁹

12. α,α -Bis-(2-oxyphenyl)aethan $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$.

4,4'-Tetramethyldiaminoderivat: 28 g 3-Dimethylaminophenol, 60 ccm A, 4,6 g Acetaldehyd, 6 ccm rauch. HCl Rohr 1 St. Wb.¹⁰ Oder mit alk. ZnCl_2 stehen.¹¹

13. 5,5'-Dioxy-2,2'-dimethyldiphenyl $\text{HOC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{OH}$.

4,4'-Diaminodimethylaether: 6,6'-Dimethoxy-3,3'-dimethylazobenzol heiß + SnCl_2 , Wasser. A: sehr gut.¹²

14. 6,6'-Dioxy-3,3'-dimethylditan $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{OH}]_2$.

4,4'-Diaminoderivat: 12 g 2-Amino-4-oxy-1-methylbenzol, 12 ccm 30proz. HCl, 200 ccm Wasser, 3,8 g 40proz. Formalin stehen, dann 60°. A: gut.¹³

¹ ELBS, KIRSCH: Journ. prakt. Chem. (2), 67, 270 (1903).

² D. R. P. 172 569 (1906). ³ JANSEN: Chem. Ztschr. 12, 171 (1913).

⁴ FRIEDLÄNDER: Monatsh. Chem. 23, 984 (1902).

⁵ LIEBERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 205 (1904).

⁶ FINGER: Journ. prakt. Chem. (2), 79, 495 (1909). ⁷ D. R. P. 103 858 (1899).

⁸ KRISHNA, POPE: Journ. chem. Soc. London 119, 287 (1921).

⁹ STOERMER, GANS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 3106 (1912).

¹⁰ BIEHRINGER: Journ. prakt. Chem. (2), 54, 227 (1896).

¹¹ WHISTON: Journ. Soc. chem. Ind. 43, 369 (1924).

¹² BRASCH, FREYSS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 24, 1965 (1891). ¹³ D. R. P. 75 373 (1894).

15. β - γ -Dioxy- β - γ -diphenylbutan $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)\text{OH}]_2$.
 2,2'-Diaminoderivat: 4 g Aminoacetophenon, 30 ccm 96proz. A, 20 ccm Wasser 0° + allm. 80 g $2\frac{1}{2}$ proz. Na-Amalgam.¹
16. 2,3-Dioxy-1-benzyl-naphthalin $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH})_2$.
 4-Methylaminoderivat: 4 g HCl-Anhydro-4-methylaminobenzylalkohol auf 4 g 2,3-Dioxy-naphthalin, 100 ccm Wasser, + etwas schwacher H_2SO_4 kochen.²
 Analog das Derivat des 2,7-Dioxy-1-benzyl-naphthalins.²
17. 2-Oxy-1-(2-oxybenzyl)-naphthalin $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH}$.
 α -Aminoderivat: β -Naphthol, 2 Mol Salicylaldehyd, A + üb. alk. NH_3 Wb.³
18. 2,3-Dioxytritan $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.
 4,4''-Tetramethyldiaminodimethylaether: 2,3-Dimethoxybenzaldehyd, Dimethylanilin, ZnCl_2 , alk. HCl Wb.⁴
19. 2,4-Dioxytritan $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.
 4,4'-Tetramethyldiaminoderivat: 1. Resorcyaldehyd, Dimethylanilin, rauch. HCl Wb.⁵
 2. 4,4'-Bis-dimethylaminobenzhydrol, Resorcin, konz. HCl Wb. oder + H_2SO_4 , kühlen.⁵
 3. 10 g Leukauramin, 20 g 90proz. Essigsäure, 4 g Resorcin $\frac{1}{4}$ St. Wb.⁶
20. 2,5-Dioxytritan $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.
 4'-Dimethylaminodimethylaether: 16 g Dimethylanilin, 10 g α - α -Dichlor-2,5-dimethoxydiphenylmethan 1 St. Wb. A: fast quant.⁷
21. 2,2'-Dioxytritan $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$.
 4,4',4''-Hexamethyltriaminoderivat: 13,6 g Dimethylaminobenzaldehyd, 25 g 3-Dimethylaminophenol, A + 50 ccm konz. HCl 5 Stn. Wb. A: fast quant.⁸
22. 3,4-Dioxytritan $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHC}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$.
 4',4''-Tetramethyldiaminoderivat: 10 g Protocatechualdehyd, 20 g Dimethylanilin, 20 g ZnCl_2 , 200 ccm A 10 Stn. kochen oder + rauch. HCl Wb.⁵
23. 3,3'-Dioxytritan $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$.
 4,4'-Diamino-4''-nitrodimethylaether: 4-Nitrobenzaldehyd, o-Anisidinsulfat, ZnCl_2 1 St. Wb.⁹
- 23a. 3,4-Diphenylhexandiol-3,4.
 1,6-Bis-dimethylaminoderivat: 10 g ω -Dimethylaminopropiophenon, $\ddot{\text{A}}$ + 10 g akt. Al + allm. 20 ccm Wasser, mehrere Stunden 30 — 40° , 12 Stn. stehen.¹⁰
- 23b. 1,2-Methyl-5-methyl-2-oxy-5-oxyhexan $(\text{CH}_3)_2\text{COHCH}_2\text{CH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)_2$.
 4-Benzoylaminoderivat: 30,6 g CH_3J , 7,5 g Mg, $\ddot{\text{A}}$ + 10,4 g N-Benzoylasparaginsäureester, $\ddot{\text{A}}$, 1 St. Wb. A: 3,2 g.¹¹

¹ KIPPENBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 1130 (1897).

² FRIEDLÄNDER: Monatsh. Chem. **23**, 1000 (1902).

³ BETTI: Gazz. chim. Ital. **33 I**, 14 (1903).

⁴ NOELTING: Ann. Chim. (8), **19**, 549 (1910).

⁵ VOTOČEK, KRANZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 1604 (1909).

⁶ D. R. P. 81677 (1893).

⁷ KAUFFMANN, GROMBACH: Liebigs Ann. **344**, 53 (1905).

⁸ NOELTING, GERLINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2054 (1906).

⁹ FISCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**, 680 (1882).

¹⁰ MANNICH, HEILNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 359 (1922).

¹¹ KARRER, JÄGGI, TAKAHASHI: Helv. chim. Acta **8**, 362 (1925).

23c. 3-Oxy-3-phenyl-1.1-diphenylpropanol-1 $C_6H_5CHOHCH_2COH(C_6H_5)_2$.
2-Aminoderivat: 3,5 g Mg, 25,5 g C_6H_5Br , Ä + allm. 5 g Phenylserinester-HCl,
1 St. Wb. A: 40%.¹

24. 4.6-Dioxy-1.3-dibenzylbenzol $(C_6H_5CH_2)_2C_6H_2(OH)_2$.
4.4'-Bis-aminoderivat: 2 Mol 4-Aminobenzylalkohol, Resorcin Wb. + allm.
schwache H_2SO_4 bis Lösung.²

24a. α,α -Bis-(4-oxyphenyl)aethan $(HOC_6H_4)_2CHCH_3$.
 β -Aminoderivat: 5 g Aminoacetal, 8 g Phenol E.K. auf 60—80 ccm konz. HCl,
3 Stn. Rohr Wb.³

24b. α,α -Bis-(2-oxy-1-naphthyl)aethan $(HOC_{10}H_6)_2CHCH_3$.
 β -Aminoderivat: 5 g Aminoacetal, 10,5 g β -Naphthol, 40 ccm Eg kühlen, +
75 ccm konz. HCl 3 T stehen. A: üb. 80%.³

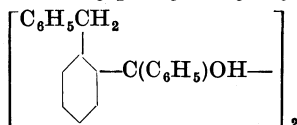
25. 2.7-Dioxy-1.8-dibenzyl-naphthalin $(HO)_2C_{10}H_4(CH_2C_6H_5)_2$.
1.8-Bis- α -oxybenzylaminoderivat: 20 g 2.7-Dioxynaphthalin, üb. alk. NH_3 + 3 Mol
Benzaldehyd 2 T stehen.⁴

26. α,β -Dioxy- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetraphenyläthan $(C_6H_5)_2COHCOH(C_6H_5)_2$.
4.4'-Tetramethyldiaminoderivat: 10 g 4-Dimethylaminobenzophenon, 100 ccm Eg,
20 g Zinkstaub 24 Stn. schütteln. A: 7 g.⁵

27. α,δ -Dioxy- $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -tetraphenylbutan $HO(C_6H_5)_2CCH_2CH_2C(C_6H_5)_2OH$.
 β -Aminoderivat: 10 g Asparaginsäureester, 10 g Ä 0° auf 50 g C_6H_5Br , 7,6 g Mg,
65 g Ä, $\frac{1}{2}$ St. Wb.⁶ A: 70%.

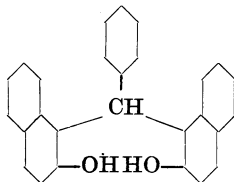
28. 1.4-Bis-(α -oxybenzhydryl)benzol $(C_6H_5)_2COHC_6H_4C(C_6H_5)_2OH$.
2.5-Dianilinoderivat: 2,4 g 2.5-Dianilinoterephthalsäureester, 70 ccm Bzl kochen
+ in $\frac{1}{2}$ St. 11 g C_6H_5Br , 1,76 g Mg, 85 ccm Ä, 2 Stn. Wb.⁷

29. α,α -Diphenyl- α,α' -bis-2-benzylphenyläthylenglykol



4.4'-Tetramethyldiaminoderivat: 2-(4-Dimethylaminobenzyl)benzoesäuremethyl-
ester, C_6H_5MgBr , Ä.⁸

30. Phenyl-bis-(2-oxynaphthyl-1-)methan



¹ BETTZECHE, MENGER: Ztschr. physiol. Chem. 172, 64 (1927).

² FRIEDLÄNDER, HORVÁTH: Monatsh. Chem. 23, 980 (1902).

³ HINSBERG: Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 852 (1923).

⁴ BESCHKE: Liebigs Ann. 369, 165 (1909).

⁵ WILLSTÄTTER, GOLDMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 3770 (1906).

⁶ PAAL, WEIDENKAFF: Ber. Dtsch. chem. Ges. 39, 4345 (1906).

⁷ LIEBERMANN: Liebigs Ann. 404, 302 (1914).

⁸ PÉRARD: Ann. Chim. (9), 8, 28 (1913).

4-Dimethylaminoderivat: 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 2 Mol β -Naphthol, Eg, 2 Mol konz. HCl i. d. K. 1 Woche stehen.¹

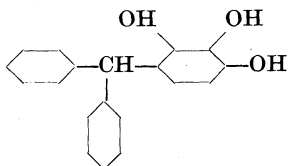
31. 2.4.6-Trioxyditan $C_6H_5CH_2C_6H_2(OH)_3$.

2'-Aminoderivat: 10 g 2-Aminobenzylalkohol, 10 g Phloroglucin, wenig Wasser + etwas H_2SO_4 kochen.²

32. (2-Oxyphenyl)(2-oxybenzyl)carbinol $HOC_6H_4CH_2CHOHC_6H_4OH$.

α -(2-Methoxybenzalamino-)2.2'-dimethylaether: 7,5 g Glycin, 50 ccm Wasser, 40,8 g Salicylaldehydimethylaether + 40 g NaOH, 100 ccm Wasser, 40 ccm A 2 T Sonnenlicht stehen. A: sehr gut.³

33. 2.3.4-Trioxytritan



4.4'-Tetramethyldiaminoderivat: 1. Dimethylanilin, Pyrogallolaldehyd, konz. HCl Wb.⁴

2. 4.4'-Bis-dimethylaminobenzhydrol, Pyrogallol, konz. HCl, Wb.⁴

34. 3.4- α -Trioxytritan $(C_6H_5)_2COHC_6H_3(OH)_3$.

4.4'-Tetramethyldiaminoderivat: 30 g MICHLERS Keton, 12,5 g Brenzcatechin, 20 g $POCl_3$ 8 Stn. Wb.⁵

35. 2.4- α -Trioxytritan $(C_6H_5)_2COHC_6H_3(OH)_3$.

4.4'-Tetramethyldiamino-2.4-dimethylaether: 1. 2.4-DimethoxyphenylMgJ, Ä auf 4.4'-Bis-dimethylaminobenzophenon, Ä.⁶

2. 4.4'-Bis-dimethylaminobenzophenonchlorid, Resorcindimethylaether, $AlCl_3$ Wb.⁶

36. 4.4'- α -Trioxytritan $C_6H_5COH(C_6H_4OH)_2$.

4''-Dimethylamino-4.4'-dimethylaether: 10 g 4.4'-Dimethoxybenzophenon, 25 g Dimethylanilin, 10 g $POCl_3$, 10 g PCl_5 5 Stn. 100°.⁷

37. 2.5.2'.5'-Tetraoxydiphenyl $(HO)_2C_6H_3C_6H_3(OH)_2$.

4.4'-Diaminotetramethylaether: 10 g 2.5.2'.5'-Tetramethoxyazobenzol, 100 g A + 100 ccm $SnCl_2$ (200 g Sn in 1 l konz. HCl) + einige Tropfen H_2SO_4 mehrere Stunden schütteln.⁸

38. 2.2'.3''.4''-Tetraoxytritan $(HO)_2C_6H_3CH(C_6H_4OH)_2$.

4.4'-Tetramethyldiaminoderivat: 5 g Protocatechualdehyd, 10 g 3-Dimethylaminophenol, 100 g A, 100 ccm Wasser, 20 g H_2SO_4 10 Stn. kochen.⁹

¹ HEWITT, TURNER, BRADLEY: Journ. chem. Soc. London 81, 1208 (1902).

² FRIEDLÄNDER: Monatsh. Chem. 23, 986 (1902).

³ ERLÉNMEYER, BODE: Liebigs Ann. 337, 223 (1904).

⁴ VOTOČEK, KRANZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 1604 (1909).

⁵ VOTOČEK, KÖHLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 1768 (1913).

⁶ KAUFFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 1422 (1919).

⁷ HANTZSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 518 (1919).

⁸ BAESSLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 17, 2127 (1884).

⁹ LIEBERMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 36, 2919 (1903).

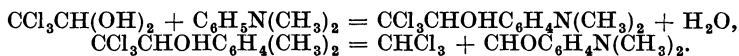
Neuntes Kapitel.

Oxoamine, Oxyoxoamine.

I. Aminoaldehyde.

Methode von BOESSNECK.¹

Bei der Kondensation von Chloralhydrat mit tertiären aromatischen Aminen bei Gegenwart von ZnCl_2 oder von Chloral ohne Kondensationsmittel unter Vermeidung höherer Temperatur entstehen Verbindungen, die durch heiße Lauge in dialkylierte Aminoaldehyde übergeführt werden können:



Die Aldehydgruppe geht in die p-Stellung.

So wurden *p*-Dimethylaminobenzaldehyd und *p*-Diethylaminobenzaldehyd dargestellt. Analog gewinnt man

2.4-Bis-dimethylaminobenzaldehyd: aus N-Tetramethyl-m-phenylendiamin, Chloral i. d. K. und kochen mit NaOH (1).

Mit Formaldehyd.

4-Dimethylaminobenzaldehyd: Dimethylanilin, Formalin, HCl, p-Toluolsulfosäure mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oder CuCl_2 . Mit Sodalösung kochen. Oder Dimethylanilin, Formalin, HCl mit p-Nitrosodimethylanilin, NaOH. Oder Dimethylanilin, Formalin, H_2SO_4 , 3-nitrobenzolsulfosaures Na el. red., mit NH_3 kochen; *4-Anilino-derivat*: Diphenylamin, Formalin, 4-Hydroxylaminotoluylsäure, Essigsäure (1).

4-Dimethylamino-o-toluylaldehyd: Dimethyl-m-toluidin, 3-Nitrobenzolsulfosäure-1, Formalin sauer red., mit kochender NH_3 -Lösung spalten (3).

4-Amino-m-toluylaldehyd: HCl-o-Toluidin, Formalin, 3-Nitrobenzolsulfosäure-1, HCl red., mit NaOH spalten (4).

4-Aethylamino-m-toluylaldehyd: Aethyl-o-toluidin, Formalin, HCl, Nitrosodimethylanilin, NaOH (4).

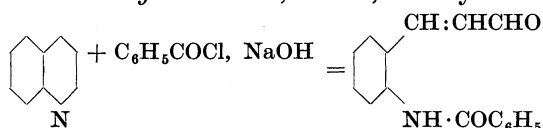
Weitere Synthesen.

4-Dimethylaminozimtaldehyd: Dimethylaminobenzaldehyd, Paraldehyd, H_2SO_4 (16).²

¹ BOESSNECK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 1516 (1885); **19**, 365 (1886). — KNOEF-
LER, BOESSNECK: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 3193 (1887). — ROUSSET: Bull. Soc.
chim. France (3), **11**, 318 (1894). — WEIL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 3316 (1894). —
SACHS, APPENZELLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 97 (1908).

² Über Vinylhomologe des p-Dimethylaminobenzaldehyds KÖNIG, SCHRAMEK,
RÖSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 2074 (1928).

2-Benzoylaminozimtaldehyd: Chinolin, NaOH, Benzoylchlorid:



3.5-Dinitro-2-methylaminozimtaldehydanil: 6.8-Dinitro-2-oxy-1-methyl-1.2-dihydrochinolin, Anilin (16).

4.4'-Tetramethyldiamino-2-benzhydrylbenzaldehyd: Phthalaldehyd, Dimethylanilin, ZnCl_2 (24).

II. Aromatische Aminoketone.

Dimethylaminomethyl-2-cyclohexanon-1: Cyclohexanon, Formalin, HCl-Diäthylamin (5).

Methode von FRIEDEL, CRAFTS.

4-Acetaminoacetophenon: Acetanilid, Acetylbromid, AlCl_3 (2).

4-Acetaminopropiophenon: Acetanilid, Propionylchlorid, AlCl_3 (6).

4- ω -Dichlor-5-acetamino-2-methylacetophenon: 3-Chlor-4-acetaminotoluol, Chloracetylchlorid, AlCl_3 im Sonnenlicht (7).

ω -Chlor-3-acetamino-4-methylacetophenon: Acet-o-toluidid, Chloracetylchlorid, AlCl_3 (9).

4-Acetaminobutyrophenon: Acetanilid, Butyrylchlorid, AlCl_3 (10).

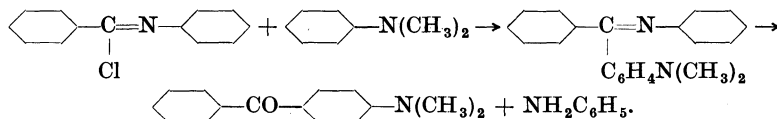
β -Jodacetamino-4-methylpropiophenon: Acet-o-toluidid, β -Jodpropionylchlorid, AlCl_3 (11).

ω -Chlor-6-acetamino-3.4-dimethylacetophenon: 4-Acetamino-o-xylool, Chloracetylchlorid, AlCl_3 (12).

ω -Chlor-5-acetamino-2.3.6-trimethylacetophenon: Acetpseudocumidid, Chloracetylchlorid, AlCl_3 (14).

ω -Chlor-5-propionylamino-2.3.6-trimethylacetophenon: Propionsäurepseudocumidid, Chloracetylchlorid, AlCl_3 (14).

p-Dimethylaminobenzophenon: Benzanilidimidchlorid, Dimethylanilin, AlCl_3 :



Bei der Anwendung von Benzoylchlorid wird die Ausbeute durch Malachitgrünbildung stark beeinträchtigt.

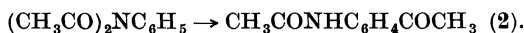
4.4'-Tetramethyldiaminobenzophenon (MICHLERS Keton): Dimethylanilin, CCl_4 , AlCl_3 (18).

4.4'-Tetramethyldiamino-1-naphthylphenylketon: 4-Dimethylamino-1-naphthoylechlorid, Dimethylanilin, AlCl_3 .¹

Durch Umlagerung.

2-Aminoacetophenon: Acetanilid am glühenden Draht. Acetanilid, Phosphorsäure, HCl (2).

4-Aminoacetophenon: Acetanilid am glühenden Draht oder mit ZnCl_2 (2). Auch aus Diacetanilid mit HCl oder ZnCl_2 .²



¹ In Tetrachloraethan. GOKHLE, MASON: Journ. chem. Soc. London 1931, 118.

² CHATTAWAY: Proceed. Roy. Soc., London 19, 124 (1903).

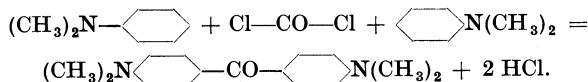
- 4-Propionylaminopropiophenon: Dipropionylanilin, ZnCl_2 (6).
 4-Amino-3-methylacetophenon: Acetotoluidin, ZnCl_2 (8).

Aus Nitrilen mit Li-Alkylen.

- 4-Dimethylaminoacetophenon: p-Dimethylaminobenzonitril, CH_3Li (2).¹
 4-Dimethylaminobenzophenon: Dimethylaminobenzonitril, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ (18).

Weitere Synthesen.

- β -Anilinoethyl- β -phenaethylketon: Benzalanilin, Methylaethylketon (13).
 β -Anilinopropyl- β -phenaethylketon: analog (13).
 β -Anilinoisopropyl- β -phenaethylketon: analog (13).
 α' -Anilino- α -acetyldibenzyl: Benzalanilin, Methylbenzylketon (19).
 α -Anilino- α -butyryldibenzyl: analog (19).
 β -Anilino- α -methyl- β -phenylpropiophenon: Benzalanilin, Propiophenon (21).
 4-Dimethylaminoenanthophenon: Oenanthsäurechlorid, Dimethylanilin, ZnCl_2 (15).
 4-Diaethylaminobenzalacetone: 4-Diaethylaminobenzaldehyd, Aceton, NaOH (17).
 4-Dimethylaminobenzophenon: Benzoesäure, Dimethylanilin, P_2O_5 (18).
 4,4'-Dimethyldiaethyldiaminobenzophenon: Dimethylaminobenzanilid, Dimethylanilin, POCl_3 (18).
 4-Dimethylaminobenzophenonanil: Benzanilid, Dimethylanilin, POCl_3 (18).
 4,4'-Tetramethyldiaminobenzophenon (MICHLEERS Keton): Dimethylanilin, COCl_2 (18):



- 4,4'-Tetramethyldiaminobenzophenonimid (Auramin): 4-Dimethylaminobenzamid, HCl -Dimethylanilin, ZnCl_2 (18).
 4- α^4 -Tetramethyldiamino- α -benzoylditan: 4-Dimethylaminobenzoin, Dimethylanilin, POCl_3 (23).
 4'-Aminochalkon: p-Aminoacetophenon, Benzaldehyd, HCl (22).
 4-Dimethylaminochalkon: 4-Dimethylaminobenzaldehyd, Acetophenon, Na-Methylat (22).
 4'-Dimethylaminochalkon: Zimtsäureanilid, Dimethylanilin, POCl_3 . 4-Dimethylaminoacetophenon, Benzaldehyd, KOH (22).
 ms-4-Dimethylaminobenzaldehydesoxybenzoin: Desoxybenzoin, Dimethylaminobenzaldehyd, Piperidin (25).

- 2-Dimethylaminoanthron: 4'-Dimethylaminodiphenylcarbonsäure, H_2SO_4 (20).
 4,4'-Tetramethyldiamino-2-oxo-1,1-diphenylacenaphthen: Acenaphthenchinon, Dimethylanilin, HCl (26).

Diaminobenzanthren: 4,4'-Diaminonaphthylphenyl-2'-carbonsäure- HCl , Chlorsulfonsäure (26 a).

III. Aminodiketone.

- 4,4'-Tetramethyldiaminobenzil: Oxalylchlorid, Dimethylanilin (27).

¹ Die Methode von GRIGNARD ist hier unanwendbar, ebensowenig bei m- und p-Methoxybenzonitril.

Anthrachinonderivate.

Durch Ringschluß.

Der Ringschluß kann auch durch *Chlorsulfonsäure*, i. d. K.,¹ manchmal schon durch Kochen mit *Eisessig* bewirkt werden.²

Dagegen ist der Ringschluß bei der 2-(*Acetamino-4.5-cyclotetramethylenbenzoyl*)-benzoesäure und bei der 2-(*2-Acetamino-4.5-cyclotrimethylenbenzoyl*)benzoesäure (mit H₂SO₄) nicht durchführbar, wohl aber nach der Methode von LIMPRICHT³ durch Reduktion zu den Methancarbonsäuren und Oxydation unter milden Bedingungen vorgenommene Anthronbildung mittels H₂O₂.⁴

1-Aminoanthrachinon: 3'-Aminobenzoylbenzoesäure, H₂SO₄ (28).

2-Aminoanthrachinon: analog (28).

1-Amino-3-methylantrachinon: 2-(2-Acetamino-4-methylbenzoyl)benzoesäure, H₂SO₄.⁴

2-Dimethylaminoanthrachinon: 4'-Dimethylaminobenzoylbenzoesäure, H₂SO₄ (28).

1.4-Diaminoanthrachinon: 2-(2.5-Diaminobenzoyl)benzoesäure, H₂SO₄ (28).

3-Amino-2-methylantrachinon: N-Bis-[2-methyl-5-(2-carboxybenzoyl)phenyl]-harnstoff, H₂SO₄ (29).

1.3-Diamino-2-methylantrachinon: 2-(3.5-Diamino-4-methylbenzoyl)benzoesäure, *Eg* kochen (29).

1.4-Diamino-2-methylantrachinon: 2-(2.5-Diamino-4-methylbenzoyl)benzoesäure, H₂SO₄ (29).

1-Amino-3.4-dimethylantrachinon: 2-(2-Acetamino-4.5-dimethylbenzoyl)benzoesäure, H₂SO₄.⁴

4'-Amino-3'-methyl(benzo-1'.2':1.2-)anthrachinon: 2-(6-Amino-5-methylnaphthoyl)benzoesäure, Oleum (30).

Methode von ULLMANN.

2.2'-Diaminodianthrachinoyl-1.1': 1-Chlor-2-benzalaminoanthrachinon, Cu (31).⁵

Methode von MARSCHALK.

1-Amino-2-methylantrachinon: 1-Aminoanthrachinonküpe, verd. Formaldehyd-NaHSO₃. Luftoxydation.

Analog: 1.5-Diamino-2.6-dimethylantrachinon, 1.8-Diamino-2.7-dimethylantrachinon.⁶

IV. Aminoxyaldehyde.

4-Dimethylamino-2-oxybenzaldehyd: 3-Dimethylaminophenol, Formalin, H₂SO₄ (32).

4-Amino-3-methoxybenzaldehyd: o-Anisidin, Formalin, H₂SO₄ (33).

V. Aminoxyketone.

5-Acetamino-2-oxyacetophenon: Phenacetin, Acetyl bromid, AlCl₃ im Sonnenlicht (34).

4'-Dimethylamino-4-methoxyacetophenon: 4-Methoxybenzoesäureanilid, Dimethylanilin, POCl₃ (35).

¹ A. P. 1565229 (1925).

² D. R. P. 205036 (1908).

³ LIMPRICHT: Liebigs Ann. 309, 121 (1899).

⁴ KRÄNZLEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 70, 1952 (1937).

⁵ Lösungsmittel Naphthalin.

⁶ MARSCHALK, KOENIG, OUROUSOFF: Bull. Soc. chim. France (5), 3, 1545 (1936).

4-Dimethylaminobenzoin: Benzaldehyd, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, KCN (36).

5'-Acetamino-2'-oxychalkon: 5-Acetamino-2-oxyacetophenon, Benzaldehyd, NaOH (37).

VI. Aminodioxyketone.

ω-Benzoylaminoresacetophenon: Resorcin, Hippurylchlorid, ZnCl₂, HCl (38).

2'-Amino-2.4-dimethoxybenzophenon: N-p-Toluolsulfonylanthranilsäurechlorid, Resorcindimethylaether, AlCl₃. Verseifen (39).

4'-Dimethylamino-2.4-dioxybenzophenon: 4.4'-Dimethylaminobenzophenon, Resorcin, ZnCl₂ (39).

2'-Amino-2.5-dimethoxybenzophenon: N-p-Toluolsulfonylanthranilsäurechlorid, Hydrochinondimethylaether, AlCl₃. Verseifen (40).

2'-Amino-3.4-dimethoxybenzophenon: analog (40).

2'-Oxy-4'-aethoxy-4-dimethylaminochalkon: p-Dimethylaminobenzaldehyd, Resacetophenonmonoäthylaether, KOH (37 a).

VII. Aminoxydiketone.

ms-α-Carbaethoxyamino-2-oxybenzylacetylaceton: Acetylaceton, Urethan, Salicylaldehyd, HCl (41).

Aminoxyanthrachinone.

4-Amino-1-oxyanthrachinon: 4-Aminophenol, Phthalsäureanhydrid, H₂SO₄ (42).¹

3-Amino-2-methoxyanthrachinon: 2-(3-Amino-4-methoxybenzoyl)benzoesäure, H₂SO₄ (43).

1.3-Diamino-2-methoxyanthrachinon: 2-(3.5-Diamino-4-methoxybenzoyl)benzoesäure, Eisessig kochen (43).

8-Amino-1-oxy-3-methylanthrachinon: 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-amino-benzoesäure, H₂SO₄ (44).

5-Amino-1-oxy-3-methylanthrachinon: analog (44).

VIII. Aminotrioxyketone.

2'-p-Toluolsulfamino-2.3.4-trimethoxybenzophenon: Pyrogalloltrimethylaether, N-p-Toluolsulfonylanthranilsäurechlorid, AlCl₃ (45).

IX. Aminotetraoxydiketone.

2'.6'.Diamino-1.3.5.7-tetraoxy-2.6-dimethylanthrachinon: Anthrachryson, Formalin, NH₃ (46).

Beschreibung der Synthesen.

1. Benzaldehyd C₆H₅CHO.

4-Dimethylaminoderivat: 1. 30 g 3-Nitrobenzolsulfosaures Na, 12 g Dimethylanilin, 20 g H₂SO₄, 7,5 g 40proz. Formalin, 1200 g Wasser el. red., mit NH₃ kochen.²
2. Dimethylanilin, wäss. HCl, Formalin, p-Toluolsulfosäure + K₂Cr₂O₇ oder CuCl₂; mit Sodalösung kochen.³

¹ Analog 1-Oxy-4-benzoylaminoanthrachinon aus 4-Benzoylamino-1-phenol, Phthalsäureanhydrid und AlCl₃. D. R. P. 538 457 (1931).

² D. R. P. 105 103 (1898).

³ D. R. P. 118 567 (1901).

3. 180 g Dimethylanilin, 125 g 40proz. Formalin, 300 ccm konz. HCl 10 Min. Wb. + 180 g p-Nitrosodimethylanilin 5 Min. stehen. Auf 4 l verdünnen, rühren, + 650 ccm 25proz. NaOH; + 1 l 50proz. Essigsäure, 250 ccm Formalin 20 Min. rühren. A: 59%.¹

4-Anilinoderivat: Diphenylamin, Formalin, 4-Hydroxylaminotoluolsulfosäure-2 in saurer Lösung, kochen mit verd. Essigsäure.²

2,4-Bis-dimethylaminoderivat: 50 g N-Tetramethyl-m-phenylendiamin, 50 g Chloral 10—15° rühren, 10 Stn. 0°, 24 Stn. 20°, 3 T 40°. Mit 200 ccm 30proz. NaOH 1/4 St. kochen. A: 54,7%.³

2. Acetophenon $\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$.

2-Aminoderivat: 1. Acetanilid am glühenden Pt-Draht. A: gering.⁴

2. 4 g Acetanilid, 5 g Eg, 6 g sirup. Phosphorsäure 45 Stn. kochen, mit konz. HCl 20 Min. kochen. A: gering.⁵

3-Aminoderivat: 3-Aminobenzoesäure, Eg über Fe_2O_3 bei 470—480°. ⁶

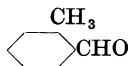
4-Aminoderivat: 1. Acetanilid am rotglühenden Pt-Draht.⁴

2. 2 g Anilin, 5 g Acetanhydrid, 3 g ZnCl_2 5 Stn. kochen. Mit sied. konz. HCl zerlegen. A: 80%.⁷

4-Acetaminoderivat: 20 g Acetanilid, 50 g CS_2 , 50 g Acetyl bromid + in 10 Min. 70 g AlCl_3 , 1/2 St. Wb. Mit 60 g 15proz. HCl kochen. A: 11 g.^{8, 9}

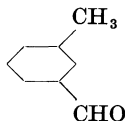
4-Dimethylaminoderivat: 3,21 g p-Dimethylaminobenzonitril, 56,5 ccm Ä + 0,024 Mol Methyl-Li, 53,5 ccm Ä 5 Min. stehen. A: 45%.¹⁰

3. o-Toluylaldehyd



4-Dimethylaminoderivat: 3-Nitrobenzolsulfosäure-1, Formalin, Dimethyl-m-toluidin sauer red., mit koch. NH_3 -Lösung spalten.¹¹

4. m-Toluylaldehyd



4-Aminoderivat: HCl-o-Toluidin, Formalin stehen, + 3-Nitrobenzolsulfosäure-1, HCl red., mit NaOH spalten.¹²

4-Aethylaminoderivat: 10 g Aethyl-o-toluidin, 8 ccm 40proz. Formalin, 12 ccm 35proz. HCl, 13 g Nitrosodimethylanilin, Wb.; + NaOH, 8 ccm Formalin, A, Eg kochen bis gelb. A: 9,5 g.¹³

5. Methyl-2-cyclohexanon-1.

Dimethylaminoderivat: 4 g Cyclohexanon, 9 g Formalin, 9 g HCl-Dimethylamin 5 Min. Wb. Stehen. A: gut.¹⁴

¹ INGVALDSEN, BAUMANN: Journ. biol. Chemistry **41**, 146 (1920). — Org.-Synth. I, 208 (1932).

² D. R. P. 103 578 (1898).

³ SACHS, APPENZELER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 97 (1908).

⁴ HANS MEYER, HOFMANN: Monatsh. Chem. **37**, 707 (1916).

⁵ D. R. P. 56 971 (1891).

⁶ MAILHE: Bull. Soc. chim. France (4), **15**, 326 (1914).

⁷ KLINGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 2688 (1885).

⁸ KUNCKELL: Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **21**, 419 (1912).

⁹ GIUA: Gazz. chim. Ital. **51 II**, 116 (1921).

¹⁰ GILMAN, KIRBY: Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 1266 (1933).

¹¹ Siehe Note 2 auf S. 1400.

¹² D. R. P. 105 105 (1898).

¹³ ULLMANN, FREY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 863 (1904).

¹⁴ MANNICH, BRAUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **53**, 1875 (1920).

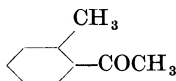
6. *Propiophenon* $C_6H_5COCH_2CH_3$.

4-Acetaminoderivat: 10 g Acetanilid, 15 g Propionylchlorid, 30 g CS_2 , 30 g $AlCl_3$ $1\frac{1}{2}$ Stn. Wb. A: gut.¹

4-Propionylaminoderivat: Dipropionylanilin, $ZnCl_2$ 12 Stn. 140—150°.²

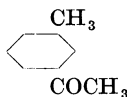
ω -Dimethylaminoderivat: 40 g Acetophenon, 10 g Trioxymethylen, 27,5 g HCl-Dimethylamin, 50 ccm A kurz kochen. A: 42 g HCl-Salz.³

7. 2-Methylacetophenon



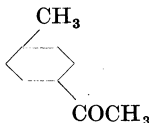
4- ω -Dichlor-5-acetaminoderivat: 12 g 3-Chlor-4-acetaminotoluol, 20 g Chloracetylchlorid, 40 g CS_2 , + in $1\frac{1}{2}$ St. 35 g $AlCl_3$. 6 Stn. Sonnenlicht. A: quant.⁴

8. 3-Methylacetophenon



4-Aminoderivat: 1 g o-Toluidin, 4 g Acetanhydrid, 2 g $ZnCl_2$ 9 Stn. kochen. 1 St. mit konz. HCl kochen.⁵

9. 4-Methylacetophenon

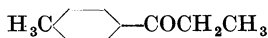


ω -Chlor-3-acetaminoderivat: Chloracetylchlorid, Acet-o-toluidid, CS_2 , $AlCl_3$ Wb.⁶

10. *Butyrophenon* $C_6H_5COCH_2CH_2CH_3$.

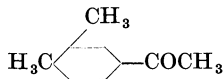
4-Acetaminoderivat: 10 g Acetanilid, 20 g Butyrylchlorid, 40 g CS_2 , 30 g $AlCl_3$ 2 Stn. Wb.⁷

11. 4-Methylpropiophenon



β -Jod-3-acetaminoderivat: Acet-o-toluidid, β -Jodpropionylchlorid, CS_2 , $AlCl_3$ Wb.⁸

12. 3,4-Dimethylacetophenon



ω -Chlor-6-acetaminoderivat: 3 g 4-Acetamino-o-xylyl, 5 g Chloracetylchlorid, 20 g CS_2 + allm. 20 g $AlCl_3$ 3 Stn. stehen. A: quant.⁹

13. *Aethyl- β -phenaethylketon* $CH_3CH_2COCH_2CH_2C_6H_5$.

β -Anilinderivat: Methylaethylketon, Benzalanilin, A stehen.¹⁰

¹ KUNCKELL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 2643 (1900).

² CHATTAWAY: Journ. chem. Soc. London **85**, 391 (1904).

³ MANNICH, HEILNER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 359 (1922).

⁴ KUNCKELL: Journ. prakt. Chem. (2), **89**, 325 (1914). — BODINUS: Chem.-Ztg. **40**, 326 (1916). ⁵ Siehe Note 7 auf S. 1401.

⁶ KUNCKELL, HECKER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 2650 (1900).

⁷ KUNCKELL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 2643 (1900).

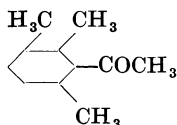
⁸ JACOBS, HEIDELBERGER: Journ. biol. Chemistry **21**, 461 (1915).

⁹ KUNCKELL, SCHNEIDER: Journ. prakt. Chem. (2), **86**, 430 (1912).

¹⁰ MAYER: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 160 (1905).

Analog die Derivate von *Propyl-* und *Isopropyl-β-phenethylketon*^{1, 2} und *Homologe*.^{1, 3}

14. 2.3.6-Trimethylacetophenon



ω-Chlor-5-propionylaminoderivat: 10 g Propionsäurepseudocumidid, 16 g Chloracetylchlorid, 700 ccm CS₂, 60 g AlCl₃ schütteln, 12 Stn. stehen. A: 13,5 g.⁴

ω-Chlor-5-acetaminoderivat: Acetpseudocumidid, Chloracetylchlorid, CS₂, AlCl₃ mehrere Stunden Wb. A: quant.⁵

15. *Oenanthophenon* CH₃[CH₂]₅COC₆H₅.

4-Dimethylaminoderivat: 100 g Oenanthsäurechlorid allm. in 240 g Dimethylanilin, 240 g ZnCl₂ eintropfen. A: gut.⁶

16. *Zimtaldehyd* C₆H₅CH:CHCHO.

4-Dimethylaminoderivat: 30 g Dimethylaminobenzaldehyd allm. auf 150 ccm H₂SO₄ E.K. + in 2 Stn. 26,6 g Paraldehyd, rühren, 1 St. 0°. A: 40%.⁷

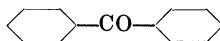
2-Benzoylaminoderivat: 20 g Chinolin, 40 ccm 10proz. NaOH, 140 ccm Wasser schütteln + allm. 42 g Benzoylchlorid, 120 ccm 10proz. NaOH. A: 23,4%.⁸

3.5-Dinitro-2-methylaminoanil: 6.8-Dinitro-2-oxy-1-methyl-1.2-dihydrochinolin, Anilin, Bzl, Wb.⁹

17. *Benzalaceton* C₆H₅CH:CHCOCH₃.

4-Diaethylaminoderivat: 1,77 g 4-Diaethylaminobenzaldehyd, 0,58 g Aceton, A, einige Tropfen NaOH stehen. A: quant.¹⁰

18. *Benzophenon*



4-Dimethylaminoderivat: 1. 50 g Benzoesäure, 52 g Dimethylanilin, 18 g P₂O₅ Rohr 8 Stn. 180—200°. A: gering.¹¹

2. Dimethylaminobenzonitril, Ä, Phenyl-Li. A: 56%.¹²

3. Benzanilidimidchlorid, Dimethylanilin, CS₂, AlCl₃ 24 Stn. stehen.¹³ A: sehr gut.

4.4'-Dimethyldiaethyldiaminoderivat: 75 g Dimethylaminobenzanilid, 150 g Diaethylaminilin, 75 g POCl₃ 3 Stn. Wb. A: 85%.¹⁴

4-Dimethylaminoanil: 500 g Benzanilid, 1025 g Dimethylanilin, 525 g POCl₃ Wb. 3 Stn. A: 77%.¹⁵

¹ Siehe Note 10 auf S. 1402.

² MAYER: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 396 (1905).

³ MAYER: Bull. Soc. chim. France (4), **19**, 431 (1916).

⁴ BOGERT, BENDER: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 574 (1914).

⁵ Siehe Note 7 auf S. 1402.

⁶ AUGER: Bull. Soc. chim. France (2), **47**, 44 (1887).

⁷ KÖNIG, SCHRAMEK, RÖSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 2078 (1928).

⁸ REISSERT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 3415 (1905).

⁹ KAUFMANN, STRÜBIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 688 (1911).

¹⁰ SACHS, MICHAELIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2168 (1906).

¹¹ NEUNDLINGER: Liebigs Ann. **409**, 183 (1915).

¹² GILMAN, KIRBY: Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 1266 (1933).

¹³ SHAH, CHAUBAL: Journ. chem. Soc. London **1932**, 650.

¹⁴ MEISENHEIMER, BUDKEWICZ, KANANOV: Liebigs Ann. **423**, 97 (1921).

¹⁵ Org.-Synth. I, 211 (1932).

4.4'-Tetramethyldiaminoderivat (MICHLERS Keton): 1. Dimethylanilin bei 20° mit COCl_2 sättigen.¹

2. 12 g Dimethylanilin, 10 g CCl_4 , 20 g AlCl_3 30°, 10 Min. 50°. A: 1 g.²

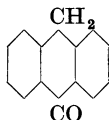
4.4'-Tetramethyldiaminoimid (Auramin): 17 g 4-Dimethylaminobenzamid, 25 g HCl -Dimethylanilin, 30 g ZnCl_2 5 Stn. 160—200°.³

19. α -Acetyldibenzyl $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

α' -Anilinoderivat: Methylbenzylketon, Benzalanilin 7 T 55°.⁴

Analog α -Anilino- α -butyryldibenzyl.⁴

20. Anthron



2-Dimethylaminoderivat: 5 g 4'-Dimethylaminodiphenylcarbonsäure-2, 40 ccm 96proz. H_2SO_4 1 St. 50°. A: 3,8 g.⁵

21. α -Methyl- β -phenylpropiophenon $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CHC}_6\text{H}_5$.

β -Anilinoderivat: Benzalanilin, Propiophenon, A 1 Jahr stehen.⁶

22. Chalkon $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCOC}_6\text{H}_5$.

4'-Aminoderivat: p-Aminoacetophenon, Benzaldehyd, wenig A 0° + HCl einl.⁷

4-Dimethylaminoderivat: 4-Dimethylaminobenzaldehyd, Acetophenon, methylalk. Na-Methylat kurz Wb., 12 Stn. stehen. A: gut.⁸

4'-Dimethylaminoderivat: 1. 20 g Zimtsäureanilid, 40 g Dimethylanilin, 20 g POCl_3 20 Min. 80—100°.⁹

2. 0,9 g 4-Dimethylaminoacetophenon, 1,5 g Benzaldehyd, 10 ccm Methanol, 3 Tr. 50proz. KOH mehrere Stunden stehen. A: 1 g.¹⁰

23. α -Benzoyldiphenylmethan $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{COC}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$.

4- α^4 -Tetramethyldiaminoderivat: 6,3 g 4-Dimethylaminobenzoin, 7,4 g Dimethylanilin, 6,7 g POCl_3 5 Stn. Wb.¹¹

24. 2-Benzhydrylbenzaldehyd.

4.4'-Tetramethylaminoderivat: 2 g Phthalaldehyd, 3,6 g Dimethylanilin, 3 g ZnCl_2 1 St. 100—110°. A: 3,5 g.¹²

25. Benzaldesoxybenzoin $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(:\text{CHC}_6\text{H}_5)\text{COC}_6\text{H}_5$.

ms-4-Dimethylaminoderivat: 2 g Desoxybenzoin, 1,5 g Dimethylaminobenzaldehyd, einige Tropfen Piperidin 12 Stn. Wb. A: 1,9 g.¹³

¹ MICHLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 9, 716 (1876).

² FIERZ, KÖCHLIN: Helv. chim. Acta 1, 223 (1918). ³ D. R. P. 77329 (1894).

⁴ FRANCIS, LUDLAM: Journ. chem. Soc. London 81, 957 (1902).

⁵ WEITZ: Liebigs Ann. 418, 29 (1919).

⁶ MAYER: Bull. Soc. chim. France (4), 19, 427 (1916).

⁷ DILTHEY, NEUHAUS, REIS, SCHÖMMER: Journ. prakt. Chem. (2), 124, 106 (1930).

⁸ MCLEAN, WIDDOWS: Journ. chem. Soc. London 105, 2173 (1914).

⁹ FECHT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 3902 (1907).

¹⁰ STAUDINGER, KON: Liebigs Ann. 384, 124 (1911).

¹¹ STAUDINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 3537 (1913).

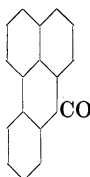
¹² WEITZ: Liebigs Ann. 418, 13 (1919).

¹³ KAUFFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 50, 637 (1917).

26. 2-Oxo-1.1-diphenylacenaphthen.

4.4'-Tetramethylaminoderivat: 10 g Acenaphthenchinon, 15 g Dimethylanilin, 8 g konz. HCl 3 Stn. 150°. A: fast quant.¹

26 a. Benzanthron

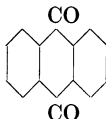


6.13-Diaminoderivat: 4.4'-Diaminonaphthylphenyl-2'-carbonsäure-HCl + Chlorsulfonsäure 0—10°. ²

27. Benzil C₆H₅COCOC₆H₅.

4.4'-Tetramethylaminoderivat: Oxalylchlorid, 10 Mol Dimethylanilin, CO₂ 150 at 15 Stn. stehen, 6 Stn. 100°. A: 87%.³

28. Anthrachinon



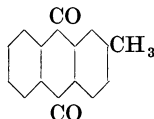
1-Aminoderivat: 3'-Aminobenzophenoncarbonsäure-2, 90proz. H₂SO₄ 200°. A: fast quant.⁴

Analog 2-Aminoderivat. A: fast quant.⁴

2-Dimethylaminoderivat: 10 g 4'-Dimethylaminobenzophenoncarbonsäure-2, 50 g H₂SO₄ 1 St. 150—160°. ⁵

1.4-Diaminoderivat: 10 g 2-(2.5-Diaminobenzoyl)benzoesäure, 60 g Monohydrat 20 Min. 190°. A: gut.⁶

29. 2-Methylanthrachinon



3-Aminoderivat: 10 g N-Bis-[2-methyl-5-(2-carboxybenzoyl)phenyl]harnstoff, 60 g Monohydrat 1/2 St. 100—130°. A: gut.⁷

1.3-Diaminoderivat: 2-(3.5-Diamino-4-methylbenzoyl)benzoesäure, Eg kochen.⁸

1.4-Diaminoderivat: 10 g 2-(2.5-Diamino-4-methylbenzoyl)benzoesäure, 60 g 5proz. Oleum 20 Min. 180°. ⁶

30. 3'-Methyl(benzo-1'.2':1.2-)anthrachinon.

4'-Aminoderivat: 4 g 2-(6-Amino-5-methylnaphthoyl)-2-benzoesäure, 40 ccm 5proz. Oleum 8 Stn. 60°. A: 3,5 g.⁹

¹ ZSUFFA: Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 2919 (1910). ² A. P. 1565229 (1925).

³ STAUDINGER, STOCKMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 3495 (1909).

⁴ D. R. P. 148110 (1904).

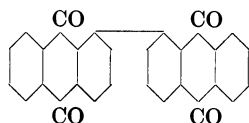
⁵ LIMPRICHT, SEYLER: Liebigs Ann. **307**, 312 (1899).

⁶ D. R. P. 260899 (1913).

⁷ D. R. P. 281010 (1914).

⁸ D. R. P. 205036 (1908).

⁹ SCHOLL, NEUBERGER: Monatsh. Chem. **33**, 530 (1912).

31. *Dianthrachinoyl-1.1'*

2.2'-*Diaminoderivat*: 5 g 1-Chlor-2-benzalminoanthrachinon, 5 g Naphthalin, 2,5 g Cu-Pulver $\frac{3}{4}$ Stn. 220—240°.¹

32. *2-Oxybenzaldehyd*

4-*Dimethylaminoderivat*: 3-Dimethylaminophenol, 40proz. Formalin, H₂SO₄.²

33. *3-Oxybenzaldehyd*

4-*Aminomethylaether*: o-Anisidin, 40proz. Formalin, H₂SO₄.³

34. *2-Oxyacetophenon* CH₃COC₆H₄OH.

5-*Acetaminoderivat*: 10 g Phenacetin, 20 g Acetylbromid, CS₂, 30 g AlCl₃ im Sonnenlicht.⁴

35. *4-Oxybenzophenon* C₆H₅COC₆H₄OH.

4'-*Dimethylaminomethylaether*: 4-Methoxybenzoesäureanilid, Dimethylanilin, POCl₃.⁵

36. *Benzoin* C₆H₅CHOHCOC₆H₅.

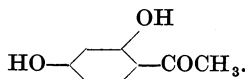
4-*Dimethylaminoderivat*: 10,6 g Benzaldehyd, 14,9 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 40 ccm A, 2 g KCN, 20 ccm Wasser 1 St. kochen, + 2 g KCN, 20 ccm Wasser 1 St. kochen. A: 86%.⁶

37. *2'-Oxychalkon* C₆H₅CH:CHCOC₆H₄OH.

5'-*Acetaminoderivat*: 4 g 5-Acetamino-2-oxyacetophenon, 4 g Benzaldehyd, 30 ccm warm. A + 30proz. NaOH schütteln, 1 St. Wb. A: fast quant.⁷

37a. *2'.4'-Dioxychalkon* C₆H₅CH:CHCOC₆H₃(OH)₂.

4-*Dimethylamino-4'-aethylaether*: 10 g p-Dimethylaminobenzaldehyd, 12 g Resacetophenonmonoäthyläther, 25 ccm A + 40 g KOH, 20 g Wasser 20 Min. 50—60°.⁸

38. *2.4-Dioxyacetophenon*

ω -*Benzoylaminoderivat*: 10 g Resorcin, 40 ccm Ä, 8,8 g Hippurylchlorid, 8 g ZnCl₂ mit HCl sättigen. A: 7,6 g.⁹

¹ SCHOLL, DISCHENDORFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 51, 453 (1918).

² D. R. P. 105103 (1899). ³ D. R. P. 103578 (1898).

⁴ KUNCKELL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 124 (1901). ⁵ D. R. P. 295495 (1916).

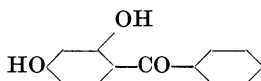
⁶ STAUDINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 3537 (1913).

⁷ KUNCKELL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 2826 (1904).

⁸ NÄGELI, TAMBOR: Helv. chim. Acta 7, 333 (1924).

⁹ SONN, FALKENHEIM: Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 2979 (1922).

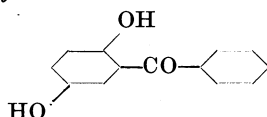
39. 2,4-Dioxybenzophenon



2'-Aminodimethylaether: 4 g N-p-Toluolsulfonylanthranilsäurechlorid, 5 g Resorcindimethylaether, 10 g AlCl_3 1 St. Wb. Mit Eg- H_2SO_4 verseifen. A: 60%.¹

4'-Dimethylaminoderivat: 20 g 4,4'-Dimethylaminobenzophenon, 11 g Resorcin, 28 g ZnCl_2 $\frac{1}{4}$ St. 220°. A: 30%.²

40. 2,5-Dioxybenzophenon

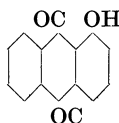


2'-Aminodimethylaether: 4 g N-p-Toluolsulfonylanthranilsäurechlorid, 5 g Hydrochinondimethylaether, 10 g AlCl_3 1 St. Wb. Mit Eg- H_2SO_4 verseifen.¹
Analog das Derivat des 3,4-Dioxybenzophenons.¹

41. ms-2-Oxybenzylacetylaceton $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})\text{COCH}_3$.

ms- α -Carbaethoxyaminoderivat: Acetylaceton, Urethan, Salicylaldehyd + etwas HCl .³

42. 1-Oxyanthrachinon

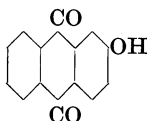


4-Aminoderivat: 4-Aminophenol, Phthalsäureanhydrid, H_2SO_4 .⁴

5,8-Dichlor-3-dimethylaminoderivat: 3,6-Dichlor-2-(2-oxy-4-dimethylaminobenzoyl)benzoesäure, H_2SO_4 1 St. Wb.⁵

5,6,7,8-Tetrachlor-3-diaethylaminoderivat: 3,4,5,6-Tetrachlor-4'-diaethylamino-2'-oxydiphenylmethancarbonsäure-2 + 8 T. 30proz. Oleum 20 Min. Wb.⁶

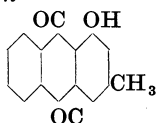
43. 2-Oxyanthrachinon



3-Aminomethylaether: 2-(3-Amino-4-methoxybenzoyl)benzoesäure, Harnstoff + 6 T. Monohydrat $\frac{1}{2}$ St. 100—130°.⁷

1,3-Diaminomethylaether: 2-(Diamino-4-methoxybenzoyl)benzoesäure, Eg kochen.⁸

44. 1-Oxy-3-methylanthrachinon



¹ ULLMANN, DENZLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 4334 (1906).

² WENZING: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 2153 (1914).

³ BIANCHI, SCHIFF: Gazz. chim. Ital. **41 II**, 90 (1911).

⁴ D. R. P. 94396 (1896).

⁵ SEVERIN: Bull. Soc. chim. France (3), **29**, 62 (1903).

⁶ HALLER, UMBGROVE: Bull. Soc. chim. France (3), **25**, 749 (1901).

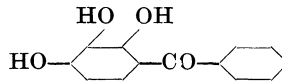
⁷ D. R. P. 281010 (1914).

⁸ D. R. P. 205036 (1908).

8-Aminoderivat: 1 g 2'-Oxy-4'-methyl-2-benzoyl-3-aminobenzoessäure, 5 ccm H_2SO_4 150°.¹

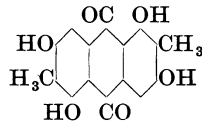
Analog 1-Oxy-5-amino-3-methylantrachinon.¹

45. 2.3.4-Trioxybenzophenon



2'-p-Toluolsulfaminotrimethyläther: Pyrogalloiltrimethyläther, N-p-Toluolsulfonylantrachinonchlorid, $AlCl_3$.²

46. 1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-dimethylantrachinon



2'.6'-Diaminoderivat: Anthrachryson, 2 Mol Formalin, 2 Mol NH_3 .³

¹ EDER, WIDMER: Helv. chim. Acta 6, 421 (1923).

² Siehe Note 1 auf S. 1407.

³ D. R. P. 188189 (1907).

Zehntes Kapitel.

Aminosäuren.

I. Alicyclische Aminosäuren

sind ausschließlich in Form ihrer *Nitrile* synthetisiert worden.

- 1-Aminomethylcyclopropylacetonitril*: Acetyltrimethylen, KCN, NH₄Cl (15).
1-Aminocyclopentancarbonsäurenitril: Cyclopentanon, KCN, NH₄Cl (1).
1-Aminocyclohexancarbonsäurenitril: Cyclohexanon, KCN, NH₄Cl (2).¹
1-Anilincyclohexanoncarbonsäurenitril: Cyclohexanon, KCN, Anilin (2).
1-Amino-3-methylcyclopentanoncarbonsäurenitril: 1-Methylcyclopentanon-3, KCN, NH₄Cl (3).
1-Aminomethylcyclohexanoncarbonsäurenitril: analog (3).
1-Aminocycloheptancarbonsäurenitril: Suberon, KCN, NH₄Cl (4).
α-Aminocyclohexylessigsäurenitril: Hexahydrobenzaldehyd, KCN, NH₄Cl (5).
1-Amino-2-methylcyclohexancarbonsäurenitril: 1-Methylcyclohexanon, KCN, NH₄Cl (6).
1-Amino-4-methylcyclohexancarbonsäure-1-nitril: analog (6).
1,4-Diaminocyclohexandicarbonsäure-1,4-dinitril: Cyclohexandion-1,4, KCN, NH₄Cl (33).

II. Aromatische Aminomonocarbonsäuren.

Methode von GRIGNARD.

- 4-Methylaminobenzoesäure*: Methylanilin, CH₃MgJ, Ä, CO₂. Auf 190—200° (7).
4-Dimethylaminobenzoesäure: Dimethylanilin, CH₃MgJ, Ä, CO₂. Auf 200° (7).
Das primär entstandene carbaminsäure Salz wird durch Erhitzen umgelagert:
$$C_6H_5N(CH_3)COOMgJ \rightarrow CH_3NHC_6H_4COOH.$$

4-Methylamino-m-toluylsäure: o-Toluidin, Dimethyl-o-toluidin, CH₃MgJ, Ä, CO₂. Auf 200° (9).

Methode von SANDMEYER.

- 4-Dimethylaminobenzonitril*: N-Dimethyl-p-phenylendiamin nach SANDMEYER (7).
4-Dimethylamino-p-tolunitril: 4-Dimethylaminobenzylamin nach SANDMEYER (10).

Mit Phosgen.

- 4-Dimethylaminobenzoylchlorid*: Dimethylanilin, COCl₂ (7).
4-Dimethylamino-α-naphthoylchlorid: Dimethyl-α-naphthylamin, COCl₂ (20).

¹ In verd. Alkohol oder mit etwas *Wasser*, das unbedingt erforderlich ist.
Meyer, Synthese I.

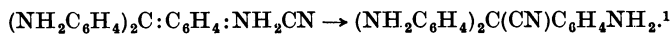
Weitere Nitrile.

Mit Ammoniumcyanid u. dgl.

- α -Aminophenyllessigsäurenitril: Benzaldehyd, KCN, NH_4Cl (8).
 α -Diaethylaminophenylacetonitril: Benzaldehyd-Na-Bisulfit, KCN, Diaethylamin (8).
 α -Amino- α -phenylpropionitril: Acetophenon, NH_4CN (11).
 α -Amino- α -phenylbutyronitril: analog (11).
1-Aminophenylaethylacetonitril: Phenylaethylketon, NH_4CN (14).
1-Amino- α -methyl- γ -phenylbutyronitril: Benzylaceton, NH_4CN (16).
 α -Anilino-4-isopropylphenylacetonitril: Cuminaldehyd-Na-Bisulfit, KCN, Anilin (17).

Weitere Synthesen mit Blausäure.

- 2-Benzamino- γ -phenylbutyronitril: 1³-Jod-2-benzamino-1-propylbenzol, KCN (12).
2-Benzamino- δ -phenylvaleronitril: 2-Benzamino-1-(δ -jodbutyl)benzol, KCN (13).
 α -Amino-4-isopropylphenylacetonitril: Hydrocuminamid, HCN (17).
 α -Anilino- γ -phenylvinylacetonitril: Cinnamalanilin, HCN (19).
5-Amino- α -naphthonitril: α -naphthylamin-5-sulfosaures Na mit KCN oder K-Ferrocyanid (20).
5-Amino- β -naphthonitril: β -naphthylamin-6-sulfosaures Na, KCN (21).
7-Amino- β -naphthonitril: analog (21).
8-Amino- β -naphthonitril: analog (21).
 γ -Amino- β -naphthonitril: analog (21).
4,4'-Bis-dimethylaminodiphenylacetonitril: 4,4'-Bis-dimethylaminobenzhydrol, HCN (24).
 α -Amino-4,4'-tetramethyldiaminodiphenylacetonitril: Auramin, KCN (24).
4,4'-A'-Triaminotriphenylacetonitril: Parafuchsin, $\text{Hg}(\text{CN})_2$, HCN (30).
Primär entsteht ein chinoides Ammoniumcyanid, das sich alsbald in Nitril umlagert:



Mit Formaldehyd.

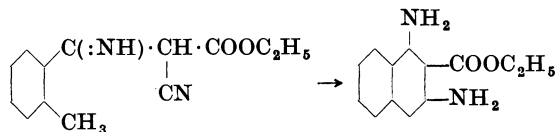
- 6-Dimethylamino-*m*-toluylsäure: Dimethyl-*p*-toluidin, Formalin, HCl (9).

Nach PERKIN.

- 4-Dimethylaminozimtsäure: 4-Dimethylaminobenzaldehyd, K-Acetat, Acetanhydrid (18).

Durch Ringschluß.

- 1,3-Diamino- β -naphthoesäureester: β -Imino- γ -phenyl- α -cyanbuttersäureester, H_2SO_4 (21):



- 1,4-Diamino- β -naphthoesäureester: analog (21).

¹ HANTZSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 287 (1900).

5.7-Diamino-1-methylnaphthoesäure-6-ester: β -Imino- γ -o-tolyl- α -cyanbutter-säureester, H_2SO_4 (22).

5.7-Diamino-1-methylnaphthalincarbonsäure-3-ester: analog (22).

5.7-Diamino-6-methylnaphthoesäure-2-ester: analog (22).

5.7-Diamino-7-methylnaphthoesäure-2-ester: analog (22).

Durch Ringsprengung.

4-Aminodiphenylcarbonsäure-2: 2-Aminofluorenon, Kalischmelze (23).

Durch Umlagerung.

4.4'-Diamino-3'-methyldiphenylcarbonsäure-3: 2'-Methylhydrazobenzolcarbon-säure-2, HCl (25).

4.4'-Diaminodiphenyllessigsäure: Dianilidoessigsäure, Anilin, HCl-Anilin (24).

4.4'-Diamino-3.3'-dimethyldiphenyllessigsäure: Dichloressigsäure, o-Toluidin (26).

4.4'-Diamino-3.5.3'.5'-tetramethyldiphenyllessigsäure: dichloressigsäures K, Na-Acetat, 2.6-Dimethylanilin. Glyoxylsäure, 2.6-Dimethylanilin, Eg (27).

Nach FRIEDEL, CRAFTS.

4.4'-Tetramethyldiaminotriphenyllessigester: Phenylglyoxylsäureester, Dimethyl-anilin, $AlCl_3$ (30).

4.4'.4''-Hexamethyltriaminotriphenyllessigester: Oxalester oder 4-Dimethyl-aminophenylglyoxylsäureester, Dimethylanilin, $AlCl_3$ (30).¹

Weitere Synthesen.

β -4-Diaethylamino- α . β -diphenylacrylsäure: 4-Diaethylaminobenzaldehyd, Ben-zylcyanid, Lauge (28).

4-Nitro-4'-dimethylaminostilbencarbonsäure-2-nitril: 5-Nitro-2-methylbenzo-nitril, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, Piperidin (29).

4-Nitro-4'-dimethylaminostilbencarbonsäure-3-nitril: analog (29).

4.4'.4''-Hexamethyltriaminotriphenyllessigsäureester: Aethoxalylchlorid, Di-methylanilin (30).

4.4''-Tetramethyldiaminotritancarbonsäure-2: o-phthalaldehydsäures Na, Di-methylanilin, $ZnCl_2$ (31).

4'.4''-Tetramethyldiaminotritancarbonsäure-3: Isophthalaldehydsäure, Di-methylanilin, $POCl_3$ (32).

4'.4''-Tetramethyldiaminotritancarbonsäure-4: analog (32).

III. Aminodicarbonsäuren.

Malonsäurederivate.

α -Anilino- β -phenylisobornsteinsäureester: Na-Anilinomalonester, Benzylchlorid (34).

4-Diaethylaminobenzalmalonamidsäurenitril: 4-Diaethylaminobenzaldehyd, Cyanacetamid, Piperidin (36).

2.4-Tetramethyldiaminobenzalmalonitril: Tetramethylaminobenzaldehyd, Malo-nitril, Piperidin (36).

4.4'-Tetramethyldiaminodiphenylmalonsäuredimethylester: 4-Dimethylamino-phenyltartronsäuredimethylester, Dimethylanilin $POCl_3$ (40).

4-Dimethylamino- β . β -diphenylisobornsteinsäure: p-Dimethylaminodiphenyl-carbinol, Malonsäure (43).

¹ Auch mit $POCl_3$.

4.4'-Tetramethyldiamino-β,β-diphenylisobornsteinsäureester: 4.4'-Tetramethylaminobenzhydrol, Malonester (43).

Dimethylaminomethylbenzylmalonsäure: Benzylmalonsäure, Dimethylamin, Formalin (44).

Diphenyldicarbonsäurederivate.

4.4'-Diaminodiphenyldicarbonsäure-2.2': Azoxy- oder Azobenzoldicarbonsäure-3.3', SnCl₂ oder Hydrazobenzoldicarbonsäure-3.3', HCl. 3-Nitrobenzaldehyd, NaOH, Zn, + HCl (37).

4.4'-Diaminodiphenyldicarbonsäure-2.3': Azobenzoldicarbonsäure-2.3', SnCl₂ (38).

4.4'-Diaminodiphenyldicarbonsäure-3.3': Hydrazobenzoldicarbonsäure-2.2', H₂SO₄. 2-Nitrobenzoesäure reduzieren (39).

Weitere Verbindungen.

4.4'-Diaminoditandicarbonsäure-3.3'-dimethylester: N.N'-Methyldianthranilsäuredimethylester, HCl (41).

4.4'-Bis-(carbaethoxymethylamino)ditandicarbonsäure-3.3'-ester: Phenylglycincarbonsäure, Formalin, HCl (41).

α-Dimethylaminodibenzoyldicarbonsäure-4.4': 4-Chlormethylbenzoesäure, N.N-Dimethylbenzylaminocarbonsäure-4, NaOH (42).

α-2-Methylamino-α-phenylaethylen-α,β-dicarbonsäure: N-1-Methylisatin, Malonsäure (35).

IV. Aminotetracarbonsäuren.

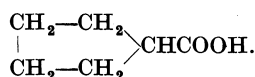
4.4'-Diaminodiphenyltetracarbonsäure-2.3.2'.3': Azobenzoltetracarbonsäure-2.3.2'.3', SnCl₂ (45).

4.4'-Diaminodiphenyltetracarbonsäure-2.6.2'.6': Azobenzoltetracarbonsäure-3.5.3'.5', SnCl₂ (46).

δ-Benzalmino-β,δ-diphenylbutan-α,γ-diester-α,γ-dinitril: Hydrobenzamid, Cyanessigeste (47).

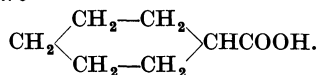
Beschreibung der Synthesen.

1. Cyclopentancarbonsäure



1-Aminonitril: 17 g Cyclopentanon, verd. A + 13 g NH₄Cl E.K. + allm. KCN, Wasser 12 Stn. stehen. A: 67%.¹

2. Cyclohexancarbonsäure



1-Aminonitril: 87 g Cyclohexanon, 65 g KCN, konz. Lösung + 55 g NH₄Cl, wäss. A 7 T stehen. A: 60 g. Oder + 0,5 ccm Wasser u. Ligroin Rohr 3 T schütteln. A: gut.^{2,3}

1-Anilinonitril: 5 g Cyclohexanon, 4,7 g Anilin, 25 ccm Eg 0° + 3,5 g KCN, wenig Wasser. A: fast 4 g.⁴

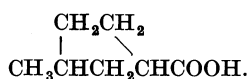
¹ ZELINSKY, STADNIKOW: Ztschr. physiol. Chem. **75**, 350 (1911).

² ZELINSKY, STADNIKOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2063 (1908). — SNESSAREW: Journ. prakt. Chem. (2), **89**, 369 (1914).

³ ZELINSKY, STADNIKOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1725 (1906).

⁴ WALTHER, HÜBNER: Journ. prakt. Chem. (2), **98**, 124 (1916).

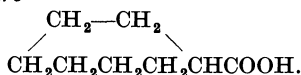
3. 3-Methylcyclopentancarbonsäure-1



1-Aminonitril: 29 g 1-Methylcyclopentanon-3, 19,5 g KCN, 16 g NH₄Cl, wäss. A 24 Stn. stehen. A: 59%.¹

Analog das Derivat der 3-Methylcyclohexancarbonsäure-1. A: 52%.¹

4. Cycloheptancarbonsäure

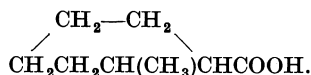


1-Aminonitril: 11,2 g Suberon, 6,5 g KCN, 5,3 g NH₄Cl, verd. A stehen. A: über 8,5 g.¹

5. Cyclohexylelessigsäure C₆H₁₁CH₂COOH.

α-Aminonitril: 9 g Hexahydrobenzaldehyd, 5,2 g KCN, 4,5 g NH₄Cl, verd. A 5 Stn. stehen. A: 80%.¹

6. 2-Methylcyclohexancarbonsäure



1-Aminonitril: 11,2 g 1-Methylcyclohexanon-2, 50 ccm Ligroin über 6,8 g KCN, 5,5 g NH₄Cl, einige Tropfen Wasser schichten, Rohr 2 Stn. 60°. 2 T stehen A: 51%.²

Analog das Derivat der 4-Methylcyclohexancarbonsäure-1. A: 60%.²

7. Benzoesäure C₆H₅COOH.

4-Methylaminoderivat: Mg, CH₃J, 2 Äqu. Methylanilin im CO₂-Strom 15 Stn. 190—200°. A: 43%.³

4-Dimethylaminoderivat: 1. Auf CH₃MgJ, Ä Dimethylanilin tropfen, 0° CO₂ einl., Rohr 200°.³ Oder 70 g Dimethylanilin, 30 g CH₃J, 5 g Mg kühlen, dann mehrere Stunden Wb. CO₂ einl. i. d. K., 24 Stn. im CO₂-Strom 215°. A: 4 g.⁴

2. 20 g Dimethylanilin, 20,7 g HJ-Dimethylanilin, 2 g Mg im CO₂-Strom 6 Stn. 190°, + 5 g HJ-Dimethylanilin 4 Stn. CO₂-Strom 225°. A: 18,3%.⁵

3. 250 g Dimethylanilin 65° + in 2 Stn. 50 g COCl₂, dann 80—100°, 1/2 St. 100°. A: 50 g.⁶

4-Dimethylaminochlorid: Dimethylanilin, übersch. COCl₂, Rohr 1 St. 50°.⁷

4-Dimethylaminonitril: N-Dimethyl-p-phenylendiamin nach SANDMEYER. A: gering.⁸

8. Phenylelessigsäure C₆H₅CH₂COOH.

α-Aminonitril: 5 g Benzaldehyd, 3,5 g KCN, 2,5 g NH₄Cl, Ligroin + 0,5 ccm Wasser 3 T stehen. A: 84%.^{1, 9, 10}

¹ Siehe Note 3 auf S. 1412.

² SKITA, LEVI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2931 (1908).

³ HOUBEN, SCHOTTMÜLLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 3739 (1909).

⁴ HOUBEN, FREUND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4819 (1909).

⁵ HOUBEN, SCHOTTMÜLLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 3747 (1909).

⁶ MEISENHEIMER, BUDKEWICZ, KANANOV: Liebigs Ann. **423**, 97 (1921).

⁷ MICHLE: Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**, 400 (1876).

⁸ AHRENS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 2958 (1887).

⁹ Siehe Note 1 auf S. 1412.

¹⁰ DUBSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 232 (1919).

α -Diaethylaminonitril: 10 g Diaethylamin auf 14,5 g Benzaldehyd, 38 g 40proz. Na-Bisulfitlösung, + 10 g KCN, konz. Lösung Wb. A: 76%.¹

9. *m*-Toluylsäure $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

4-Methylaminoderivat: 37 g CH_3J , 5,7 g Mg, 75 ccm Ä + 25 g o-Toluidin, 65 g Dimethyl-o-toluidin im CO_2 -Strom 12 Stn. 200°. A: über 2 g.²

6-Dimethylaminoderivat: 10 g Dimethyl-p-toluidin, 30 g Formalin, 10 g konz. HCl 6 T Wb. A: 70%.³

10. *p*-Toluylsäure $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

4-Dimethylaminonitril: 4-Dimethylaminobenzylamin nach SANDMEYER.⁴

11. α -Phenylpropionsäure $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

α -Aminonitril: Acetophenon + 10% Üb. konz. alk. NH_4CN Rohr 4 Stn. 80°. A: 47%, 2% Säure.⁵

Analog das Derivat der α -Phenylbuttersäure. A: 42%, 5% Säure.⁵

12. γ -Phenylbuttersäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

2-Benzaminonitril: 1³-Jod-2-benzamino-1-propylbenzol, 2fach. Üb. KCN, verd. A mehrere Stunden kochen. A: über 95%.⁶

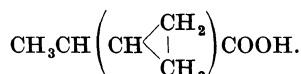
13. δ -Phenylvaleriansäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

2-Benzaminonitril: 2-Benzamino-1-(δ -jodbutyl)benzol, KCN.⁷

14. Phenyläthylessigsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

1-Aminonitril: 20 g NH_4CN , 50 g Phenyläthylketon, 25 ccm A 3 T stehen. A: 90%.⁸

15. Methylcyclopropylessigsäure



1-Aminoderivat: 8,4 g Acetyltrimethylen, 6,5 g KCN, 5,15 g NH_4Cl , 30 ccm Wasser 20 Stn. schütteln.⁹

16. α -Methyl- γ -phenylbuttersäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$.

α -Aminonitril: Benzylacetone, konz. alk. NH_4CN Rohr 80°. A: 66%, 6% Säure.¹⁰

17. 4-Isopropylphenylessigsäure $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$.

α -Aminoderivat: Hydrocuminamid, HCN.¹¹

α -Anilinonitril: 6 g Cuminaldehyd, 4 g Anilin, 30 ccm Na-Bisulfit, 38proz. Lösung, + 6 g KCN, A 40 Min. Wb. A: 84%.¹²

18. Zimtsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{CHCOOH}$.

4-Dimethylaminoderivat: 4-Dimethylaminobenzaldehyd, Acetanhydrid, K-Acetat. A: sehr gering.¹³

¹ KNOEVENAGEL, MERCKLIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 4090 (1904).

² HOUBEN, SCHOTTMÜLLER, FREUND: Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 4492 (1909).

³ BRAUN, KRUBER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 2981 (1912).

⁴ FRIEDLÄNDER, MOSZYC: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 1141 (1895).

⁵ JAWELLOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1195 (1906).

⁶ BRAUN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 1842 (1907).

⁷ BRAUN, BARTSCH: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 3386 (1912).

⁸ READ: Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 1751 (1922).

⁹ ZELINSKY, DENGIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 3360 (1922).

¹⁰ JAWELLOW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1199 (1906).

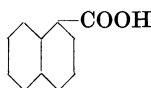
¹¹ PLÖCHL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 1316 (1881).

¹² KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 4085 (1904).

¹³ WEIL: Monatsh. Chem. **29**, 899 (1908).

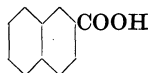
19. γ -Phenylvinylelessigsäure $C_6H_5CH:CHCH_2COOH$.

α -Anilinitril: 35 g 90proz. HCN allm. + 30 g Cinnamalanilin 0°. A: quant.¹

20. α -Naphthoesäure

4-Dimethylaminoderivat: 2 Mol Dimethyl- α -naphthylamin, 1 Mol $COCl_2$ Rohr 4 Stn. 60—70°. A: sehr gut.²

5-Aminonitril: 10 g α -naphthylamin-5-sulfosaures Na, 12 g KCN oder K-Ferrocyanid dest.³

21. β -Naphthoesäure

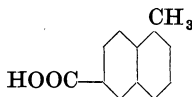
5-Aminonitril: 10 g β -naphthylamin-6-sulfosaures Na, 12 g KCN dest.⁴

Analog 7- und 8-Aminonitril⁴ und γ -Aminonitril.³

1,3-Diaminoderivat: 5 g β -Imino- γ -phenyl- α -cyanbuttersäure 0° allm. in 15 g H_2SO_4 , 15 Min. stehen.⁵

Analog 1,4-Diaminoäthylester.⁶

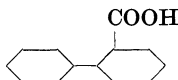
22. 1-Methylnaphthalincarbonsäure-6



5,7-Diaminoäthylester: 10 g β -Imino- γ -o-tolyl- α -cyanbuttersäureester —5° allm. in 50 g H_2SO_4 .⁷ A: 10%.

Analog das Derivat der 1-Methylnaphthalincarbonsäure-3,⁸ 6-Methylnaphthalincarbonsäure-2, A: 85%,⁷ und 7-Methylnaphthalincarbonsäure-2, A: 9%.⁷

23. Diphenylcarbonsäure-2



4-Aminoderivat: 3 g 2-Aminofluorenon, 9 g KOH, etwas Wasser 25 Min. 260°. A: 2,2 g.⁹

24. Diphenylelessigsäure $(C_6H_5)_2CHCOOH$.

4,4'-Diaminoderivat: Dianilidoessigsäure, Anilin, HCl-Anilin erhitzen.¹⁰

4,4'-Bis-dimethylaminonitril: 27 g 4,4'-Bis-dimethylaminobenzhydrol, 12 ccm A, 4 g 10proz. HCN 1 T stehen, oder KCN, 30proz. HCl.¹¹

α -Amino-4,4'-tetramethyldiaminonitril: 162 g Auramin, 2400 ccm 96proz. A, 62 g KCN 12 Stn. stehen. A: 90%.¹²

¹ MILLER, PLÖCHL, JUNGSMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 2052 (1892).

² FRIEDLÄNDER, WELMANS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 3126 (1888).

³ FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL: Techn. Gew.-Mus. Wien (2), **8**, 316 (1899).

⁴ D. R. P. 92995 (1897).

⁵ BEST, THORPE: Journ. chem. Soc. London **95**, 14 (1909).

⁶ THORPE: Journ. chem. Soc. London **91**, 1008 (1907).

⁷ ATKINSON, THORPE: Journ. chem. Soc. London **91**, 1700 (1907).

⁸ ATKINSON, THORPE: Journ. chem. Soc. London **89**, 1924 (1906).

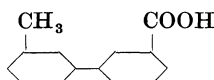
⁹ DIELS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 1766 (1901).

¹⁰ OSTROMISSELENSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 3019, 3031 (1908).

¹¹ WEIL: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 1407 (1894). — D. R. P. 75334 (1894).

¹² ALBRECHT: Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 3294 (1894).

25. 3'-Methyldiphenylcarbonsäure-3



4.4'-Diaminoderivat: 2'-Methylhydrazobenzolcarbonsäure-2 in stark. HCl 40°.¹

26. 3.3'-Dimethyldiphenylelessigsäure $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CHCOOH}$.

4.4'-Diaminoderivat: Dichloressigsäure, 4 Mol o-Toluidin Wb. rühren.²

27. 3.5.3'.5'-Tetramethyldiphenylelessigsäure $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{CHCOOH}$.

4.4'-Diaminoderivat: 1. 9,75 g Dichloressigsäure als K.-Salz, 10,5 g Na-Acetat + Wasser auf 74 ccm auffüllen, + 18,6 g 2.6-Dimethylanilin 24 Stn. Wb. A: 11,5 g.³
2. Glyoxylsäure, 2.6-Dimethylanilin, Eg mehrere Stunden stehen.³

28. α . β -Diphenylacrylsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

β -4-Diaethylaminonitril: 4-Diaethylaminobenzaldehyd, Benzylcyanid, wenig A, wenig Lauge $\frac{1}{2}$ St. Wb. A: quant.⁴

29. Stilbencarbonsäure-2 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$.

4-Nitro-4'-dimethylaminonitril: 1,5 g 5-Nitro-2-methylbenzonitril, 1,4 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 15 Tr. Piperidin 2 Stn. 120—130°. A: über 1 g.⁵
Analog das Derivat der Stilbencarbonsäure-3.⁵

30. Triphenylelessigsäure $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCOOH}$.

4.4'-Tetramethyldiaminoester: Phenylglyoxylsäureester, 30 g Dimethylanilin, 10 g AlCl_3 , CS_2 (oder Ä) Wb. A: sehr gut.⁶

4.4'.4''-Triaminonitril: Parafuchsin, A 0° + $\text{Hg}(\text{CN})_2$, HCN .⁷

4.4'.4''-Hexamethyltriaminoester: 5,84 g Oxalester, 70 ccm Dimethylanilin, 30 g AlCl_3 , 80 g Ä 1 St. stehen.⁸ Oder Aethoxalylchlorid, Dimethylanilin 100°. Oder 4-Dimethylaminophenylglyoxylsäureester, Dimethylanilin + POCl_3 oder AlCl_3 .⁸

31. Triphenylmethancarbonsäure-2 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

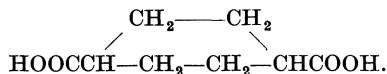
4'.4''-Tetramethyldiaminoderivat: 17 g o-phthalaldehydsäures Na, 30 g Dimethylanilin, 25 g ZnCl_2 , 100 g A 40 Stn. kochen. A: gut.⁹

32. Triphenylmethancarbonsäure-3 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

4'.4''-Tetramethyldiaminoderivat: 2,4 g Isophthalaldehydsäure, 5 g Dimethylanilin, 2 g A + allm. 3,5 g POCl_3 , Wb. A: 80%.¹⁰

Analog das Derivat der Triphenylmethancarbonsäure-4. A: fast quant.¹¹

33. Cyclohexandicarbonsäure-1.4



1.4-Diaminonitril: 21,6 g Cyclohexandion-1.4, 26 g konz. KCN , 25 g NH_4Cl , wenig Wasser stehen.¹²

¹ D. R. P. 145063 (1903). ² MEYER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**, 925 (1883).

³ HELLER: Liebigs Ann. **375**, 275 (1910).

⁴ SACHS, MICHAELIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2169 (1906).

⁵ PFEIFFER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 1808 (1915).

⁶ HALLER, GUYOT: Compt. rend. Acad. Sciences **144**, 947 (1907).

⁷ FORTELLI: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 1705 (1895).

⁸ GUYOT: Bull. Soc. chim. France (4), **1**, 942 (1907).

⁹ EBERT: Chem.-Ztg. **19**, 2039 (1895). — D. R. P. 98863 (1898).

¹⁰ SIMONIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1587 (1912).

¹¹ RASSOW, GRUBER: Journ. prakt. Chem. (2), **91**, 347 (1915).

¹² ZELINSKY, SCHLESINGER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 2888 (1907).

34. *β-Phenylisobornsteinsäure* $C_6H_5CH_2CH(COOH)_2$.

α-Anilinodiaethylester: 40 g Anilinomalonester + 3,6 g Na, 200 ccm A Wb., + 20,4 g Benzylchlorid $\frac{1}{4}$ St. Wb. A: 93%.¹

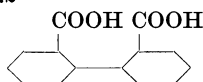
35. *α-Phenylaethylen-α.β-dicarbonssäure* $C_6H_5C(COOH):CH(COOH)$.

α-2-Methylaminoderivat: 10 g N-1-Methylisatin, 11 g Malonsäure, 20 ccm Eg 2 T 100°. A: fast quant.²

36. *Benzalmalonsäure* $C_6H_5CH:C(COOH)_2$.

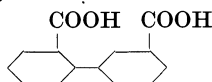
4-Diaethylaminoamidnitril: 4-Diaethylaminobenzaldehyd, Cyanacetamid zusammenschmelzen, + einige Tropfen Piperidin. A: quant.³

2.4-Tetramethylaminodinitril: 0,5 g 2.4-Tetramethylaminobenzaldehyd, 0,17 g Malonitril, 10 ccm A + 1 Tr. Piperidin Wb. A: quant.⁴

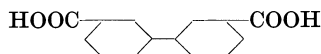
37. *Diphenyldicarbonssäure-2.2'*

4.4'-Diaminoderivat: 1. Azoxybenzol- oder Azobenzoldicarbonssäure-3.3' mehrere Stunden mit Sn, HCl kochen, 24 Stn. stehen. Oder Hydrazobenzoldicarbonssäure 3.3' mit HCl kochen. A: gut.⁵

2. 5 g 3-Nitrobenzaldehyd, 25 g NaOH 40° Bé, 40 g Wasser kochen, mit 5 g Zink entfärben, + 36 g HCl.⁶

38. *Diphenyldicarbonssäure-2.3'*

4.4'-Diaminoderivat: Azobenzoldicarbonssäure-2.3', A, Sn, HCl.⁷

39. *Diphenyldicarbonssäure-3.3'*

4.4'-Diaminoderivat: 1. Hydrazobenzoldicarbonssäure-2.2', mäßig verd. H_2SO_4 kochen. A: gut.⁸

2. 2 g 2-Nitrobenzoesäure, 12 g 50proz. Essigsäure, 1,5 g Na-Acetat + allm. 2 g Zinkstaub 35—40° mehrere Stunden stehen. A: 15%.⁹

3. 10 g 2-Nitrobenzoesäure, 10 g NaOH 40° Bé, 10 g Wasser 100° + allm. 10 g Zinkstaub kochen, bis in Wasser farblos.¹⁰

4. 2-Nitrobenzoesäure alkal. el. red. bis Beginn von H_2 -Entwicklung.¹¹

40. *Diphenylmalonsäure* $(C_6H_5)_2C(COOH)_2$.

4.4'-Tetramethylaminodimethylester: 50 g 4-Dimethylaminophenyltartronsäure-dimethylester, 50 g Dimethylanilin + allm. 20 g $POCl_3$ 80°. ¹²

¹ JOHNSON, SHEPARD: Journ. Amer. chem. Soc. **36**, 1738 (1914).

² BORSCHÉ, JACOBS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **47**, 361 (1914). — AESCHLIMANN: Journ. chem. Soc. London **1926**, 2908.

³ SACHS, MICHAELIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 2171 (1906).

⁴ SACHS, APPENZELLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 102 (1908).

⁵ GRIESS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**, 1609 (1874). — KUSSEROW: Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**, 913 (1890).

⁶ D. R. P. 69541 (1893).

⁷ PAAL, FRITZWEILER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 3598 (1892).

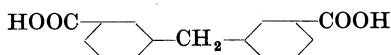
⁸ SCHULTZ, ROHDE, VICARI: Liebigs Ann. **352**, 129 (1907).

⁹ HELLER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 2690 (1908).

¹⁰ D. R. P. 43524 (1886).

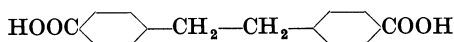
¹¹ LÖB: Ztschr. Elektrochem. **2**, 533 (1896).

¹² GUYOT, MICHEL: Compt. rend. Acad. Sciences **148**, 231 (1909).

41. *Diphenylmethandicarbonensäure-3.3'*

4.4'-Diaminodimethylester: 10 g N.N'-Methylendianthranilsäuredimethylester, 20 g Methanol + 40 g HCl-Methanol 6 Stn. Wb.¹

4.4'-Bis-(carbaethoxymethylamino)diaethylester: 195 g Phenylglycincarbonensäure, 40 g 40proz. Formalin, 1 kg A, 400 g ges. alk. HCl 10 Stn. kochen.²

42. *Dibenzylidicarbonensäure-4.4'*

α-Dimethylaminoderivat: 10 g 4-Chlormethylbenzoesäure, 10 g N.N-Dimethylbenzylaminocarbonensäure-4, konz. NaOH kochen.³

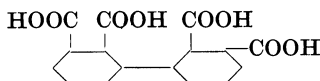
43. *β.β-Diphenylisobbernsteinsäure* (C₆H₅)₂CHC(COOH)₂.

4-Dimethylaminoderivat: 22,7 g p-Dimethylaminodiphenylcarbinol, 11 g Malonsäure, 100 ccm A kurz Wb., 15 T stehen.⁴

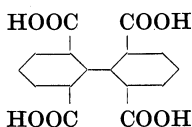
4.4'-Tetramethyldiaminodiaethylester: 4.4'-Tetramethylaminobenzhydrol, Malonester.⁵

44. *Methylbenzylmalonsäure* C₆H₅CH₂C(COOH)₂CH₃.

Dimethylaminoderivat: Benzylmalonsäure, Dimethylamin, Formalin E.K., kurz stehen. A: 90%.⁶

45. *Diphenyltetracarbonsäure-2.3.2'.3'*

4.4'-Diaminoderivat: Azobenzoltetracarbonsäure-2.3.2'.3', konz. SnCl₂-Lösung kochen.⁷

46. *Diphenyltetracarbonsäure-2.6.2'.6'*

4.4'-Diaminoderivat: 5 g Azobenzoltetracarbonsäure-3.5.3'.5', 150 ccm A, 50 ccm rauch. HCl kochen, + allm. 8 g Sn, dann noch etwas HCl.⁸

47. *β.δ-Diphenylbutan-α.α.γ.γ-tetracarbonsäure* C₆H₅CH₂C(COOH)₂CH(C₆H₅)·CH(COOH)₂.

δ-Benzalamino-α.γ-diaethylester-α.γ-dinitril: 5 g Hydrobenzamid, 50 g 95proz. A + in 2 Stn. 3,8 g Cyanessigester, wenig 95proz. A, schütteln. A: 5 g.⁹

¹ HELLER, FIESSELMANN: Liebigs Ann. **324**, 130 (1902).

² HELLER: Ztschr. Farb. **2**, 329 (1903).

³ FRIEDLÄNDER, MOSZYC: Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 1143 (1895).

⁴ BAILLON: Ann. Chim. (9), **15**, 61 (1921).

⁵ FOSSE: Compt. rend. Acad. Sciences **146**, 1042 (1908).

⁶ MANNICH, GANZ: Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 3492 (1922).

⁷ CLAUS, HEMMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**, 1759 (1883).

⁸ MEYER, WESCHER: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 447 (1917).

⁹ BECCARI: Accad. Torino **37**, 29/12 (1901).

Elftes Kapitel.

Aminooxy- und -oxocarbonsäuren.

I. Oxyaminosäuren.

Nitrile.

α-Anilino-2-oxyphenylelessigsäurenitril: Salicylalanilin-NaHSO₃, KCN oder Salicylaldehyd, Anilin, KCN (1).

α-Amino-4-oxyphenylelessigsäurenitril: 4-Oxybenzaldehyd, KCN, NH₄Cl (2).

α-Amino-4-methoxyphenylacetonitril: Anisaldehyd, KCN, NH₄Cl (2).

4-Dimethylaminomandelsäurenitril: 4-Dimethylaminobenzaldehyd, HCN (3).

β-Anilino-α-oxy-α.β-diphenylpropionitril: ms-Anilinosoxybenzoin, HCN (8).

α-4-Toluidino-β-oxy-α.δ-diphenyl-γ-butylen-α-carbonsäurenitril: Zimtaldehyd, α-4-Toluidinophenylacetonitril, KOH (9).

Weitere Verbindungen.

α-Benzalamino-β-oxy-β-phenylpropionsäure: Benzaldehyd, Glycin, NaOH (4).

4-Acetaminomethoxyzimtsäure: 4-Acetamino-3-methoxybenzaldehyd, Acetanhydrid, Na-Acetat (5).

4'-Methylamino-4-oxy-5-methylditancarbonsäure-3: Methylanilin, 2-Oxy-3-methyl-5-chlor(oxy)methylbenzoesäure (6).

4.4'-Bis-dimethylamino-α-oxydiphenylelessigsäure: Dimethylanilin, Oxalester, AlCl₃ (7).

4.4''-Tetramethyldiamino-3-oxytritancarbonsäure-4: 4'.4''-Tetramethylamino-3-oxytritan, CO₂ (10).

4.4''-Tetramethyldiamino-4-aethoxytritancarbonsäure-2: Aethoxybenzoesäure, 4.4'-Tetramethylaminobenzhydrol, H₂SO₄ (11).

4.4''-Tetramethyldiamino-α-oxytritancarbonsäure-2: 4'-Dimethylaminobenzenphenoncarbonsäure-2-methylester, Dimethylanilin, POCl₃ (12).

II. Aminodi- und -trioxycarbonsäuren.

α-2-Methoxybenzalamino-β-oxy-β-2-oxyphenylpropionsäure: 2-Methoxybenzaldehyd, Glykokoll, NaOH im *Sonnenlicht* (13).

α-Amino-3-methoxy-4-oxyphenylelessigsäurenitril: Vanillin, KCN, NH₄Cl (14).

α-Amino-β-oxy(-4-methoxyphenyl)propionsäure: Anisaldehyd, Glykokollester, Na (15).

β-Amino-β-3.4-dimethoxyphenylpropionsäure: Veratrumaldehyd, Malonsäure, NH₃ (16).

α-Amino-β-oxy-β-3-methoxy-4-oxyphenylpropionsäure: 3-Methoxy-4-carb-aethoxyoxybenzaldehyd, Glykokollester, Na (17).

III. Aminoketonsäuren.

4-Dimethylaminobenzoylameisensäureester: Dimethylanilin, Oxalester, AlCl_3 (18).

4-Dimethylaminobenzoylameisensäurechlorid: Dimethylanilin, Oxalylechlorid (18).

β -Methylamino- α -benzalaminophenylbrenztraubensäure: α -Methylaminophenyl-acetonitril, Benzaldehyd mit KOH oder KCN (19).

β -Imino-4-dimethylaminobenzoylacetonitril: 4-Dimethylaminobenzonitril, Acetonitril, Na (20).

α -(β -Naphthylamino)benzylbrenztraubensäureester: Brenztraubensäureester, Benzal- β -naphthylamin (21).

α -(α -Carbaethoxyamino)- α -benzylacetessigester: Benzaldehyd, Acetessigester, Urethan, HCl (22).

α -(α -Anilino)- α -benzylacetessigester: Benzalanilin, Acetessigester (22).

α -(γ -Carbaethoxyamino)- α -cinnamylacetessigester: Zimtaldehyd, Acetessigester, Urethan, HCl (23).

α -Anilino- δ -benzylävlinsäure: Benzalanilin, Ävlinsäure (24).

3-Aminobenzoylbenzoesäure: 3-Acetylaminophthalsäureanhydrid, Benzol, AlCl_3 (25).

6-Aminobenzoylbenzoesäure: analog (25).

4-Dimethylaminobenzoylbenzoesäure: Dimethylanilin, Phthalsäureanhydrid, AlCl_3 (25).

2-(2-Acetamino-4,5-dimethylbenzoyl)benzoesäure: Phthalsäureanhydrid, 4-Acetamino-1,2-dimethylbenzol, AlCl_3 , *Tetrachloräthan* (25a).¹ Analoge Verbindungen Acetaniliden, Dichloracetaniliden, m-Acettoluidin und Aceto-p-phenylendiamin.

α -(4-Dimethylamino)- α -benzoylzimtsäurenitril: 4-Dimethylaminobenzaldehyd, ω -Cyanacetophenon, Piperidin (26).

IV. Aminodiketonsäuren.

4-Acetaminobenzoylbrenztraubensäureester: 4-Acetaminoacetophenon, Oxalester, Na (27).

4-Aminoanthrachinoncarbonsäure-1-nitril: 1,4-Diaminoanthrachinon nach SANDMEYER (28).

5-Aminoanthrachinoncarbonsäure-1-nitril: analog (28).

1-Aminoanthrachinoncarbonsäure-2: 3'-Aminobenzophenondicarbonsäure-2,4', Oleum (29).

3-Aminoanthrachinoncarbonsäure-2: analog (29).

1-Aminoanthrachinoncarbonsäure-2-nitril: 2-Brom-1-aminoanthrachinon, CuCN, Pyridin (29).

1,4-Diaminoanthrachinoncarbonsäure-2: 2'-Amino-5'-acetaminobenzophenondicarbonsäure-2,4', H_2SO_4 (29).

V. Aminoxyketonsäuren.

4-Dimethylamino- β -2-oxybenzoylpropionsäureamid: Succinimid, 3-Dimethylaminophenol, Borsäure (30).

¹ Das Ingangkommen der Reaktion ist hier und in analogen Fällen, ebenso wie die Ausbeute von der Wahl eines geeigneten, indifferenten Lösungsmittels abhängig. Mit CS_2 , Ä oder Bzl bei niedriger Temperatur überhaupt keine Reaktion. Mit Nitrobenzol bei 120—140° A: 10%; mit *Tetrachloräthan* dagegen schon bei 100—110° A: 68%.

4-Methylamino-2-(2-oxybenzoyl)benzamid: Phthalimid, 3-Methylaminophenol, Borsäure (31).

4-Dimethylamino-2-(2-oxybenzoyl)benzoesäure: Dimethylaminophenol, Phthal säureanhydrid (31).

3.4.5.6-Tetrachlor-4-diaethylamino-2-(2-oxybenzoyl)benzoesäure: 3-Diaethyl aminophenol, Tetrachlorphthalsäureanhydrid (31).

ω-Methylcyanamido-ω-benzylacetophenon: $C_6H_5COCH[N(CH_3)_2]CH_2C_6H_5$, BrCN.¹

Beschreibung der Synthesen.

Aus:

1. *2-Oxyphenylelessigsäure* $HOC_6H_4CH_2COOH$.

α-Anilinonitril: 1. 10 g Salicylanilin-NaHSO₃ in verd. A + 5 g KCN 10 Min. Wb. A: 65%.²

2. 6,1 g Salicylaldehyd, 4,7 g Anilin, 20 g Eg E.K. + 3,3 g KCN. A: 3 g.³

2. *4-Oxyphenylelessigsäure* $HOC_6H_4CH_2COOH$.

α-Aminoderivat: 14,5 g 4-Oxybenzaldehyd, 400 ccm Ä, 7 g NH₄Cl, 20 ccm Wasser 0° schütteln 6 Stn. + 7,5 g KCN, 30 ccm Wasser. Mit 120 ccm konz. HCl, 70 ccm Wasser schütteln. A: 6 g.⁴

α-Aminomethylaethernitril: 15 g Anisaldehyd, 60 ccm Ä, 6 g NH₄Cl, 7,5 g KCN, 1 ccm Wasser 20° 6 Stn. schütteln.⁵

3. *Mandelsäure* $C_6H_5CHOHCOOH$.

4-Dimethylaminonitril: 5 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 100proz. HCN 3 Stn. 35–40°.⁶

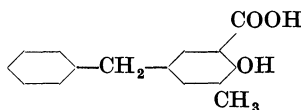
4. *β-Oxy-β-phenylpropionsäure* $HOCH(C_6H_5)CH_2COOH$.

α-Benzalaminoderivat: 37 g Glycin, 200 ccm Wasser + 106 g Benzaldehyd, 100 ccm A + 50 g NaOH, 200 ccm Wasser rühren, mehrere Stunden stehen.⁷

5. *3-Oxyzimtsäure* $HOC_6H_4CH:CHCOOH$.

4-Acetaminomethylaether: 4-Acetamino-3-methoxybenzaldehyd, Acetanhydrid, Na-Acetat 180°. ⁸

6. *4-Oxy-5-methyldiphenylmethancarbonsäure-3*



4'-Methylaminoderivat: Methylanilin + 2-Oxy-3-methyl-5-chlor(oxy)methylbenzoesäure Wb.⁹

7. *α-Oxydiphenylelessigsäure* $(C_6H_5)_2CHOHCOOH$.

4.4'-Bis-dimethylaminoäthylester: 20 g Oxalester, 80 g Dimethylanilin, 100 ccm Ä + 81 g AlCl₃, 200 ccm Ä.¹⁰

¹ STEVENS, HEMS: Journ. chem. Soc. London 1937, 856.

² KNOEVENAGEL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 4884 (1904).

³ WALTHER, HÜBNER: Journ. prakt. Chem. (2), 93, 122 (1916).

⁴ FROMHERZ: Ztschr. physiol. Chem. 70, 353 (1911).

⁵ ALOY, RABOUT: Bull. Soc. chim. France (4), 7, 516 (1910).

⁶ SACHS, LEWIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 35, 3571 (1902).

⁷ ERLÉNMEYER, FRÜSTÜCK: Liebigs Ann. 284, 41 (1894).

⁸ KHOTINSKY, JACOPSON-JACOPMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 3102 (1909).

⁹ D. R. P. 236 046 (1911).

¹⁰ GUYOT: Bull. Soc. chim. France (4), 1, 934 (1907).

8. α -Oxy- α , β -diphenylpropionsäure $C_6H_5CH_2COH(C_6H_5)COOH$.
 β -Anilininitril: ms-Anilindesoxybenzoin, 100proz. HCN Rohr 24 Stn. 40—60°.¹
9. β -Oxy- α , δ -diphenyl- γ -butylen- α -carbonsäure $C_6H_5CH:CHCHOHCH(C_6H_5)COOH$.
 α -4-Toluidininitril: 30 g Zimtaldehyd, 66 g α -4-Toluidinophenylelessigsäurenitril, 400 g A, 4 g KOH $\frac{1}{2}$ St. kochen.²
10. 3-Oxytritan-carbonsäure-4 $(C_6H_5)_2CHC_6H_3OHCOOH$.
4'.4''-Tetramethyl-diaminoderivat: 4'.4''-Tetramethylamino-3-oxytritan + CO_2 Rohr mehrere Stunden 160—170°.³
11. 4-Oxytritan-carbonsäure-2 $(C_6H_5)_2CHC_6H_3OHCOOH$.
4'.4''-Tetramethyl-diaminoäthylester: kl. Üb. 3-Aethoxybenzoesäure, 4.4'-Tetramethylaminobenzhydrol, 10 T. 90proz. H_2SO_4 0° 3 Stn. rühren. A: 18%.⁴
12. α -Oxytritan-carbonsäure-2 $(C_6H_5)_2COHC_6H_4COOH$.
4'.4''-Tetramethyl-diaminomethylester: 2 g 4'-Dimethylaminobenzophenon-carbonsäure-2-methylester, 4 g Dimethylanilin, 4 g $POCl_3$ $\frac{1}{2}$ Stn. Wb. A: vorzüglich.⁵
13. β -Oxy- β -2-oxyphenylpropionsäure $HOC_6H_5CHOHCH_2COOH$.
 α -2-Methoxybenzalamino- β -2-methylestersäure: 27,2 g 2-Methoxybenzaldehyd, 7,5 g Glykokoll, 30 ccm Wasser + 15 g NaOH, 40 ccm A schütteln. 2 T Sonnenlicht stehen. A: 90%.⁶
14. 3.4-Dioxyphenylelessigsäure $(HO)_2C_6H_3CH_2COOH$.
 α -Amino-3-methylesternitril: 17,5 g Vanillin, 400 ccm Ä, 7 g NH_4Cl , 20 ccm Wasser 0° + allm. 7,5 g KCN, 30 ccm Wasser 12 Stn. schütteln. A: gering.⁷
15. β -Oxy- β -(4-oxyphenyl)propionsäure $HOC_6H_5CHOHCH_2COOH$.
 α -Amino-4-methylester: 23,6 g Anisaldehyd, 9 g Glykokollester, 4 g Na, Ä 24 Stn. schütteln.⁸
16. β -3.4-Dioxyphenylpropionsäure $(HO)_2C_6H_3CH_2CH_2COOH$.
 β -Aminodimethylester: 3 g Veratrumaldehyd, 1,88 g Malonsäure, 10 ccm 10proz. NH_3 , A $\frac{1}{2}$ Stn. Wb. A: 59%.⁹
17. β -Oxy- β -3.4-dioxyphenylpropionsäure $(HO)_2C_6H_3CHOHCH_2COOH$.
 α -Amino-3-methylester: 39 g 3-Methoxy-4-carbaethoxyoxybenzaldehyd, 8,9 g Glykokollester, Ä + 2 Atome Na 2 T schütteln.⁸
18. Benzoylameisensäure $C_6H_5COCOOH$.¹⁰
4-Dimethylaminoäthylester: 80 g $AlCl_3$, 150 g Ä + 30 g Oxalester, 49 g Dimethylanilin, 150 g Ä. A: über 60%.
4-Dimethylaminochlorid: 12,1 g Dimethylanilin, 50 ccm Ä 0° auf 6,5 g Oxalylchlorid, 50 ccm Ä in $\frac{1}{2}$ St, 15 Stn. 0°. A: sehr gut.¹¹

¹ MILLER, PLÖCHL, STRAUSS: Ber. Dtsch. chem. Ges. 25, 2069 (1891).² MILLER, PLÖCHL: Ber. Dtsch. chem. Ges. 31, 2718 (1898).³ D. R. P. 286744 (1915). ⁴ FRITSCH: Liebigs Ann. 329, 71 (1903).⁵ FISCHER, RÖMER: Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 2936 (1909).⁶ ERLÉNMEYER, BADE: Liebigs Ann. 337, 223 (1904).⁷ BLOCH: Ztschr. physiol. Chem. 93, 238 (1917).⁸ ROSENMUND, DORNSAFT: Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 1744 (1919).⁹ RODIONOW, FEDOROWA: Arch. Pharmaz. 266, 119 (1928).¹⁰ Siehe Note 10 auf S. 1421.¹¹ STAUDINGER, STOCKMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 3489 (1909).

19. *Phenylbrenztraubensäure* $C_6H_5CH_2COCOOH$.

β -*Methylamino- α -benzalaminoderivat*: α -Methylaminophenylacetonitril, Benzaldehyd, + alk. KOH oder KCN.¹

20. *Benzoylessigsäure* $C_6H_5COCH_2COOH$.

β -*Imino-4-dimethylaminonitril*: 4-Dimethylaminobenzonitril, Acetonitril, Na. A: mittel.²

21. *Benzylbrenztraubensäure* $C_6H_5CH_2CH_2COCOOH$.

α -(β -*Naphthylamino*)*aethylester*: Brenztraubensäureester, Benzal- β -naphthylamin, $CHCl_3$ (oder Bzl) stehen. A: gering.³

22. α -*Benzylacetessigsäure* $C_6H_5CH_2CH(COCH_3)COOH$.

α -(α -*Carbaethoxyamino*)*aethylester*: Benzaldehyd, wenig konz. HCl auf Acetessigester, Urethan, A.⁴

α -(α -*Anilino*)*aethylester*: Benzalanilin, Acetessigsäureester.⁵

23. α -*Cinnamylacetessigsäure* $C_6H_5CH:CHCH(COCH_3)COOH$.

α -(γ -*Carbaethoxyamino*)*aethylester*: Acetessigester, Urethan, Zimtaldehyd + wenig HCl.⁴

24. δ -*Benzylävlävlinsäure* $C_6H_5CH_2CH_2COCH_2CH_2COOH$.

α -*Anilinderivat*: 18 g Benzalanilin, 15 g Ävlävlinsäure, A 1 T stehen. A: 15 g.⁶

25. *2-Benzoylbenzoesäure* $C_6H_5COC_6H_4COOH$.

3-Aminoderivat: 6,8 g 3-Acetylaminophthalsäureanhydrid, 50 ccm Bzl + allm. 9 g $AlCl_3$ Wb. Mit 50 ccm 10proz. HCl verseifen.⁷

Analog *6-Aminoderivat*.⁷

4-Dimethylaminoderivat: 200 g Dimethylanilin, 800 g CS_2 + allm. 200 g $AlCl_3$ + 100 g Phthalsäureanhydrid $\frac{1}{4}$ St. stehen. A: 75%.⁸

25a. *4.5-Dimethylbenzoylbenzoesäure*.

2-(2-Acetaminoderivat: Phthalsäureanhydrid, 4-Acetamino-1.2-dimethylbenzol, Tetrachloraethan, $AlCl_3$ 100—110°. A: 68%.⁹

26. α -*Benzoylzimtsäure* $C_6H_5C(COC_6H_5):CHCOOH$.

α -(*4-Dimethylamino*)*nitril*: 3 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 3 g ω -Cyanacetophenon, A + 2 Tr. Piperidin. A: 5 g.¹⁰

27. *Benzoylbrenztraubensäure* $C_6H_5COCH_2COCOOH$.

4-Acetaminoaethylester: 4-Acetaminoacetophenon, 4 Mol Oxalester, 2 Atome Na 4 Stn. Wb. rühren. A: 60%.¹¹

¹ MILLER, PLÖCHL, KOLLEGORSKY: Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 2717 (1898).

² MEYER: Journ. prakt. Chem. (2), **92**, 185 (1915).

³ SIMON, MANGIN: Compt. rend. Acad. Sciences **144**, 1278 (1907).

⁴ BIANCHI, SCHIFF: Gazz. chim. Ital. **41** II, 88 (1911).

⁵ TAYLOR: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 942 (1903). — FRANCIS: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 938 (1903). ⁶ MAYER: Bull. Soc. chim. France (3), **33**, 397 (1905).

⁷ LAWRENCE: Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 1878 (1920).

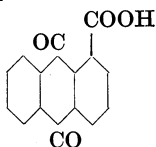
⁸ HALLER, GUYOT: Bull. Soc. chim. France (3), **25**, 168 (1901).

⁹ KRÄNZLEIN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 1952 (1937).

¹⁰ KAUFFMANN: Ber. Dtsch. chem. Ges. **50**, 527 (1917).

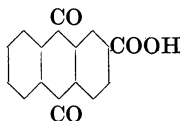
¹¹ BÜLOW, NOTTBOHM: Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 2696 (1903).

28. Anthrachinoncarbonsäure-1



4-Aminonitril: 1.4-Diaminoanthrachinon nach SANDMEYER. A: über 90%.¹
Analog 5-Aminonitril. A: 40%.¹

29. Anthrachinoncarbonsäure-2



1-Aminoderivat: 10 g 3'-Aminobenzophenondicarbonsäure-2.4', 100 g 10proz. Oleum $\frac{1}{4}$ St. 180°. A: 30%.²

Analog 3-Aminoderivat. A: 70%.²

1-Aminonitril: 15 g 2-Brom-1-aminoanthrachinon, 5 g CuCN, 50 g Pyridin 24 Stn. 150°.³

1.4-Diaminoderivat: 10 g 2'-Amino-5'-acetaminobenzophenondicarbonsäure-2.4', 60 g 95proz. H₂SO₄ kurz 190°.⁴

30. β -2-Oxybenzoylpropionsäure (HOC₆H₄CO)CH₂CH₂COOH.

4-Dimethylaminoamid: 9,9 g Succinimid, 13,7 g 3-Dimethylaminophenol, 14 g Borsäure 150—175°.⁵

31. 2-(2-Oxybenzoyl)benzoesäure HOC₆H₄COC₆H₄COOH.

4-Methylaminoamid: Phthalimid, 3-Methylaminophenol, Borsäure 150—160°.⁶

4-Dimethylaminoderivat: 30 g Dimethylaminophenol, 30 g Phthalsäureanhydrid, + 150 g Bzl 10 Stn. kochen oder mehrere Stunden bei 100° verschmelzen.⁷

3.4.5.6-Tetrachlor-4-diaethylaminoderivat: 36 g 3-Diaethylaminophenol, 36 g Tetrachlorphthalsäureanhydrid im CO₂-Strom $\frac{1}{2}$ St. 120° rühren. A: 96%.⁸

¹ GATTERMANN: Liebigs Ann. **393**, 176 (1912).

² D. R. P. 248838 (1912).

³ D. R. P. 275517 (1914).

⁴ D. R. P. 261885 (1913).

⁵ WEINSCHENK: Ztschr. Farb. **2**, 409 (1903).

⁶ D. R. P. 162034 (1905).

⁷ D. R. P. 85931 (1896), 87068 (1896).

⁸ ORNDORF, ROSE: Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 2110 (1916).

Namen- und Sachverzeichnis.

- Aceanthrenchinon 911, 921, 1119.
 Acenaphthanthrachinon 925, 929.
 Acenaphthen 502.
 — aldehyd 745.
 Acenaphthenon 819, 832.
 Acenaphthindandion 897, 900.
 Acenaphthoesäure 1114, 1115, 1129.
 Acenaphthoylpropionsäure 1290, 1298.
 Acenaphthylbenzylketon 843.
 Acetaconitsäure 352, 357.
 — aldehyd 109, 110. Stabilisieren 43, 44.
 — — disulfosäure 156.
 — aminoacetophenon 1397, 1401.
 — — benzoylbrenztraubensäure 1420, 1423.
 — — butyrophenon 1397, 1402.
 — — cyclotetramethylenbenzoylbenzoesäure 1399.
 — — — trimethylenbenzoylbenzoesäure 1399.
 — — dimethylbenzoylbenzoesäure 1420, 1423.
 — — oxyacetophenon 1399, 1406.
 — — — chalkon 1400, 1406.
 — — — zimtsäure 1419, 1421.
 — — propiophenon 1397, 1402.
 — butyraldol 157, 164.
 — essigsäure 304, 307, 311.
 Acetoethylalkohol 159, 163.
 — — phenol 967, 968, 980.
 — butylalkohol 160, 163.
 — cymol 795, 809.
 — diaethylphenol 968, 969.
 — dimethyl-6-aethylphenol 968.
 — evernon 1002, 1009.
 Acetoin 158, 159, 163.
 Acetol 158, 162.
 Aceto-2-methylaethylphenol 968.
 Aceton 112, 116, 117, 118, 119, 120, 121.
 Acetonaphthol 969, 986.
 — naphthon 818, 831.
 Acetonbromoforn 55, 57.
 — chloroform 52, 55, 57.
 Acetonitril 173, 174. Kat. 4, 16.
 Acetonoxalsäure 325, 328.
 — tetracarbonsäure 353, 358.
 — tricarbonsäure 351, 354.
 Acetonylacetessigsäure 327, 329.
 — aceton 148, 150.
 — acetylaceton 149, 154.
 — benzoylessigsäure 1303.
- Acetocampher 888, 894.
 — carboxybernsteinsäure 351, 355.
 — cyclohexen 776, 779.
 — malonsäure 333, 339.
 — phenol 972, 976.
 Acetophenon 789, 790, 791, 792, 794, 796, 798, 1401.
 — carbonsäure 1273, 1276.
 — oxalsäure 1299, 1303.
 — pinakon 673, 674, 682.
 — tricarbonsäure 1310, 1319.
 Acetopropylalkohol 159, 160, 163.
 — triaethylphenol 968.
 — valeriansäure 308.
 — vanillon 1013.
 — -xylol 967, 972, 980.
 Acetpropionaldol 157, 163.
 Acetylacenaphthen 847.
 — acetodimethylphenol 1005.
 — — methylphenol 1005.
 — aceton 146, 150.
 — acetonaphthol 1005.
 — — phenol 1005, 1011.
 — acrylsäure 310, 323.
 — adipinsäure 337, 342.
 — allendicarbonsäure 337, 346.
 — anthracen 842, 843.
 — benzoylameisensäure 1299, 1303.
 — — essigsäure 1300, 1303.
 — — propionsäure 1303.
 — bernsteinsäure 334, 339.
 — butantricarbonsäure 352, 355.
 — buttersäure 309, 313.
 — capronsäure 309, 315.
 — carboxybernsteinsäure 351, 354.
 — — glutarsäure 351, 355.
 — — pimelinsäure 352, 356.
 — chlorid 174.
 — cyclohexancarbonsäure 1265, 1268.
 — — hexanon 895.
 — — hexen 776, 778.
 — — penten 775, 777.
 — diazoessigester 325, 328.
 — dibenzoylaethan 941, 944.
 — dibenzyl 1404.
 — dicarboxyadipinsäure 353, 358.
 Acetylen 35, 36, 37.
 — alkohole 82.
 — carbonsäuren 184.
 — dicarbonsäure 222.
 Acetylfluoren 843.

- Acetylglutaconsäure 337, 345.
 — glutarsäure 335, 340.
 — glyoxylsäure 328.
 — heptantricarbonsäure 352, 356.
 — hydrindencarbonsäure 1274, 1282.
 — hydrindon 897, 902.
 — hydrozimsäure 1274, 1278.
 — isovaleriansäure 309, 315.
 — kresol 967, 969, 970, 977.
 — malonsäure 332, 333, 338.
 — menthon 887, 892.
 — mesoxyloxyd 146, 153.
 — methantricarbonsäure 351, 354.
 — methylcaproylmethan 146, 152.
 — — cyclopentanon 887, 892.
 — — heptanon 146, 154.
 — — methylhydrozimsäure 1274, 1279.
 — naphthol 967, 969, 971, 972, 985, 986.
 — oxyhydrochinon 1026, 1036.
 — pelargonsäure 305, 321.
 — pentan 120, 125.
 — peroxyd 7.
 — phenanthren 843.
 — phenylacetylen 814, 827.
 — — essigsäure 1274, 1278.
 — phloroglucin 1026, 1036.
 — pinakolin 146, 151.
 — propionylbuttersäure 327, 329.
 — propiophenon 895, 899.
 — pseudojonon 147, 154.
 — pyrogallol 1027, 1037.
 — tetralon 895.
 — tetraphthen 843.
 — tricarballylsäure 352, 355.
 — valeriansäure 309, 315.
 — zimsäure 1274, 1281.
 Acrolein 134, 138.
 Acyloine 146, 158.
 Acyloinkondensation 987, 988.
 1.4-Addition 792, 839, 870, 927, 1146, 1382.
 1.6- — 637.
 Adipindialdehyd 144, 150.
 — säure 197, 198, 203, 204.
 Adipinylbisacetessigsäure 352, 357.
 — dimalonsäure 353, 359.
 Aethan 4, 5, 7, 14, 15, 16.
 — hexacarbonsäure 262, 263.
 — tetracarbonsäure 244, 249.
 — tricarbonsäure 224, 231.
 — triessigsäure 234.
 Aether, Kat. 4, 394. Ungünstig 152, 334.
 Aethinylcyclohexanol 558, 578.
 — pentanol 558, 578.
 Aethylacenenaphthen 503, 550.
 — acetat, Kat. 21, 39. S. a. Essigester.
 — acetessigsäure 304, 307, 314.
 — acetophenon 794, 803.
 — acetonilmalonsäure 332, 342.
 — acetylaceton 147, 151.
 — acetylbernsteinsäure 334, 335, 342.
 — — carboxyglutarsäure 351, 356.
 — — cyclohexanon 887, 891.
 — — pentanon 887, 890.
 — — dibenzyl 853.
 Aethylacetyldioxybenzol 1002, 1008.
 — acetylen 36, 37.
 — acetylglutarsäure 335, 343.
 — — malonsäure 332, 333, 341.
 — — propionsäure 304, 315.
 — — tricarballylsäure 352, 356.
 — aethylcyclopentenylketon 776, 783.
 — aethyloncylohexanon 883, 893.
 — alanin 367, 370.
 — alkohol 39, 55. S. a. Alkohol.
 — allylacetone 813, 825.
 — — carbinol 72, 76.
 — — carboxybernsteinsäure 241, 242, 243.
 — — keton 137, 140.
 — — malonsäure 215, 220.
 — — phenylcarbinol 598, 611.
 — — tolylcarbinol 598, 612.
 — aminobuttersäure 368, 371.
 — — caprylsäure 368, 373.
 — — essigsäure 367, 370.
 — — toluylaldehyd 1396, 1401.
 — amylcarbinol 44, 64.
 — — keton 112, 113, 114, 118, 121, 127.
 — anilin 1345, 1350.
 — anthracen 499.
 — anthron 841, 855.
 — benzalacetone 813, 824.
 — benzaldehyd 745.
 — — amid 1091, 1100.
 — — hydrylamin 1347.
 — benzoensäure 1088, 1100.
 — benzol 393, 394, 396, 397, 398, 401, 403, 404, 406, 407, 408.
 — benzonitril 1093, 1100.
 — — phenon 834, 848.
 — benzoylameisensäure 1278.
 — — dioxybenzol 1002.
 — — orthobenzoensäure 1286, 1293.
 — benzyläthylen 429, 433.
 — — anilin 1347.
 — — benzoylessigsäure 1288, 1294.
 — — campholsäure 1113, 1125.
 — — carbinol 583, 590.
 — — keton 789, 790, 791, 792, 798, 802.
 — bernsteinsäure 193, 204.
 — bisdioxyphenylcarbinol 724, 731.
 — butandiol 87, 95.
 — butylcarbinol 44, 64.
 — butylendicarbonsäure 215, 220.
 — butylketon 112, 118, 125, 126.
 — — malonsäure 189, 209.
 — — phenylcarbinol 585, 596.
 — butyryldioxybenzol 1008.
 — campher 760, 784.
 — caproyldioxybenzol 1008.
 — carboxyadipinsäure 225, 226, 236.
 — — bernsteinsäure 224, 233.
 — — glutaconsäure 241, 242.
 — chalkon 840, 856.
 — citronellal 73.
 — crotonaldehyd 133, 139.
 — crotonsäure 180, 182.
 — cyanessigsäure 191, 202.
 — cyclobutylketone 759, 763.

- Aethylcycloheptan 380, 385.
 — — heptanol 533, 564.
 — — hexan 380, 385.
 — — hexanol 553, 554, 562.
 — — hexanon 756, 764.
 — — hexenoncarbonsäure 1264, 1269.
 — — hexylacetaldehyd 736, 741.
 — — — carbinol 555, 564.
 — — — keton 759, 767.
 — — pentanol 553, 561.
 — — pentanoncarbonsäure 1263, 1267.
 — — penten 381.
 — — pentenylaceton 774, 780.
 — — pentylcarbinol 555, 569.
 — — propylketon 758, 762.
 — decylketon 119, 130.
 — desoxybenzoin 836, 850.
 — desylidenaethylketon 912, 919.
 — diacetonamin 364, 366.
 — diacetyldioxybenzol 1028, 1038.
 — — essigsäure 326, 330.
 — — propionsäure 327, 331.
 — dibenzoylmethan 907.
 — dibenzylcarbinol 621, 629.
 — dihydroresorcin 659, 671.
 — diisoamylphenylmethan 403, 427.
 — dioxystyrylketon 1004, 1012.
 — diphenyl 445, 464.
 — — aceton 838, 851.
 — — aethylketon 839, 852.
 — — carbinol 620, 627.
 — diphenylencarbinol 624, 632.
 — diphenyllessigsäure 1117, 1132.
 — — valeriansäure 1117, 1132.
 — dipropionylidioxybenzol 1028, 1038.
 — dipropylcarbinol 49, 52, 67.
 — — phenylmethan 402, 426.
 — ditan 448, 451, 466.
 — eikosanol 53, 71.
 Aethylen 25, 29, 30.
 — acetessigsäure 1265.
 — acetondicarbonsäure 1306, 1331.
 — acetylbernsteinsäure 337, 346.
 — bisacetessigsäure 349.
 — — cetylaceton 149, 155.
 — cyclopentandiondicarbonsäure 1308, 1316.
 — dinapthol 693, 703.
 — tetracarbonsäure 257, 258.
 — tricarbonsäure 241, 242.
 Aethylfenchylalkohol 557, 576.
 — fulven 382, 410.
 — glutarsäure 195, 205.
 — heptadecylketon 113, 132.
 — heptadienol 73, 81.
 — heptan 22.
 — heptandiol 88, 99.
 — heptanon 115, 129.
 — heptenol 73, 79.
 — heptenon 137, 142.
 — heptylketon 119, 129.
 — hexahydrobenzylcarbinol 556, 566.
 — hexanol 43, 65.
 — hexen 25, 32.
 — — aldehyd 133, 139.
 Aethylhexenol 74, 78.
 — hexenon 137, 142.
 — hexylketon 113, 128.
 — — malonsäure 189, 211.
 — — hydracrylsäure 271, 277.
 — — hydrindylketon 816, 825.
 — — hydrobenzoin 673, 682.
 — — — zimtcarbonsäure 1159, 1166.
 Aethylidenacetessigsäure 310, 323.
 — aceton 135, 136, 140.
 — acetylaceton 147, 153.
 — bisacetessigsäure 348, 350.
 — — aethylbenzol 455.
 — — benzoylaceton 948, 950.
 — — oxallessigsäure 353, 359.
 — — propylbenzol 451, 467.
 — buttersäure 179, 181.
 — campher 775, 787.
 — dibrenzatechin 722, 727.
 — diglutaconsäure 258, 259.
 — dihydrochinon 722, 727.
 — dimalonsäure 247, 251.
 — diphenylcyclohexen 511.
 — diresorcin 722, 727.
 — glutaconsäure 221, 222.
 — glutarsäure 217, 220.
 — malonsäure 215, 218.
 — propionsäure 179, 181.
 — propiophenon 813, 822.
 Aethylisoamylcarbinol 44, 64.
 — — carboxybernsteinsäure 225, 240.
 — — keton 112, 127.
 — isobutylacetessigsäure 305, 321.
 — — carbinol 42, 62.
 — — carboxybernsteinsäure 225, 240.
 — — keton 112, 113, 118, 120, 126.
 — isohexylketon 113, 128.
 — isophthalsäure 1156, 1164.
 — isopropenyl 136, 140.
 — isopropylacetessigsäure 305, 319.
 — — acetylbernsteinsäure 334, 345.
 — — benzol 402, 419.
 — — carbinol 43, 44, 48, 61.
 — — carboxybernsteinsäure 225, 238.
 — — — glutarsäure 225, 239.
 — — essigsäure 171, 177.
 — — keton 112, 113, 115, 120, 124.
 — — phenylcarbinol 585, 595.
 — ketol 158, 162.
 — malonsäure 189, 190, 202.
 — menthan 380, 386.
 — menthon 757, 772.
 — mesitylen 395, 420.
 — methylaminoheptanol 1380.
 — — säureoctenon 310, 324.
 — naphthalin 438, 439, 441.
 — naphthoesäure 1115, 1129.
 — naphthol 606, 618.
 — naphthylketon 819, 831.
 — nonadienol 75, 81.
 — nopinol 574.
 — octadecanol 53, 71.
 — octandiol 100.
 — octenol 73, 80.
 — octylketon 119, 129.

- Aethylencyclohexanno 887, 889.
 — — pentanon 887, 889.
 — — methylsäureheptanoldionsäure 360, 363.
 Aethylxolessigsäure 334, 339.
 — — aethylmalonsäure 288, 292.
 — — oxycyclohexylcarbinol 653, 660.
 — — propylmalonsäure 288, 292.
 — — styrylketon 972, 984.
 — — pentadecylketon 113, 119, 132.
 — — pentandiol 89, 97.
 — — dion 161, 167.
 — — pentanol 52, 63.
 — — pentatriacontanol 51, 71.
 — — pentinol 83, 84.
 — — phenaethylketon 789, 804, 1402.
 — — phenol 586, 600, 601.
 — — phenylacetnitril 1094, 1105.
 — — acetylen 436, 437.
 — — aethylamin 1347.
 — — benzhydrylcarbinol 636, 644.
 — — benzylacetophenon 791.
 — — carbinol 582, 583, 584, 588.
 — — dioxyphenylcarbinol 713, 718.
 — — glykolsäure 1207, 1216.
 — — propylamin 1347.
 — — valeronitril 1094, 1108.
 — — pinakolin 115, 128.
 — — pinenalkohol 556, 573.
 — — propargylalkohol 82, 84.
 — — propenylcarbinol 72, 76.
 — — propionsäure 184, 185, 186.
 — — propionylacetone 147, 152.
 — — cyclopentan 760.
 — — — pentanon 887, 892.
 — — dioxybenzol 1008.
 — — fluoren 841, 857.
 — — propiophenon 794, 806.
 — — propylacetophenon 797, 810.
 — — acetylbernsteinsäure 334, 345.
 — — acrolein 134, 140.
 — — benzol 395, 419.
 — — benzylcarbinol 585, 596.
 — — carbinol 44, 60.
 — — carboxybernsteinsäure 225, 238.
 — — cyclopropylcarbinol 555, 566.
 — — essigsäurenitril 173, 177.
 — — keton 112, 114, 117, 118, 124.
 — — malonsäure 189, 207.
 — — phenylcarbinol 585, 595.
 — — pulegol 574.
 — — sabinaketol 557, 576.
 — — salicylaldehyd 961, 977.
 — — styrylcarbinol 597, 610.
 — — isobernsteinsäure 1160, 1168.
 — — keton 813, 822.
 — — tartronsäure 288, 291.
 — — tetralin 440, 550.
 — — tetralon 818, 827.
 — — thujon 785.
 — — toluol 394, 396, 401, 411.
 — — tolylaethylenglykol 655, 667.
 — — carbinol 582, 591.
 — — tridecylketon 119, 131.
 — — phenylmethylketon 862, 874.
 Aethyltritan 487, 518.
 — — undecanol 53, 70.
 — — undecylketon 114, 119, 131.
 — — valerophenon 795, 809.
 — — valeryldioxybenzol 1008.
 — — zimtaldehyd 746, 750.
 — — säure 1111, 1112, 1123.
 Aktive Strahlen 30.
 Alanin 367, 370.
 Aldehydpropionsäure 302, 312.
 Aldole 155, 157, 162.
 Alizarin 1032, 1033, 1044.
 Alkohol Kat. 33, 334, 341, 988, 990, 1000, 1207, 1262, 1325. Ungünstig 224, 352, 1172.
 Alkylidenbisacetessigester 347.
 Allentricarbonsäure 241, 244.
 Allocamphotetinsäure 1145, 1154.
 — — chrysoketon 866, 872.
 — — — carbonsäure 1290, 1296.
 — — isoleucin 367, 372.
 Allonsäure 295, 298.
 Allylacetessigsäure 310, 323.
 — — acetone 137, 140.
 — — acetylacetone 147, 154.
 — — benzaldehyd 746, 751.
 — — benzol 428, 429, 430, 482.
 — — borneol 558, 579.
 — — brenzcatechin 659, 671.
 — — campholensäure 1076, 1085.
 — — carbinol 72, 76.
 — — carboxybernsteinsäure 241, 242, 243.
 — — citronellal 73.
 — — cumylcarbinol 598, 612.
 — — cyclohexan 381, 386.
 — — — hexanol 557, 570.
 — — — hexanon 775, 780.
 — — diphenylaethylenglykol 676, 689.
 — — carbinol 622, 632.
 Allylen 36, 37.
 Allylessigsäure 179, 181.
 — — fenchylalkohol 558, 580.
 — — guajacol 659.
 — — kresol 603, 608, 609.
 — — malonsäure 215, 218.
 — — menthon 775, 785.
 — — naphthalin 461, 502.
 — — naphthol 623, 627.
 — — phenol 603, 608.
 — — phenylcarbinol 598, 609.
 — — — malonsäure 1160, 1167.
 — — — tolylcarbinol 622, 632.
 — — pinakolin 137, 142.
 — — protocatechualdehyd 1004, 1011.
 — — pulegol 559, 579.
 — — pyrogallol 715, 717.
 — — toluol 428, 432.
 — — tolylcarbinol 597.
 ALOY, RABAUT 1205.
 Altronsäure 295, 298.
 Aluminium, aktivieren 793.
 — — chlorid-Kochsalzschmelze 910, 926, 1016, 1082, 1033, 1041, 1044, 1045, 1047, 1050, 1051, 1052, 1324, 1325, 1336.

- Aluminiumoxyd Kat. 28.
 Ameisensäureester Kat. 25.
 Aminoacetophenon 1397, 1401.
 — aminomethylphenyl-naphthalin 1359, 1367, 1368.
 — — phenylbenzofluoren 1362, 1371.
 — — — dihydroanthracen 1362, 1370.
 — — — fluoren 1362, 1369.
 — — — naphthalin 1359, 1367.
 — amylobenzol 1345.
 — anthrachinon 1399, 1405.
 — — carbonsäure 1420, 1424.
 — benzhydrylamin 1361, 1364.
 — — tetraphenylmethan 1348, 1356.
 — benzoylbenzoesäure 1420, 1423.
 — benzyl-naphthalin 1346, 1355.
 — bisaminophenyldihydroanthracen 1373, 1376.
 — buttersäure 367, 368, 371.
 — butyltoluol 1345, 1352.
 — capronsäure 368, 372.
 — caprylsäure 367, 373.
 — cetylbenzol 1345.
 — chalkon 1398, 1404.
 — cycloheptancarbonsäure 1409, 1413.
 — — hexancarbonsäure 1409, 1412.
 — — hexylbenzol 1345, 1346, 1353.
 — — — essigsäure 1409, 1413.
 — — pentancarbonsäure 1409, 1412.
 — diaethylessigsäure 367, 372.
 — dibenzyl 1348, 1354.
 — dimethylanthrachinon 1399.
 — — pentanolsäure 369, 374.
 — — valeriansäure 367, 372.
 — dioxybenzophenon 1400, 1407.
 — — ditan 1389, 1392.
 — — phenylessigsäure 1419, 1422.
 — — tetraphenylbutan 1390, 1394.
 — diphenyl 1349, 1354.
 — — aethanol 1379.
 — — amin 1358.
 — — benzol 1349.
 — — carbonsäure 1411, 1415.
 — — dibenzylaethanol 1379.
 — — methylcarbinol 1378.
 — — naphthylaethanol 1382, 1388.
 — — propylalkohol 1379, 1385.
 — ditan 1345, 1346, 1354.
 — dodecylbenzol 1345.
 — essigsäure 367, 370.
 — glukohexonsäure 370, 375.
 — heptylbenzol 1345.
 — — säure 368.
 — isobuttersäure 367, 371.
 — — propylphenylacetoneitril 1410, 1414.
 — — valeriansäure 367, 372.
 — malonsäure 369, 373.
 — methoxyditan 1378, 1384.
 — methylacetophenon 1398, 1402.
 — — aethylessigsäure 367, 371.
 — — allylmalonsäure 369, 373.
 — — anthrachinon 1399, 1405.
 — — benzoanthrachinon 1399, 1405.
 — — capronsäure 367, 372.
 — — caprylsäure 367, 373.
 Aminomethylcyclohexancarbonsäure 1409, 1413.
 — — — hexanoncarbonsäure 1409, 1413.
 — — — pentanoncarbonsäure 1409, 1413.
 — — — propylacetoneitril 1409, 1414.
 — — ditan 1349, 1354.
 — — hexanonsäure 370, 375.
 — — inden 1347, 1348, 1353.
 — — isopropyllessigsäure 367, 372.
 — — oxycapronsäure 369, 374.
 — — — valeriansäure 369, 374.
 — — phenylbutyronitril 1410, 1414.
 — — propylessigsäure 367, 372.
 — — tartronsäure 370, 373.
 — naphthonitril 1410, 1415.
 — octylbenzol 1345.
 — oxyanthrachinon 1400, 1407.
 — — benzaldehyd 1399, 1406.
 — — benzyl-naphthalin 1381, 1385.
 — — diphenyl 1381, 1384.
 — — — aethan 1378, 1385.
 — — methoxyoxyphenylpropionsäure 1419, 1422.
 — — — phenylpropionsäure 1419, 1422.
 — — methylanthrachinon 1400, 1408.
 — — — benzhydrol 1390, 1392.
 — — oxybenzyl-naphthalin 1389, 1393.
 — — phenylessigsäure 1419, 1421.
 — — triphenylaethan 1382, 1387.
 — — valeriansäure 369, 374.
 — pentadienylbenzol 1346, 1354.
 — phenylaethylacetoneitril 1410, 1414.
 — — bisaminonaphthylmethan 1372, 1376.
 — — butylen 1346, 1353.
 — — butyronitril 1410, 1414.
 — — dinaphthylmethan 1346, 1348, 1355, 1356.
 — — essigsäure 1410, 1413.
 — — pentan 1346, 1352.
 — — propionsäure 1410, 1414.
 — — tolyl 1350.
 — stilben 1349, 1355.
 — tetramethylaminooxymethyltritan 1381, 1387.
 — — diaminodiphenylessigsäure 1410, 1415.
 — tetraphenylaethylen 1349, 1356.
 — — methan 1348, 1355.
 — toluylaldehyd 1396, 1401.
 — tricarballylsäure 369, 373.
 — trimethylbuttersäure 367, 372.
 — — hexandiol 365, 366.
 — trioxyditan 1391, 1395.
 — triphenylcarbinol 1381, 1386.
 — tritan 1346, 1348, 1355.
 — valeriansäure 367, 368, 371.
 Amylacetessigsäure 305, 318.
 — aether 9.
 — alkohol 40, 43, 45, 46, 57, 58.
 — benzol 394, 396, 404, 417.
 — benzonitril 1093, 1107.
 — carbinol 46, 61.

- Aminochlorid 13.
 — cyanessigsäure 191, 208.
 — cyclopropylketon 761.
 — diphenylcarbinol 621, 629.
 Amylenhydrat 48, 50, 58, 59.
 — pentacarbonsäure 260, 262.
 — tetracarbonsäure 257, 258, 259.
 Amylessigsäure 172, 177.
 — malonsäure 189, 190, 208.
 — naphthylketon 819, 832.
 — phenol 593, 600.
 — phenylacrolein 746, 750.
 — propionaldehyd 134, 139.
 — säure 184, 185, 186.
 — tetralin 440, 550.
 Anaethol 603, 608.
 Anätzen Mg 9, Na 3, Zn 6.
 Anethol 603, 604, 608.
 Anhydroacetonbenzil 990, 997.
 — — dibenzil 1034, 1050.
 — — retenchinon 990, 997.
 — aminooxybenzylalkohol 1390, 1391.
 — bisdioxohydrinden 1059, 1071.
 — — hydrindon 844, 860.
 — — indanon 842.
 — diphenyloxynaphthylcarbinol 868, 880.
 Anilinoacetyldibenzil 1398, 1404.
 — aethylanisol 1378.
 — — phenaethylketon 1398, 1402.
 — benzylälvulinsäure 1420, 1423.
 — butyryldibenzil 1398, 1404.
 — cyclohexanoncarbonsäure 1409, 1412.
 — dioxymethylbenzol 1390, 1391.
 — isopropylphenaethylketon 1398, 1403.
 — — phenylacetonitril 1410, 1414.
 — methylphenylpropioiphenon 1398, 1404.
 — oxydiphenylpropionsäure 1419, 1422.
 — — phenylessigsäure 1419, 1421.
 — phenylisobernsteinsäure 1411, 1417.
 — — vinylacetonitril 1410, 1415.
 — propylphenaethylketon 1398, 1403.
 Anisalmalonsäure 1248.
 Anisil 1030, 1041.
 Anisoil 1029, 1041.
 Anisol 13.
 Anthanthron 925, 930.
 Anthracen 407, 497, 498, 505.
 — aldehyd 745.
 — carbonsäure 1118, 1119, 1135.
 — carboylbenzoesäure 1286, 1299.
 — dicarbonsäure 1173, 1182.
 — indandion 912, 921.
 Anthracenoanthracen 504, 545.
 Anthrachinin 908, 909, 910, 911, 915, 916, 1405.
 — bisdiphenylmethid 500, 540.
 — carbonsäure 1300, 1301, 1302, 1304, 1305, 1424.
 — dicarbonsäure 1309, 1317.
 Anthrachinonylacrylsäure 1301, 1305.
 — benzophenoncarbonsäure 1301, 1315.
 — phenylketoncarbonsäure 1301, 1306.
 Anthrachryson 1057, 1068.
 Anthraflavin 1031, 1045.
 — flavon 949, 954.
 — fuchson 637, 869, 884.
 — gallol 1055, 1063.
 Anthranolcarbonsäure 1289, 1295.
 Anthrapinakon 697, 710.
 — rufin 1031, 1045.
 Anthron 841, 842, 854, 1404.
 Antimonpentachlorid 909.
 — trichlorid 834.
 Araboketose 161, 168.
 Arsen f. WURTZ 3.
 Asaron 715, 717.
 Aspidinol 1003, 1009.
 Atrolactinsäure 1208, 1216.
 Auramin 1398, 1404.
 Aurin 960, 1017, 1018, 1024.
 — dicarbonsäure 1327, 1342.
 — tricarbonsäure 1328, 1342.
 Azelainketon 754, 758, 764.
 — säure 199, 208.
 Backverfahren 864, 911, 926, 938, 941, 965, 966, 967, 987, 1023, 1046.
 BAEYER 10, 449.
 BAMBERGER 446.
 BARBIER 7, 26, 92, 179, 181.
 BECKMANN 1170.
 BECKMANN, PAUL 1272.
 BEHN 966, 967.
 Behenolsäure 185, 187.
 BÉIS 836, 973.
 Benzalacetone 812, 813, 820, 1403.
 — — carbonsäure 1274, 1281.
 — — oxalsäure 1300, 1304.
 — acetophenon 839, 840, 854.
 — aminodiphenylbutantetracarbonsäure 1412, 1418.
 — — oxyphenylpropionsäure 1419, 1421.
 — — anthron 867, 878.
 — bernsteinsäure 1159, 1166.
 — brenztraubensäure 1274, 1280.
 — campherylaceton 898, 904.
 — cyclohexanon 814, 829.
 — — pentanon 814, 829.
 Benzaldehyd 741, 742, 744, 745, 747, 1400.
 Benzaldehydesoxybenzoin 1404.
 — diacetophenon 923, 929.
 — diacetyl 895, 902.
 — diaethylketon 813, 824.
 — dihydrochinon 722, 728.
 — dimalonsäure 1194, 1199.
 — dinaphthol 696, 710.
 — dipropylketon 813, 826.
 — dithymol 693, 701.
 — fluoren 494, 522.
 — indanon 842, 858.
 — inden 501, 510.
 — lävulinsäure 1274, 1282.
 — malonsäure 1159, 1166, 1417.
 — milchsäure 1219, 1225.
 — nitroaethan 430, 432.
 — oxybenzoylpropionsäure 1323, 1331.
 — palmitinsäure 1111, 1125.

- Benzalphenylendiessigsäure 1173, 1182.
 — pinakolin 813, 825.
 — propionaldehyd 746, 750.
 Benzamaron 924, 934.
 — amid 1091, 1097.
 — aminophenylbutyronitril 1410, 1414.
 — — — valeronitril 1410, 1414.
 — anthracen 504, 550.
 — — carbonsäure 1138.
 — anthrachinon 910, 927, 937.
 — anthren 407.
 — anthron 864, 865, 866, 871, 1405.
 — — carbonsäure 1290, 1297.
 — aurin 714, 715, 720.
 — erythrendicarbonsäure 1175, 1186.
 — hydrol 620, 626.
 — hydriacetessigsäure 1288, 1293.
 — — aceton 839, 850.
 — — benzalacetone 863, 877.
 — — benzaldehyd 746, 752, 1404.
 — — benzoessäure 1137, 1139.
 — — benzophenon 870, 883.
 — — cyclohexylketon 877.
 — — desoxybenzoin 870, 883.
 — — inden 501, 525.
 — — isopropylideninden 501.
 — — kresol 608, 643.
 — — malonsäure 1171, 1178.
 — — naphthalin 485, 527.
 — — naphthochinon 924, 930.
 — — naphthoesäure 1138, 1141.
 — — naphthol 647.
 — — oxalessäure 1307, 1313.
 — — oxybenzalinden 639, 651.
 — — phenol 638, 642.
 — — propionsäure 1117, 1132.
 — — tritanol 641, 652.
 Benzidin 1358, 1359, 1363.
 — umlagerung 1357, 1380.
 Benzil 906, 913, 1405.
 — dicarbonsäure 1309, 1317.
 — säure 1221, 1222, 1229.
 — — carbonsäure 1248, 1256.
 — — umlagerung 288, 1204, 1221, 1248.
 Benzmethyl-diaethylindandion 897, 906.
 — — isopropyl-diaethylindandion 897, 906.
 — naphthanthron 866, 879.
 Benzobenzanthroncarbonsäure 1290, 1299.
 Benzocycloheptenon 818, 823.
 Benzoessäure 1086, 1087, 1088, 1089, 1090, 1096, 1413.
 Benzofluorenon 863, 866, 871.
 — fulvanol 604, 615.
 — hydrochinon 1013, 1018.
 Benzoin 987, 988, 989, 992, 1408.
 — reaktion 1029.
 Benzoin-danon 897.
 Benzoin-dialdehyd 1035, 1048.
 — pinakon 721, 730.
 Benzol 391, 407. Kat. 292, reaktionsverzögernd 4.
 — dioxalylsäure 1308, 1316.
 — sulfaminodiphenyläthanol 1380.
 Benzolsulfosäure f. Ringschluß 910, 929.
 — tribenzoessäure 1191, 1195.
 Benzonitril 1092, 1093, 1094, 1095, 1096, 1097.
 — phenanthrencarbonsäure 1138, 1140.
 — phenon 833, 834, 835, 836, 845, 1086, 1089, 1403.
 — — chlorid 449, 459.
 — — dicarbonsäure 1307, 1313.
 — — oxalsäure 1300, 1304.
 — resorcin 1013, 1018.
 Benzoylacenaphthen 867, 873.
 — acetaldehyd 894, 898.
 — acetone 895, 899.
 — — carbonsäure 1300, 1303.
 — aconitsäure 1310, 1319.
 — acrylsäure 1274, 1280.
 — ameissäure 1271, 1275, 1422.
 — aminodiaethylpropanol 1380.
 — — diphenyläthanol 1380.
 — — isobutyldiphenyläthanol 1380.
 — — phenyldimethyläthanol 1380.
 — — resacetophenon 1400, 1406.
 — — zimtaldehyd 1397, 1403.
 — anthrachinon 941, 945.
 — anthron 925, 930.
 — benzoessäure 1286, 1287, 1290, 1291, 1423, substituierte 1285.
 — bernsteinsäure 1307, 1312.
 — brencatechin 1013, 1019.
 — — traubensäure 1423.
 — buttersäure 1272, 1273, 1278.
 — camphanylmethan 900.
 — campher 898, 904.
 — capronsäure 1273, 1279.
 — carbinol 973, 975.
 — chlorid 1091, 1096.
 — crotonsäure 1274, 1281.
 — cyclohexanon 896, 903.
 — — pentanon 896, 903.
 — — pentanon 896, 904.
 — — propan 1274.
 — — — carbonsäure 1275, 1281.
 — cymol 835, 852.
 — ditan 1404.
 — essigsäure 1272, 1273, 1275, 1276, 1423.
 — fluoren 866, 875.
 — fluorenon 922, 929.
 — glycy-laminomethyl-diphenyläthanol 1380.
 — — — phenyldiphenyläthanol 1380.
 — glyoxylsäure 1299, 1303.
 — hydrozimsäure 1288, 1292.
 — indan 842, 856.
 — isobutylalkohol 973, 980.
 — kresol 987, 993.
 — lävulinsäure 1300, 1303.
 — malonsäure 1306, 1312.
 — methylacrylsäure 1274, 1280.
 — — benzoessäure 1284.
 — naphthalin-carbonsäure 1286, 1296.
 — naphthol 991.
 — oenanthsäure 1273, 1280.
 — orcin 1013, 1019.

- Benzopelargonsäure 1273, 1280.
 — phenacetylmethan 907, 913.
 — phenanthren 867, 878.
 — phenylessigsäure 1287, 1291.
 — phloroglucin 1028, 1029, 1039.
 — propionsäure 1272, 1273, 1277.
 — pyranthron 941, 948.
 — pyren 868, 882.
 — pyrogallol 1029, 1040.
 — resorcin 1013, 1019.
 — tetralin 842, 857.
 — tricarbalylsäure 1310, 1319.
 — triphenylcarbinol 991, 999.
 — — essigsäure 1288, 1299.
 — valeriansäure 1273, 1279.
 — vinylbenzaldehyd 908, 917.
 — xylenol 987.
 — xylol 834, 848.
 — zimtsäure 1288, 1295, 1423.
 Benzpinakolin 869, 870, 882.
 — — alkohol 640, 649.
 — pinakon 694, 695, 705.
 Benzylacetessigsäure 1423.
 — acetone 789, 802.
 — acetophenon 837, 839, 847, 848.
 — alkohol 581, 586.
 — aminodiaethylaethanol 1380.
 — anthracen 499.
 — anthron 866, 876.
 — benzoessäure 1116, 1130.
 — benzophenon 862, 873.
 — benzoylcarbinol 989, 992.
 — — cyclopropan 840, 857.
 — borneol 605, 617.
 — brenztraubensäure 1423.
 — butyrophenon 838, 851.
 — campholensäure 1113, 1127.
 — carvacrol 622, 629.
 — chlorid 404, 405, 408.
 — chrysofluoren 871.
 — cyclohexanol 605, 612.
 — — hexylcarbinol 605, 613.
 — — propylketon 761.
 — desoxybenzoin 862, 874.
 — dicarboxyglutarsäure 1194, 1199.
 — dichlorphenol 622.
 — dihydrocarvon 815, 830.
 — diphenylcarbinol 638, 645.
 — — essigsäure 1138, 1141.
 — diphenylketon 862, 873.
 — fluoren 494, 521.
 — glycerin 713, 717.
 — glyoxal 894, 899.
 — guajacol 603.
 — hexahydroanthracen 512.
 — hexylcarbinol 583, 595.
 — homophthalsäure 1171, 1178.
 — hydratropasäure 1118, 1131.
 — hydrindon 912, 917.
 — hydrobenzoin 691, 699.
 — — chinon 675, 679.
 — inden 501, 507.
 — isoamylalkohol 582, 595.
 — isobutyrophenon 838, 851.
 — kresol 600, 622, 623, 626, 628.
 Benzylävalinsäure 1423.
 — malonsäure 1158, 1163.
 — methantricarbonsäure 1191, 1195.
 — methylaether 582.
 — — heptenol 598, 611.
 — — naphthalin 502, 519.
 — — phenol 622.
 — — phenylindenol 624.
 — naphthalin 485, 502, 510, 518.
 — naphthol 603, 625, 634.
 — naphthylketon 842, 859.
 — oxalessigsäure 1307, 1312.
 — oxymethylmalonsäure 1148, 1254.
 — phenaethylketon 837, 838, 849.
 — — malonsäure 1172, 1180.
 — phenol 622, 623, 625, 626.
 — propiophenon 837, 850.
 — propylalkohol 582, 591.
 — styrylketon 840, 855.
 — thymol 622, 629.
 — toluol 448, 449, 451, 464.
 — triphenylcarbinol 1388.
 — tritan 489, 490, 531.
 — xylol 451, 466.
 — zimtaldehyd 746, 752.
 Bernsteinsäure 192, 193, 194, 195, 201.
 Berylliumbromid, Kat. 405.
 — chlorid, Kat. 403.
 — jodid 694.
 Biacenaphthylidendon 924, 931.
 Biacenaphthylidenon 869, 884.
 Bicyclohexan 381, 388.
 — hexylphenol 605, 618.
 — nonandiontetracarbonsäure 1311, 1321.
 — octanon 760, 779.
 — pentenpentanon 775, 786.
 Biphenylenaethylendicarbonsäure 1174, 1181.
 — phenylhexatrien 494, 522.
 — — octatetraen 494, 522.
 — triphenylaethyl 495, 550.
 Biphenyltetraphenylaethan 496.
 Bisaceanthrenchinon 949, 955.
 — oxyisopropylacetaldehyd 160, 167.
 — aminodioxydibenzylbenzol 1390, 1394.
 — — naphthylmethan 1360, 1370.
 — — phenylaethan 1360, 1364.
 — — — aethylen 1361, 1367.
 — — — aminonaphthylmethan 1376.
 — — — butylen 1361, 1367.
 — — — cyclohexylidenmethan 1361, 1367.
 — — — dibenzofulven 1071, 1362.
 — — — diphenylmethylenpentadien 1362, 1371.
 — — — propan 1360, 1365.
 — — propylessigsäure 369.
 — benzofluorenyl 495, 539.
 — — fluorenyliden 495, 539.
 — bromallylmalonsäure 221, 223.
 — carbaethoxymethylaminoditandicarbonsäure 1412, 1428.
 — carboxybenzoyldiphenyl 1309, 1318.
 — — benzylmalonsäure 1193, 1201.

- Bisacechrysofluorenyl 494, 539.
 — — fluorenyliden 495, 538.
 — cyclohexylnaphthalinindigo 924, 938.
 — — — lignon 924, 938.
 — dimethylaminodioxyditan 1389, 1392.
 — — — diphenylacetnitril 1410, 1415.
 — — — hexandiol 1390, 1393.
 — — — oxydiphenylessigsäure 1419, 1421.
 — — methylenecyclobutan 382, 391.
 — — phenylaethan 449, 470.
 — — — propionsäure 1117, 1132.
 — dinaphthofluorenyl 495, 540.
 — dioxyanthrachinonyl 1060, 1071, 1072.
 — — cinnamoylmethan 1058, 1069.
 — — phenylaethylen 722, 728.
 — — — glykol 724, 733.
 — diphenylenaethan 503.
 — — allen 495, 537.
 — — bernsteinsäure 1176, 1187.
 — diphenylglykolsäure 1224, 1234.
 — hexinylmethylcarbinol 138.
 — hydfindonspiran 912, 920.
 — methylecyanaminoxytetraphenylmethan 1382, 1388.
 — — cyclohexylmalonsäure 1144, 1154.
 — nitrobenzylnitromethan 455, 465.
 — oxyanthrachinonyl 1058, 1069.
 — — anthrylmethan 697, 711.
 — — benzalpropan 677, 690.
 — — benzhydrylacetylen 696, 711.
 — — — benzol 1394.
 — — benzylaminodioxydibenzyl-naphthalin 1390, 1394.
 — — — propyldiphenyl 696, 708.
 — — bornylacetylen 654, 672.
 — — cycloheptylacetylen 654, 669.
 — — — hexylacetylen 654, 668.
 — — dimethyloxymethylphenylmethan 721, 728.
 — — — phenylmethan 675, 676, 684.
 — — methylcyclohexylacetylen, 654, 669.
 — — — propan 653, 659.
 — — — malonsäure 294, 297.
 — — — phenylaethylenglykol 721, 728.
 — — — propan 676.
 — — naphthoyl 1034, 1050.
 — — naphthylaethan 1394.
 — — — aminoethan 1389, 1394.
 — — — phenylaethan 676, 681, 1392, 1394.
 — — — aethylen 677, 688.
 — — — aminoethan 1389, 1394.
 — — — benzylcarbinol 714, 720.
 — — — butadien 677, 690.
 — — — butadiin 677, 691.
 — — — butan 676, 683.
 — — — cyclohexan 689.
 — — — diphenylmethylenpentadien 696, 711.
 — — — fluoren 696, 708.
 — — — heptan 676, 684, 685.
 — — — hydrindenspiran 697, 711.
 — — — octan 676, 686.
 — — — pentan 676, 684.
 Bisaceoxyphenylpropan 676, 682.
 — — — propylen 677, 688.
 — — trimethylphenylmethan 675, 686.
 — phenylacetylenylketon 840, 862.
 — — aethinylphenylcarbinol 637, 647.
 — phenylennaphthylenaethan 503.
 — phenylperinaphthindon 948, 955.
 — trioxyphenylaethylenglykol 725, 734.
 — — — hexylen 725, 733.
 BISTRZYCKI 1137, 1220, 1223, 1237.
 BLAISE 40, 308.
 BLAISE, KOHLER 148.
 Blausäuremethode 744, 745, 962, 1000, 1001, 1026.
 Blauviolette Strahlen 693, 695, 705.
 Bleioxyd 1111, Kat. 28.
 Bleioxydmethode 483, 494, 495, 507, 513.
 BOESSNECK 1396.
 Borfluorid 29, 403, 588, 589, 595, 597, 601, 797, 895.
 — säure 909, 1015, 1032, 1055, 1056, 1057, 1059, 1068, 1325, 1326.
 — — ester, Kat. 403.
 BOUVEAULT, DIECKMANN 1262, 1263.
 Brassidon 138, 143.
 Brassylsäure 199, 212.
 BRAUN, KRUBER 1379.
 BRAUN, NELLE 407.
 Brenzcatechincarbonsäure 1235, 1238.
 — — dicarbonsäure 1249, 1258.
 — — traubensäure 302, 303, 311.
 — — weinsäure 194, 202.
 Bromacetessigsäure 307, 312.
 — aethylbutyrophenon 795, 808.
 — — phenylcarbinol 582, 588.
 — — anthrachinon 916.
 — benzaldehyd 741, 747.
 — benzoessäure 1087.
 — benzophenon 834, 846.
 — bisketohydrinden 912, 921.
 — butyltoluol 402, 418.
 — chalkon 840, 855.
 — chinizarin 1032, 1045.
 — cyclopentan 380, 383.
 — decadien 26.
 — diaethylacetokresol 971, 981.
 — dimethylacetophenon 794, 803.
 — — aminoxydimethylbutan 16, 19.
 — — butyrophenon 795, 808.
 — — pentan 16, 20.
 — — propiophenon 794, 806.
 — dioxyhydrindyl-naphthochinon 948, 951.
 — dioxybutyrophenon 1003, 1010.
 — fluorenon 841, 854.
 — heptanon 112, 125.
 — hexen 26.
 — hexenincarbonsäure 185, 188.
 — indon 816, 826.
 — isobutylbenzol 407, 413.
 — — butyrylkresol 971, 983.
 — — propylbutyrophenon 795, 810.
 — jodoxymethylinden 604, 614.
 — methylbutyrophenon 794, 805.
 — — dibenzyl 455, 465.

- Brommethylglutarsäure 197, 203.
 — — isopropylcyclopentan 380, 385.
 — — phenylcarbinol 582, 587.
 — — styrylcarbinol 597, 609.
 — muconsäure 221, 222.
 — nitrobutandiol 86, 93.
 — — phenylbutyrophenon 838, 850.
 — — propandiol 85, 93.
 — — propanol 56.
 — — trioxystilben 716, 719.
 — oxyanthrachinoncarbonsäure 1324.
 — — benzylalkohol 657, 662.
 — pentan 16, 18.
 — penten 26, 27.
 — propionylkresol 967, 979.
 — propiophenon 794, 800.
 — propylacrylsäure 180, 181.
 — sorbinsäure 183, 186.
 — toluylbenzoesäure 1285.
 BRUNNER 1206, 1234. S. a. SENNHOFER.
 BUCHNER 1076, 1113, 1143, 1171.
 BUCHNER, CURTIUS 1272.
 BUSCH 1347.
 Butadientoluchinon 898, 905.
 Butan 4, 6, 7, 13, 14, 15, 16, 18.
 Butandiol 85, 86, 87, 93, 94.
 Butanheptacarbonsäure 262, 264.
 — hexacarbonsäure 262, 263.
 — pentacarbonsäure 260, 261.
 — tetracarbonsäure 244, 247, 248, 249,
 250, 251, 252.
 — tricarbonsäure 224, 233.
 Butein 1054, 1055, 1062.
 Butenylbenzol 428, 433.
 — naphthol 623, 627.
 — phenol 603, 604, 608.
 — phenylcarbinol 598, 610.
 Butindial 144, 154.
 — diol 86, 103.
 — ol 82, 83.
 BUTLEROW 47.
 Buttersäure 170, 171, 172, 175.
 Butylacetanilid 1348.
 — acetessigsäure 305, 317.
 — acetophenon 795, 808.
 — acetylaceton 147, 152.
 — acetylen 36, 37.
 — aether 26, 39.
 — alkohol 39, 40, 45, 56, sek. 42, 43, 56,
 tert. 48, 54, 57.
 — allen 30, 34.
 — anilin 1345, 1352.
 — anthracen 499.
 — benzaldehyd 742, 750.
 — benzol 394, 396, 398, 412, sek. 394,
 397, 401, 404, 406, 413, tert. 396, 401,
 404, 405, 406, 413.
 — benzonitril 1093, 1095, 1106.
 — benzylketon 790, 807.
 — brompropen 26.
 — butylcarbinol 52, 67.
 — carbinol 40, 46, 58, 59.
 — carboxyglutarsäure 228, 238.
 — cinnamalessigsäure 1113, 1127.
 — citronellal 73.
 Butylcyclopentylcarbinol 555.
 — — propylketon 761.
 — cymol 405.
 — diphenylcarbinol 621, 629.
 Butylen 25, 27, 28, 30.
 — hexacarbonsäure 262, 264.
 — pentacarbonsäure 260, 261.
 — tetracarbonsäure 257, 258, 259.
 Butylfenchol 605, 617.
 — hexylcarbinol 44.
 — — malonsäure 189, 212.
 — hydracrylsäure 271, 279.
 — hydrinden 431, 435.
 — hydrobenzoin 673, 683.
 Butylidenaceton 136, 141.
 Butylinden 431, 438.
 — isobutylmalonsäure 189, 211.
 — kresol 600.
 — malonsäure 189, 191, 205.
 — methylacetanilid 1348.
 — — butandiol 91.
 — naphthalin 439, 442.
 — naphthylketon 819, 832.
 — phenol 590, 592, 600, 601, 602.
 — phenylcarbinol 583, 594.
 — — oxyphenylcarbinol 674, 684.
 — propiolsäure 184, 185, 186.
 — resorcylsäure 1235, 1239.
 — salicylsäure 1207, 1217.
 — tartronsäure 288, 292.
 — tetralin 440, 550.
 — toluinitril 1095, 1107.
 — toluol 395, 396, 402, 404, 405, 406,
 418, 419.
 — tritan 487, 518.
 — xylol 403, 405, 422.
 — zimtsäure 1111, 1124.
 Butyraldehyd 109, 110.
 — aldol 157, 165.
 — chloraldol 160, 167.
 Butyrolin 158, 165.
 Butyronitril 173, 175.
 — phenon 789, 791, 792, 794, 796, 801,
 1402.
 — — carbonsäure 1273, 1274, 1278,
 1279.
 Butyrylaceton 146, 151.
 — acetessigsäure 326, 330.
 — acetophenon 895, 899.
 — ameisensäure 302, 312.
 — bernsteinsäure 334, 341.
 — brenztraubensäure 325, 329.
 — buttersäure 304, 305, 306, 307,
 316.
 — cyclohexan 758, 769.
 — — hexen 776, 782.
 — — pentan 758, 768.
 — essigsäure 304, 306, 316.
 — isobuttersäure 306, 316.
 — — butyrylessigsäure 326, 331.
 — — valeriansäure 305, 318.
 — kresol 967, 977, 981.
 — malonsäure 332, 333, 340.
 — naphthol 968, 969, 971, 986.
 — phenylacetylen 814, 829.

- Butypyrogallol 1027, 1037.
 — resorcin 1003, 1010.
- Cadmiumchlorid, Kat. 1345.
 Calcium 444, 457.
 Camphanaldehyd 736, 740.
 — carbonsäure 1074, 1075, 1083.
 Camphenon 760, 786.
 Camphensäure 1144, 1152.
 Camphenylonpinakon 654, 669.
 Camphenylidenessigsäure 1074, 1084.
 Campher 760, 784.
 — aldehydsäure 1265, 1269.
 — phoronpinakon 654, 669.
 — pinakon 654, 670.
 Camphocarbonsäure 1264, 1265, 1270.
 Campholenaldehyd 737, 740.
 — säure 1075, 1076, 1081, 1082.
 Campholytsäure 1076.
 Camphoronsäure 230, 237.
 Camphosäure 1189, 1190.
 CANNIZZARO 145, 791.
 Cantharenol 556, 570.
 Caprinaldehyd 109, 111.
 Caprinon 118, 132.
 Caprinsäure 170, 173, 178.
 Capron 116, 117, 119, 130.
 Capronin 158, 166.
 Capronsäure 172, 176.
 Capronylacetessigsäure 326, 331.
 — essigsäure 305, 315.
 — naphthol 968.
 — propionsäure 305, 318.
 Caprophenon 790, 795, 806.
 Caproylkresol 977.
 Carbaethoxyaminobenzylacetessigsäure
 1420, 1423.
 — — cinnamylacetessigsäure 1420, 1423.
 — — oxybenzylacetylaceton 1400, 1407.
 Carbocamphenilonon 886, 893.
 Carbonylgruppen, schützen 973.
 — tetraphenyltetrahydrophthalsäure
 1308, 1314.
 Carboxyaconitsäure 258.
 — adipinsäure 224, 226, 230, 231, 232.
 — benzoyldiphenylessigsäure 1307, 1314.
 — benzylhydrinden 1120, 1135.
 — — malonsäure 1191.
 — — oxyanthrachinon 1324.
 — bernsteinsäure 224, 231.
 — carboxymethylglutarsäure 248, 251.
 — glutarsäure 224, 231.
 — mandelsäure 1248, 1254.
 — methanmethylocyclopropandicarbon-
 säure 1189, 1190.
 — — tetraessigsäure 260, 261.
 — naphthylbenzoesäure 1173, 1183.
 — phenylacrylsäure 1160, 1167.
 — — brenztraubensäure 1307, 1312.
 — — malonsäure 1191, 1195.
 — tricarballylsäure 247, 248, 250.
 Caronsäure 1143.
 Carvacrol 589.
 Carvacrotinaldehyd 962, 964, 981.
 Carvacrotinalkohol 657, 667.
- Carvacrylaethylketon 968.
 — essigsäure 1096, 1107.
 — isobutylketon 968.
 — methylketon 968, 971, 982.
 — phenylketon 968, 987, 994.
 — propylketon 968.
 Ceroton 116, 133.
 Cetylacetylen 36, 38.
 — benzol 395, 427.
 — chlorid 14.
 — cyanessigsäure 191, 213.
 — desoxybenzoin 836.
 Cetylen 36, 38.
 Cetylmalonsäure 189, 213.
 — mesitylen 395, 428.
 — toluol 395, 428.
 Chalkon 839, 840, 854, 1404.
 — carbonsäure 1288, 1295.
 Chinacetophenon 1002, 1003, 1004, 1007.
 Chinalizarin 1058, 1068.
 Chinizarin 1032, 1033, 1044.
 — sulfosäure 1032.
 Chinolin, Kat. 28.
 Chloracetaminodimethylacetophenon
 1397, 1402.
 — — — methylacetophenon 1397,
 1402.
 — — — trimethylacetophenon 1397,
 1403.
 — — — essigsäure 306, 312.
 — — acetophenon 789, 790, 794.
 — — — xylenol 967, 980.
 — — acetylmol 795, 808.
 — — — dibenzyl 839, 850.
 — — — kresol 967, 977.
 — — aethylbenzol 397, 1088.
 — — heptanol 50.
 — — phenylcarbinol 583, 588.
 Chloralaceton 160, 163.
 — acetylaceton 161, 167.
 Chloranthrachinon 916.
 — benzaldehyd 741, 747.
 — — anthron 864, 866, 871, 872.
 — benzoesäure 1087.
 — benzol, Kat. 9.
 — benzoylanthrachinon 941, 945.
 — benzylaceton 796, 802.
 — — anthracen 499.
 — — desoxybenzoin 863, 874.
 — — diacetylmethan 895, 899.
 — — malonsäure 1158.
 — — tritan 489, 531.
 — butanol 43, 57.
 — butylbenzol 397.
 — butyrylkresol 971, 981.
 — chinizarin 1032, 1045.
 — crotonaldehyd 133, 139.
 — cycloheptanon 758.
 — dibenzyl 455, 462.
 — dimethylacetophenon 794, 803.
 — — phenylcarbinol 584, 589.
 — — propylacetophenon 797, 809.
 — dinaphthanthradichinon 949, 952.
 — diphenylmethylenphenylinden 502,
 545.

- Chlorheptanon 112, 125.
 — heptylbenzol 397.
 — hexanol 44.
 — hexanon 112, 124.
 — hydrindon 815, 820.
 — indanone 815.
 — isoamylmethylketon 120, 126.
 — — capronsäurechlorid 174, 176.
 — methantricarbonsäure 224, 231.
 — methylbenzanthrachinon 927, 938.
 — — butanol 50, 52, 59.
 — — diaethylcarbinol 52, 61.
 — — diphenylcarbinol 620, 627.
 — — hexanon 112, 126.
 — methylierung 407, 440, 441, 442, 965.
 — methylketone 121.
 — — naphthalin 440, 441.
 — — pentanol 50, 52, 57, 60, 61.
 — — tolylcarbinol 583, 589.
 — — xylol 405, 412.
 — muconsäure 221, 222.
 — naphthol 606.
 — nitrobenzyldeoxybenzoin 863, 874.
 — — butandiol 86, 93.
 — — methylbutanol 59.
 — — pentandiol 88, 94.
 — — propanol 41, 55.
 — — styrol 430, 432.
 — — xylol 405, 409.
 — oxyacetophenon 969, 970, 975.
 — — anthrachinon 1015, 1016, 1022.
 — — dimethylbenzaldehyd 964, 978.
 — — isovaleriansäure 272, 277.
 — — phenylbutan 583, 590.
 — — — propan 583, 588.
 — — stilben 623, 631.
 — pentaethylacetophenon 795, 811.
 — pentanol 58.
 — pentanon 120, 123.
 — phenacylhydrozimtsäure 1288, 1293.
 — phenylacetone 796, 800.
 — — acetyldecan 798, 812.
 — — hexanol 583, 592.
 — — pentanol 591.
 — propiophenon 794, 800.
 — propionylaminotrimethylacetophenon 1397, 1403.
 — — chlorid 174, 175.
 — — phenol 967, 976.
 — propylbenzol 397, 1087.
 — — benzonitril 1093, 1104.
 — salicylaldehyd 961, 974.
 — stilben 474, 477.
 — trinitrostilben 475, 478.
 — tritan 486, 487, 515.
 — tritanol 636, 642.
 — tritolylmethan 486, 518.
 — valerophenon 790, 804.
 — xyloylanthrachinon 941, 945.
 — zimaldehyd 746, 750.
 — zink, reaktionsfähiges 29.
 Cholanthren 871.
 Chondrosaminheptonsäure 370, 375.
 — säure 370, 375.
 Chrom 447.
 Chromchlorid, Kat. 454, 465, 522, 906.
 — trioxyd, Kat. 445.
 Chrysazin 1033, 1045.
 Chrysen 503, 504, 520.
 — carbonsäure 1138, 1140.
 Chrysodiphensäure 1173, 1183.
 — fluorenyldinaphthofluoren 495, 539.
 — glykolsäure 1222, 1233.
 — keton 866, 872.
 — phansäure 1031, 1033, 1047.
 Cinnamalacetone 814, 829.
 — acetophenon 840, 858.
 — desoxybenzoin 863, 868, 879, 880.
 — essigsäure 1111, 1113, 1125.
 — fluoren 494, 526.
 — inden 501, 514.
 — malonsäure 1160, 1168.
 — propionsäure 1112, 1126.
 Cinnamoylacetone 895, 902.
 — cyclohexan 814, 830.
 Cinnamylacetessigester 1423.
 Cinnamylidenanthron 865, 876.
 Cinnamylkresol 623, 632.
 — phenol 603, 623, 632.
 Citralglykol 87, 103.
 Citramalsäure 289, 290.
 Citronellalacetone 136, 144.
 Citronellidenmalonsäure 221, 223.
 Citronensäure 295, 299.
 Citrylidenacetaldehyd 135, 144.
 — essigsäure 185, 188.
 — malonsäure 221, 223.
 — propionaldehyd 133, 140.
 CLAISEN 145, 146, 303, 602, 965, 1004,
 1112, 1136, 1219, 1272.
 CLAISEN, LOWMAN 1272.
 Coccinsäure 1247, 1248, 1255.
 COMBES 146.
 Crotonaldehyd 133, 134, 138.
 — säure 179, 180, 181.
 Crotonylkresol 971, 984.
 Crotylidenmalonsäure 221, 222.
 Crotylphenol 610.
 Cumaraldehyd 964, 982.
 — säure 1218, 1224.
 Cumidin 1345, 1346, 1351.
 Cuminalacetone 813, 825.
 — brenztraubensäurealdehyd 895, 903.
 Cuminaldehyd 742, 743, 749.
 — alkohol 581, 592.
 Cuminalacetophenon 840, 857.
 Cuminilsäure 1222, 1230.
 Cuminoin 994.
 Cuminsäure 1087, 1088, 1091, 1094, 1104.
 Cumol 394, 396, 397, 401, 404, 406, 411.
 Cumylacetaldehyd 742, 749.
 Curcumin 1058, 1069.
 Cyanameisensäure 194, 200.
 — arachinsäure 191, 214.
 — behensäure 191, 214.
 — benzonitril 1013.
 — buttersäure 190, 202.
 — capronsäure 190, 205.
 — cyclopentanimid 1263.
 — essigsäure 190, 200.

- Cyanhydrinverfahren, 294, -reaktion 268, 269, 284.
 — kalium, Kat. 987.
 — Natrium, D. in feiner Verteilung 302.
 — oenanthsäure 190, 207.
 — palmitinsäure 190, 213.
 — propionsäure 190, 194, 201.
 — suberon 756.
 — stearinsäure 191, 213.
 Cyclobutandicarbonsäure 1142, 1143, 1144, 1148.
 — — — diessigsäure 1192, 1198.
 — — — dimalonsäure 1194, 1202.
 — — dion 886, 888.
 — — dioxalylsäure 1308, 1315.
 — — hexacarbonensäure 1194, 1202.
 — — ol 552, 559.
 — — pentacarbonensäure 1194, 1201.
 — — tetracarbonensäure 1192, 1197.
 — — — dimalonsäure 1194, 1203.
 — butylphenylketon 814, 823.
 — citral 736, 739.
 — citrylidenpropionaldehyd 736, 740.
 — decanon 755, 772.
 — docosanon 756.
 — dodecanon 755, 772.
 — geraniol 557, 560, 571.
 — geraniolen 380, 387.
 — geraniumsäure 1075, 1082.
 — geranylmethyleketon 776, 782.
 — heneikosanon 755, 756, 772.
 — heptadecanon 755, 756, 772.
 — — carbonensäure 1263, 1269.
 — heptadecenaldehyd 736, 741.
 — heptancarbonensäure 1413.
 — — hexacarbonensäure 1194, 1202.
 — heptanon 757, 758.
 — — carbonensäure 1263, 1267, 1269.
 — — oxalylsäure 1299, 1302.
 — heptanpentacarbonensäure 1194, 1202.
 — hepten 380, 386.
 — heptylcarbinol 555, 562.
 — hexacosanon 756.
 — — decanon 755, 772.
 — hexan 379, 380, 384.
 — — aldehyd 605.
 — — carbonensäure 1412.
 — — dicarbonensäure 1416.
 — hexanol 552, 559.
 — — carbonensäure 1204, 1205, 1209.
 — — dicarbonensäure 1247, 1251.
 — — essigsäure 1204, 1210.
 — hexanolondicarbonensäure 348.
 — hexanon 758.
 — — carbonensäure 1262, 1266.
 — — dicarbonensäure 1306, 1311.
 — — oxalylsäure 1299, 1302.
 — — tetracarbonensäure 1311, 1320.
 — hexanspirocyclopropandicarbonensäure 1144, 1154.
 — — tetracarbonensäure 1192, 1198.
 — hexencarbonensäure 1077, 1081.
 — hexenontetracarbonensäure 1311, 1321.
 — hexenylmalonsäure 1145, 1153.
 — hexylacetessigsäure 1265, 1269.
 Cyclohexylacetone 758, 759, 767.
 — — aethylalkohol 555, 562.
 — — anilin 1345, 1346, 1353.
 — — benzaldehyd 743, 750.
 — — benzol 431, 435.
 — — bisaminophenylmethan 1360, 1367.
 — — cyclobutanolondicarbonensäure 1326, 1337.
 — — — hexanol 558, 577.
 — — hexylencyclohexanon 1357.
 — — hexylessigsäure 1074, 1079, 1413.
 — — glykolsäure 1205, 1210.
 — — hydrobenzoin 678, 691.
 — — hexylidencyclohexanon 775, 787.
 — — phenylessigsäure 1114, 1127.
 — — hexylmalonsäure 1143, 1150.
 — — menthanol 558, 577.
 — — naphthol 607, 620.
 — — oxybenzol 601.
 — — — phenylcarbinol 659, 671.
 — — — — keton 969, 984.
 — — phenol 612.
 — — phenylcarbinol 605, 613, 1384.
 — — xylo 431, 436.
 — — nonacosanon 756.
 — — decanon 755, 772.
 — — nonanol 552, 560.
 — — nonanon 755, 767.
 — — octacosanon 756.
 — — decanon 774, 788.
 — — octanol 552, 560.
 — — octanon 756, 757.
 — — carbonensäure 1263.
 — — octencarbonensäure 1077, 1082.
 — — pentacosanon 756.
 — — decanon 755, 756, 772.
 — — — carbonensäure 1263, 1269.
 — — decenaldehyd 741.
 — — dienoxalylsäure 1265, 1270.
 — — pentan 379, 383.
 — — bisdiketohydrinden 948, 953.
 — — carbonensäure 1074, 1075, 1078, 1412.
 — — dicarbonensäure 1142, 1149.
 — — diondicarbonensäure 1308, 1315.
 — — — tricarbonensäure 1310, 1320.
 — — hexacarbonensäure 1194, 1202.
 — — pentanol 552, 559.
 — — carbonensäure 1204, 1205, 1209.
 — — — isobuttersäure 1247, 1251.
 — — dioncarbonensäure 1324, 1333.
 — — essigsäure 1204, 1209.
 — — pentanon 754, 758, 761.
 — — carbonensäure 1262, 1265.
 — — dicarbonensäure 1306, 1311.
 — — dioxalsäure 1309, 1318.
 — — oxalylsäure 1299, 1301.
 — — tricarbonensäure 1309, 1318.
 — — pentanpentacarbonensäure 1194, 1201.
 — — spiromethylcyclopropantetra- carbonensäure 1193, 1198.
 — — tetracarbonensäure 1192, 1197, 1198.
 — — triondicarbonensäure 1309, 1318.
 — — penten 380, 386.
 — — — dion 887, 893.

- Cyclopentenobenzanthracen 504.
 — pentenontetracarbonsäure 1311, 1321.
 — pentenotetralon 775, 817.
 — pentenylacetone 778.
 — — bernsteinsäure 1145, 1153.
 — pentylcarbinol 554, 560.
 — — cyclopentanone 760, 784.
 — — diphenyllessigsäure 1077, 1081.
 — — formaldehyd 736, 738.
 — pentylidenbernsteinsäure 1145.
 — — malonsäure 1145, 1153.
 — pentylmalonsäure 1143, 1149.
 — — methylketone 759, 764.
 — propan 379, 382.
 — — carbonsäure 1075, 1077.
 — — dicarbonsäure 1142, 1143, 1147, 1148.
 — — — essigsäure 1188, 1189.
 — — hexacarbonsäure 1194, 1202.
 — — tetracarbonsäure 1191, 1192, 1196.
 — — tricarbonsäure 1188, 1189.
 — — — essigsäure 1192, 1197.
 — propylcarbinol 554, 559.
 — — essigsäure 1074, 1078.
 — — formaldehyd 736, 738.
 — — phenylketone 814, 821.
 — tetracosanone 756.
 — triacontandione 756.
 — — triacontanone 756.
 — tricosanone 755, 756, 772.
 — — decanone 755, 772.
 — undecanone 755, 772.
 Cymol 394, 396, 397, 398, 404, 405, 406, 414.
 — carbonsäure 1087, 1092, 1093, 1106.
 Cymophenone 833, 853.

DARZENS 272, 1205.
 Decacyclene 503, 540.
 — dien 28, 34.
 — dienindiol 88, 104.
 — methylen dicarbonsäure 199, 212.
 Decan 4, 5, 14, 22.
 Decanol 42, 43, 68.
 Decantetracarbonsäure 246, 256.
 — tetron 149, 155.
 Decatetraenal 135, 144.
 Decatetraensäure 186.
 Decenol 72, 73, 79.
 Decoylacetone 146.
 Decylacetylene 36, 38.
 — chlorid 13.
 — dimethylcarbinol 53, 70.
 Dehydrogeraniumsäure 184, 188.
 — linalool 83, 85.
DEMJANOW 552.
 Depolymerisieren m. $ZnCl_2$ 61.
 Desoxalsäure 296, 300.
 Desoxybenzoin 836, 846.
 — — dicarbonsäure 1307, 1313.
 — — flavopurpurin 1029, 1041.
 Desylacetophenone 922, 923, 928.
 — phenol 991, 998.
 — pinakolin 907, 915.
 — propionsäure 1288, 1293.

 Deuteriumverbindungen 14, 392, 1087.
 Dextroxylosaminsäure 370, 375.
 Diacenaphthilidene 503, 532.
 Diacenaphthyl 502, 529.
 — ketone 867, 879.
 — methan 502, 548.
 Diacetbernsteinsäure 347, 349.
 — essigsäure 326, 329.
 Diacetokresol 1005, 1011.
 Diacetonealkohol 160, 164.
 — amin 364, 365.
 Diacetoneaphthol 1013, 1020.
 — nitril 307, 311.
 Diacetonephenanthrenchinone 1034, 1048.
 Diacetoresorcin 1027, 1028, 1053.
 Diacetyl 145, 149.
 — acetophenone 940, 943.
 — adipinsäure 347.
 — azelainsäure 348, 350.
 — brenzterebinsäure 328, 332.
 — — traubensäure 338, 346.
 — butan 148, 151.
 — buttersäure 327, 330.
 — capronsäure 328, 331.
 — cyclobutandicarbonsäure 1308, 1316.
 — — pentadien 888, 894.
 — dicinnamoylaethan 948, 951.
 — dioxyindacene 1035, 1049.
 — diphenyl 907, 913, 914.
 — ditan 907, 914.
 — durol 896, 900.
 Diacetylene 36, 38.
 — dicarbonsäure 222, 223.
 Diacetylfluorene 907.
 — fumarsäure 348, 350.
 — heptan 148, 153.
 — hexan 148, 152.
 — isodurole 896, 900.
 — kresol 1005, 1011.
 — malonsäure 347, 349.
 — mesitylene 896, 900.
 — pentan 148, 152.
 — perylene 907.
 — phenanthrene 912, 921.
 — phenol 1005.
 — phloroglucin 1055, 1061.
 — propionsäure 326, 327, 329.
 — resorcyaldehyd 1236.
 — xylol 896, 900.
 Diacylstyrole 912.
 Diaethoxalsäure 267, 269, 278.
 Diaethylacetone dicarbonsäure 335, 343.
 — acetophenone 795, 797, 807, 808.
 — acetylacetaldehyd 149, 152.
 — acetessigsäure 305, 307, 317.
 — acetone dicarbonsäure 337, 343.
 — acetylacetessigsäure 327, 331.
 — — bernsteinsäure 334, 344.
 — — naphthoesäure 1274, 1283.
 — adipinsäure 197, 210.
 — alanin 367, 370.
 — allylacetonitril 180, 182.
 — — malonsäure 215, 220.
 — aminobenzaldehyd 1346.
 — — benzal malonsäure 1411, 1417.

- Diaminocaprylsäure 368, 373.
 — — diphenylacrylsäure 1411, 1416.
 — — — aethanol 1379.
 — — — essigsäure 367, 370.
 — — — heptadiin 364, 365.
 — — — methylbenzylalkohol 1379, 1383.
 — — — vinylacetylen 364.
 — — — pentan 109.
 — — — phenylacetoneitril 1410, 1413.
 — benzol 394, 401, 403, 404, 415.
 — benzylaethylenglykol 656, 668.
 — — carbinol 585, 595.
 — bernsteinsäure 192, 193, 207.
 — butylcarbinol 67.
 — — — essigsäure 173, 178.
 — campholenol 557, 576.
 — carbinol 43, 45, 46, 58.
 — carboxybernsteinsäure 225, 237.
 — cyanessigsäure 191, 206.
 — cyclobutandioncarbonsäure 1299, 1302.
 — — — — dicarbonsäure 1308, 1316.
 — — — butylcarbinol 555, 566.
 — — — hexadien 382, 390.
 — — — hexanon 755, 760, 770.
 — — — hexylcarbinol 555, 568.
 — — — pentan 385.
 — — — pentanon 755, 768.
 — — — propandicarbonsäure 1143, 1149.
 — — — propylcarbinol 555, 564.
 — decandiol 92, 102.
 — diacetylpimelinsäure 348, 350.
 — dianthrachinonyl 949, 954.
 — dibenzyl 453, 454, 469.
 — dicyclobutylaethylenglykol 654, 661.
 — dioxychinon 1034, 1053.
 — diphenyl 445, 468.
 — — — aethylenglykol 674, 685.
 — — — butylalkohol 621, 630.
 — diphenylenaethylenglykol 689.
 — dipropylglykol 88.
 — essigsäure 171, 173, 177.
 — fulven 382, 417.
 — glutarsäure 197, 209.
 — hexan 14, 23.
 — hexandiol 91, 100.
 — hydracrylsäure 271, 279.
 — hydrindon 815, 825.
 — isoamylcarbinol 54.
 — — butylphenylmethan 402, 426.
 — — propylcarbinol 48, 66.
 — ketol 158, 164.
 — keton 112, 113, 114, 116, 117, 118, 119, 120, 123.
 — malonsäure 189, 190, 192, 206.
 — naphthindandion 908, 914.
 — octandiol 91, 92, 101.
 — octindiol 93, 103.
 Diaethylonhexanoldion 161, 168.
 Diaethylxoethylodiaethylamin 364, 365.
 — — oxalacetessigsäure 347, 349.
 — — — essigsäure 334, 342.
 — — oxycyclohexylcarbinol 653, 660.
 — — — cyclopentylcarbinol 653, 660.
 Diethylmethylphenylcarbinol 655, 658, 667.
 — — — naphthylcarbinol 659, 672.
 — — — phenylcarbinol 658, 666.
 — — — propylphenylcarbinol 656, 668.
 — perinaphthindandion 908, 914.
 — phenalin 543.
 — phenol 592, 601.
 — phenylaethylenglykol 656, 667.
 — — carbinol 584, 585, 593.
 — — methan 395, 396, 397, 417.
 — pinakolin 51, 115, 129.
 — propenylcarbinol 75.
 — propylcarbinol 48, 49, 50, 52, 65.
 — propylen 27.
 — propylphenylmethan 402, 425.
 — pyranthron 926, 935.
 — tetradecandiol 92.
 — toluol 392, 403, 404, 420.
 — trioxyphenylcarbinol 721, 726.
 Diallyl 25, 27, 33.
 — acetessigsäure 310, 324.
 — acetondicarbonsäure 337, 346.
 — allylomethylcarbinol 73, 82.
 — benzol 429, 435.
 — dicarboxylglutarsäure 257, 259.
 — isopropylcarbinol 73.
 — kresol 603, 608.
 — malonsäure 221, 222.
 — oxalsäure 285, 286.
 — pinakolin 137, 143.
 — propylcarbinol 73.
 — salicylsäure 1219, 1226.
 Diaminoaminobenzyltritan 1373, 1376.
 — anthrachinon 1399, 1405.
 — — — carbonsäure 1420, 1424.
 — — — benzanthren 1398, 1405.
 — — — cyclohexandicarbonsäure 1409, 1416.
 — — — dianthrachinonyl 1399, 1406.
 — — — dibenzyl 1360, 1361, 1364.
 — — — dimethylanthrachinon 1399.
 — — — — dibenzyl 1361, 1366.
 — — — — diphenylessigsäure 1411, 1416.
 — — — — ditan 1360, 1365, 1366.
 — — — — dinaphthyl 1359, 1370.
 — — — — dioxydimethyldiphenyl 1390, 1392.
 — — — — — ditan 1389, 1392.
 — — — — — diphenyl 1389, 1392.
 — — — — — butan 1390, 1393.
 — — — — — ditan 1389, 1392.
 — — — — — diphenyldicarbonsäure 1412, 1417.
 — — — — — essigsäure 1411, 1415.
 — — — — — tetracarbonsäure 1412, 1418.
 — — — — — ditan 1360, 1363.
 — — — — — dicarbonsäure 1412, 1418.
 — — — — — methylanthrachinon 1399, 1405.
 — — — — — diphenylcarbonsäure 1411, 1416.
 — — — — — naphthoesäure 1411, 1415.
 — — — — — tolylnaphthalin 1361, 1368.
 — — — — — tritan 1362, 1369.
 — — — — — naphthalin 1361.
 — — — — — naphthoesäure 1410, 1415.
 — — — — — nitrodioxytritan 1390, 1393.
 — — — — — oktahydrodinaphthyl 1359.
 — — — — — oxyanthrachinon 1400, 1407.

- Diaminoxybenzhydrol 1390, 1392.
 — — dimethyldiphenyl 1380, 1385.
 — — diphenyl 1380, 1384.
 — — benzol 1381, 1385.
 — phenylnaphthalin 1361, 1368.
 — quaterphenyl 1362, 1371.
 — stilben 1361, 1366.
 — tetramethyldiphenyl 1359, 1366.
 — — — essigsäure 1411, 1416.
 — — — ditan 1360, 1366.
 — tetraoxydimethylanthrachinon 1400, 1408.
 — — tritan 1391, 1395.
 — triphenylcarbinol 1381, 1386.
 — trisaminophenylpropan 1373, 1375.
 — tritan 1361, 1368.
 — valeriansäure 368, 371.
 Diamylalkohol 6, 9.
 Dianilinobisoxymethylbenzol 1390, 1394.
 Dianisylstyrylcarbinol 714.
 Dianthrachinonyl 949, 952, 1406.
 — acetylen 949, 954.
 — aethan 949, 953.
 — dialdehyd 949, 956.
 — dicarbonsäure 1311, 1320.
 Dianthraflavon 950, 957.
 Dianthranyl 498, 537.
 Dianthron 925, 932.
 Dibenzalacetol 990, 997.
 — acetone 840, 858.
 — bernsteinsäure 1173, 1183.
 Dibenzanthracen 504, 545.
 — — dicarbonsäure 1176, 1188.
 — anthraflavon 949, 955.
 — anthren 407.
 — anthronyl 926, 937.
 — coronendicarbonsäure 1156, 1187.
 — — dichinondicarbonsäure 1311, 1321.
 Dibenzhydriylketon 870, 883.
 — — kresol 641, 652.
 Dibenzoanthracendicarbonsäure 1175, 1186.
 — cyclodocosandion 913.
 — — heptadiendicarbonsäure 1173, 1182.
 — — heptadienoncarbonsäure 1289, 1295.
 — oxohydroxyphenyl 870.
 — phenylfluoren 495, 544.
 — pyranthron 927, 939.
 Dibenzoylaceton 941, 944.
 — aethan 907, 914.
 — aethylen 912, 917.
 — anthracen 925, 931.
 — benzoessäure 1301, 1305.
 — benzol 922, 928.
 — bernsteinsäure 1309, 1317.
 — butan 907, 915.
 — dinaphthyl 924, 936.
 — diphenyl 923, 924, 931.
 — fluoren 928, 931.
 — glutarsäure 1309, 1317.
 — hexan 907, 915.
 — isophthalsäure 1309, 1317.
 Dibenzoylmesitylen 922, 929.
 — methancarbonsäure 1300, 1304.
 — naphthalin 922.
 — octan 907, 915.
 — pentan 907, 915.
 — perylen 928.
 — phenylaethan 922, 929.
 — propan 907, 914.
 — pyren 928, 933.
 — stilben 923, 932.
 — terephthalsäure 1309, 1317.
 — xylol 922, 929.
 Dibenzperylene 505, 549.
 — pyren 504, 546.
 — — chinon 928, 933.
 Dibenzyl 452, 453, 454, 455, 461.
 — acetone 838, 851.
 — acetophenon 863, 874.
 — anthracen 500, 536.
 — benzhydriylcarbinol 640, 649.
 — benzol 449, 451, 487, 488, 517.
 — diacetylen 484.
 — dicarbonsäure 1171, 1178, 1418.
 — dicarboxyglutarsäure 1194, 1201.
 — diphenylenmethan 494, 534.
 — essigsäure 1118, 1131.
 — glycerin 713, 718.
 — hexan 456, 471.
 — keton 837, 838, 848.
 — mesitylen 488, 518.
 — methan 455, 465.
 — methylphenol 622.
 — oxynaphthylcarbinol 694, 705.
 — — phenäethylcarbinol 636, 644.
 — phenylbutadienylcarbinol 636, 647.
 — — carbinol 636, 643.
 — sorbit 724, 733.
 Dibiphenylacenaphthendiol 698, 712.
 — anthracen 500, 546.
 Dibiphenylänaethan 494, 535.
 — aethen 494, 536.
 — bernsteinsäurealdehyd 156.
 — butadien 494, 544.
 — hexatrien 495.
 Dibiphenyltriphenylänaethan 496.
 Dibromaethylheptan 16.
 — anthrachinon 916.
 — anthraflavon 949, 954.
 — butan 16, 18.
 — butanon 119, 121.
 — dibenzyl 454, 463.
 — dinaphthanthradichinon 949, 952.
 — dinitrodiphenyl 445, 458.
 — dioxymethyliditan 676, 682.
 — — trimethyliditan 676, 683.
 — diphenyl 444, 457.
 — indon 816, 826.
 — isobutyron 50.
 — methyldiphenylencarbinol 624, 631.
 — — pentan 16, 19.
 — naphthochinoncarbonsäure 1300, 1304.
 — oxyanthrachinon 1016, 1022.
 — — oxybenzyl-naphthalin 678, 691.
 — — phenylinden 624, 633.
 — pentan 16, 18, 19.

- Dibrompropiofenon 794, 800.
 — stilben 474, 478.
 — tetranitrotetraphenyl 488, 528.
 — — methylcyclopentadien 886, 891.
 — xylol 404, 410.
 Dibutanal 144, 152.
 Dibutenylmalonsäure 221, 223.
 Dibutylacetessigsäure 305, 321.
 — aether 9.
 — alkohol 46, 65.
 — benzochinon 887, 894.
 — benzol 395, 398, 402, 405, 406, 424, 425.
 — brenzcatechin 658, 668.
 — carbinol 44, 45, 66.
 — diacetylen 36, 38, 484.
 — dibenzyl 445, 453, 471.
 — keton 114, 118, 128.
 — malonsäure 189, 211.
 Dibutyrodioxybenzol 1028, 1039.
 Dibutyrylessigsäure 326, 331.
 — mesitylen 896, 900.
 — methan 146, 152.
 Dicamphandisäure 1145, 1155.
 Dicamphenylaethan 898, 901.
 Dicampher 898, 901.
 — pinakon 654, 671.
 Dicampherylidenaethan 898, 904.
 — propan 898, 904.
 Dicamphochinon 898, 903.
 Dicaproyl 145, 153.
 — aldehyd 157, 166.
 Dicaprylalkohol 46, 71.
 Dicaprylen 29, 32.
 Dicarboxycaronsäure 1192, 1198.
 — glutaconsäure 257, 258.
 Dicarvacrol 675, 686.
 Dicarvelon 896, 901.
 Dicytyldicarboxyadipinsäure 246, 257.
 — malonsäure 190, 214.
 Dichloracetaminomethylacetophenon 1397, 1402.
 — — essigsäure 304, 306, 312.
 — acetophenon 794, 796, 799.
 — aethan 7, 17.
 — anthanthron 930.
 — anthrachinon 916.
 — aurindicarbonsäure 1327, 1342.
 — benzanthron 866.
 — benzophenon 833, 834, 835, 846.
 — benzoylbenzoesäure 1285.
 — benzpinakon 694, 695, 706.
 — bisdiphenylendiacetyl 928, 932.
 — butanon 119, 121.
 — chinizarin 1032, 1045.
 — crotonaldehyd 133, 139.
 — cyclopentendion 887, 893.
 — dibenzyl 452, 462.
 — — acetophenon 863, 874.
 — dimethylaethylocyclohexadienol 558, 578.
 — — — hexenon 774, 784.
 — — benzylcyclohexadienol 606, 619.
 — — phenylcarbinol 584, 589.
 — dinitrobenzol 445.
 Dichlordiphenyl 445, 446, 458.
 — — stilben 475, 478.
 — diphenyl 444, 445, 457.
 — — aethylen 475, 479.
 — fluorenchinon 898, 905.
 — indon 816, 826.
 — isaethindiphthalid 1034, 1050.
 — isopropylalkohol 43.
 — methylbutanol 50, 59.
 — — phenyltolylmethan 448, 466.
 — — propanol 50, 52, 57.
 Di-chlormethyltrimethylbenzol 407.
 Dichlornaphthol 606.
 — oxodinaphthylpentadien 868, 882.
 — oxyhydrindoncarbonsäure 1323, 1330.
 — — methylbenzoylbenzoesäure 1323, 1330.
 — phenylaethylalkohol 583, 586.
 — propanol 56.
 — pulenon 774, 780.
 — stilben 472, 473, 475, 477.
 — tetramethylcyclohexadienon 775, 786.
 — — nitrotetraphenyl 488, 528.
 — triacetylmesitylen 940, 943.
 — — methyliditan 450, 468.
 — — oxohexaethylbenzol 940, 943.
 — tritan 486, 515.
 — xylol 404, 410.
 Dicinnamyl 1272.
 Dicrotonsäure 217, 220.
 Dierotyl 25, 34.
 Dicumarsäure 1250, 1260.
 Dieuminyl 453, 454, 471.
 Dicyan 188, 200.
 — bisacetessigsäure 353, 357.
 — diketocyclohexadecan 756.
 — naphthaline 1161.
 Dicyclobutyldiphenylaethylenglykol 678, 691.
 — — keton 781.
 — heptyl 381, 387.
 — hexyl 381, 387.
 — — aethan 381, 387.
 — — benzol 431, 435.
 — — carbinol 558, 577.
 — — phenylcarbinol 605, 618.
 — pentadien 382, 384.
 — pentyl 381, 387.
 Diecymyl 445, 469.
 Didecylbernsteinsäure 192, 194.
 — keton 119, 132.
 DIELS, ALDER 1146, 1187.
 Diensynthesen 736, 737, 911, 1016, 1033, 1075, 1146, 1156, 1174, 1176, 1287, 1301.
 Difluorbenzpinakon 694, 695, 706.
 — dibenzyl 452, 462.
 — diphenyl 444, 457.
 Difluorenylidenaethan 494, 537.
 — xylol 494, 538.
 Difluorstilben 472, 477.
 Difluorylmethan 494, 547.
 Diformylaceton 149, 154.
 — difluorenyl 747, 753.
 Digallacyl 1059, 1071.

- Diheptin 484.
 Diheptylacetessigsäure 306, 322.
 — keton 115, 116, 117, 119, 131.
 Dihexin 484.
 Dihydroanthracencarbonsäure 1118, 1134.
 — — dicarbonsäure 1173, 1181.
 — campholensäure 1075, 1080.
 — chinon 722, 726.
 — dianthracylaethan 500, 543.
 — dianthranyl 499, 548.
 — fencholensäure 1075, 1080.
 — furodiazole 796.
 — jonon 776, 785.
 — naphthalindicarbonsäure 1173, 1181.
 — phenalon 867, 876.
 — phenanthrendicarbonsäure 1173, 1181.
 — resorcypropionsäure 1299, 1302.
 — toluylaldehyd 737.
 — xylol 382, 389.
 Diindenyl 501, 514.
 Diindonylaceton 940, 942, 944.
 Diisoamylcarbinanilin 1346, 1353.
 — — carbinol 45, 69.
 — — dihydroanthracen 497.
 — amyliidenglutarsäure 221, 223.
 — amyketon 119, 130.
 — — malonsäure 189, 212.
 — — phenylcarbinol 585, 597.
 — butenyl 25, 28, 34.
 — butyl 5, 15, 21.
 — — acetessigsäure 305, 321.
 — — carbinol 45, 67, 69.
 — — carboxybernsteinsäure 228, 241.
 — — dihydroanthracen 497.
 — — — dicarbonsäure 1173.
 — — — fluoranthen 497.
 — butylen 29, 32.
 — butylhydracrylsäure 272, 282.
 — — isopropylalkohol 44.
 — — malonsäure 189.
 — — phenylacetonitril 1094, 1108.
 — butyrylmesitylen 896, 900.
 — crotyl 25, 34.
 — propenylcyclohexadien 429, 434.
 — propyl 5, 15, 19.
 — — benzaldehyd 749.
 — — benzol 402, 406, 422.
 — — benzylcarbinol 585, 596.
 — — bernsteinsäure 192, 210.
 — — carbinanilin 1346, 1353.
 — — carbinol 50.
 — — carboxybernsteinsäure 228, 240.
 — — cyanessigsäure 191, 210.
 — — cyclohexylcarbinol 555, 570.
 — — decandiol 91, 102.
 — — diacetylen 38.
 — — dianthrachinonyl 949, 954.
 — — diphenyl 445, 470.
 — — hexanon 757, 772.
 — — propylidencyclobutan 381, 390.
 — — propylisoamylcarbinol 51, 53, 70.
 — — — butylcarbinol 51, 53.
 — — keton 115, 116, 117, 118, 127.
 — — kresol 596, 600.
 — — methan 20.
 Diisopropyl-naphthalin 439, 443.
 — — phenol 595, 601.
 — — phenylcarbinol 585, 596.
 — — stilben 473, 482.
 — — valeraldehyd 133, 139, 157, 166.
 — — valerylmesitylen 896, 900.
 Dijodbenzophenon 833, 834, 846.
 — — benzpinakon 694, 706.
 — — dinaphthyl 492, 523.
 — — dinitrodinaphthyl 492, 523.
 — — dioxyditan 675, 680.
 — — methylbutanol 50, 59.
 — — stilben 472, 478.
 Diketoacetylhydrinden 940, 943.
 — — adipinsäure 346, 347.
 — — apocampfersäure 1308, 1315.
 — — benzylcyclohexan 896, 900.
 — — bernsteinsäure 346, 347.
 — — buttersäure 328.
 — — hydrindenaldehyd 940, 943.
 — — — dicarbonsäure 1308, 1317.
 — — methylhydrinden 897, 902.
 — — nopinan 886.
 — — pimelinsäure 348.
 — — propionylhydrinden 940, 944.
 Dikresol 674, 675, 679, 681.
 Dimenthyl 381, 388.
 Dimesitylaethan 453, 455, 471.
 — — methan 449, 450, 470.
 Dimethoethylolpentanol 88, 99.
 Dimethoxybutin 82.
 Dimethylacenaphthenchinon 898, 906.
 — — acetessigsäure 304, 307, 314.
 — — acetondicarbonsäure 335, 336, 337, 340, 341.
 — — acetophenon 794, 797, 798, 803, 804, 1402.
 — — acetylaceton 147, 151.
 — — adipinsäure 337, 344.
 — — bernsteinsäure 334, 335, 343.
 — — buttersäure 308, 309, 316.
 — — capronsäure 309, 320.
 — — cyclohexanon 887, 891.
 — — — dicarbonsäure 1308, 1316.
 — — — pentan 759, 765.
 — — dihydroresorcin 940, 942.
 — — acetylen 36, 37.
 — — acetylphenol 971, 972, 976, 980.
 — — valeriansäure 309, 319.
 — — acrylsäure 180, 181.
 — — adipinsäure 197, 198, 207.
 — — äpfelsäure 289, 291.
 — — aethylacetaldehyd 109, 111.
 — — acetondicarbonsäure 336, 344.
 — — acetophenon 795, 797, 807, 808.
 — — benzamid 1091, 1106.
 — — benzol 392, 394, 401, 402, 403, 404, 415, 416.
 — — bernsteinsäure 198, 208.
 — — carbinol 52.
 — — cyclohexadienol 558, 578.
 — — — hexanol 553, 568.
 — — — hexenol 556, 574.
 — — — pentenon 774, 781.
 — — essigsäure 170, 173, 177.

- Dimethylaethylnonanol 53, 70.
 — aethylolcyclopentan 556, 565.
 — aethylphenylmethan 396, 402, 403, 420.
 — — propylaethan 7.
 — — — methan 14, 21.
 — alanin 367, 370.
 — alizarin 1033, 1048.
 — allen 35.
 — allylbenzol 428, 434.
 — — brenzcatechin 659, 671.
 — — carbinol 73, 77.
 — — carboxybernsteinsäure 241, 243.
 — — cyclohexenol 559, 579.
 — — — pentanon 775, 784.
 — — kresol 603.
 — — malonsäure 215, 219.
 — — phenol 610.
 — aminoacetophenon 1398, 1401.
 — anilinooxybenzylalkohol 1390, 1391.
 — — anthrachinon 1399, 1405.
 — — anthron 1398, 1404.
 — — benzalacetone 1398, 1403.
 — — benzaldehyd 1346, 1396, 1400.
 — — benzaldesoxybenzoin 1398, 1404.
 — — benzoessäure 1409, 1413.
 — — benzoin 1400, 1406.
 — — benzophenon 1397, 1398, 1403.
 — — benzoylameisensäure 1420, 1422.
 — — — benzoessäure 1420, 1423.
 — — — chlorid 1409, 1413.
 — — — zimtsäure 1420, 1423.
 — — benzyltriphenylcarbinol 1382, 1388.
 — — bismethylaminophenylbisnaphthylcarbinol 1382, 1389.
 — — chalkon 1398, 1404.
 — — cyclohexylphenylcarbinol 1378, 1384.
 — — dibenzyldicarbonsäure 1412, 1418.
 — — dicarboxybuttersäure 369, 374.
 — — dimethylaminooxybenzyltetraphenylmethan 1382, 1389.
 — — dimethylenmalonsäure 369, 373.
 — — dioxybenzophenon 1400, 1407.
 — — — methylnaphthalin 1390, 1391.
 — — — tritan 1390, 1393.
 — — diphenyl 1348, 1350, 1354.
 — — — benzylcarbinol 1378.
 — — — isobernsteinsäure 1411, 1418.
 — — — styrylcarbinol 1382, 1388.
 — — essigsäure 367, 370.
 — — inden 1348.
 — — mandelsäure 1419, 1421.
 — — methylaethylelessigsäure 368, 371.
 — — — malonsäure 369, 373.
 — — — benzylmalonsäure 1412, 1418.
 — — — butanon 365, 366.
 — — — cyclohexanon 1397, 1401.
 — — — pentanon 365, 366.
 — — — vinylacetylen 364.
 — — naphthoylchlorid 1409, 1415.
 — — oenanthophenon 1398, 1403.
 — — oxocaprinsäure 370, 375.
 — — oxyacetophenon 1399, 1406.
 Dimethylaminobenzaldehyd 1399, 1406.
 — — — benzoylbenzoessäure 1421, 1424.
 — — — — propionsäure 1420, 1424.
 — — — benzylnaphthalin 1381, 1385.
 — — — butylbenzol 1378, 1384.
 — — — dimethylbenzol 1379, 1383.
 — — — diphenylaethan 1378, 1385.
 — — — ditan 1378, 1385.
 — — — isoamylphenylcarbinol 1378, 1384.
 — — — — butylbenzol 1378, 1384.
 — — — methylhydrinden 1379, 1384.
 — — — — tetralin 1379, 1384.
 — — — propylbenzol 1378, 1384.
 — — — tetraphenylpropan 1378, 1389.
 — — — trimethylbenzol 1379, 1383.
 — — — triphenylaethan 1382, 1387.
 — — — — butan 1378, 1389.
 — — — — propan 1378, 1389.
 — — pentanol 364, 365.
 — — phenylbisoxynaphthylmethan 1390, 1394.
 — — — styrylcarbinol 1378, 1385.
 — — — tolunitril 1409, 1414.
 — — — toluylaldehyd 1396, 1401.
 — — — — säure 1410, 1414.
 — — — trioxytritan 1391, 1395.
 — — — phenylcarbinol 1381.
 — — — tritan 1348.
 — — — zimtaldehyd 1346, 1396, 1403.
 — — — — säure 1410, 1414.
 — — amylicarbinol 50, 52, 64.
 — — anthracen 497, 498, 499, 507, 508.
 — — anthrachinon 911, 918.
 — — anthrachryson 1057, 1069.
 — — anthraflavin 1031, 1048.
 — — anthragallol 1055, 1064.
 — — anthrarufin 1031, 1048.
 — — anthron 841, 855.
 — — aurintricarbonsäure 1328, 1343.
 — — atropasäure 1114, 1123.
 — — benzalacetone 813, 824.
 — — — cyclohexenon 815, 832.
 — — benzaldehyd 741, 743, 744, 748, 749.
 — — — amid 1091, 1101, 1102.
 — — — hydrylicarbinol 621, 629.
 — — — — essigsäure 1117, 1132.
 — — benzoessäure 1088, 1089, 1090, 1092, 1093, 1094, 1095, 1096, 1101, 1102.
 — — benzophenon 834, 835, 848, 849.
 — — benzoylallochrysokeon 924, 931.
 — — — benzoessäure 1286, 1287, 1292, 1293, 1423.
 — — — chlorid 1091, 1101, 1102.
 — — benzpinakon 695, 707.
 — — benzylacetondicarbonsäure 1307, 1313.
 — — — alkohol 581, 590.
 — — — chlorid 405, 412.
 — — — cyclohexadienol 606, 619.
 — — — desoxybenzoin 863, 875.
 — — bernsteinsäure 192, 193, 194, 204.
 — — bicyclohexan 381, 386.
 — — nonadiendion 898, 899.
 — — pentanontricarbonsäure 1310, 1319,

- Dimethylbisdiketohydrinden 948, 950.
 — — dimethylcyclopentenyäthylenglykol 654, 661.
 — — methylcyclopentenyäthylenglykol 654, 662.
 — — oxyphenyläthylenglykol 721, 727.
 — — trioxyphenyloctylen 725, 733.
 — — brenztraubensäure 302, 312.
 — — brompenten 26.
 — — butandiol 87, 90, 95, 96.
 — — dioldisäure 294, 297.
 — — tetracarbonsäure 246, 255.
 — — butylbenzotrinitril 1093, 1108.
 — — carbinol 52, 62.
 — — styrol 430, 435.
 — — butyrophenon 795, 808.
 Dimethylcamphandiol 653, 661.
 — campher 760, 784.
 — campholenol 557, 576.
 — carbinol 584.
 — carboxyadipinsäure 225, 236.
 — — bernsteinsäure 224, 233.
 — — glutaconsäure 241, 242, 243.
 — — glutarsäure 225, 228, 234, 235.
 — — pimelinsäure 225, 238.
 — cetylbenzol 395, 428.
 — chalkon 840, 856.
 — chloräthylbenzol 397.
 — — pentanon 121.
 — — propylbenzol 397.
 — cumarsäure 1218, 1226.
 — cyanessigsäure 191, 202.
 — cyclobutan 379.
 — — carbonsäurepropionsäure 1144, 1152.
 — — — dion 886, 888.
 — — — carbonsäure 1299, 1302.
 — — — dicarbonsäure 1308, 1315.
 — — — tetracarbonsäure 1192, 1193, 1198, 1199.
 — — butylcarbinol 555, 561.
 — — heptanon 760.
 — — heptatriencarbonsäure 1090, 1103.
 — — hexadienoleessigsäure 1205, 1213.
 — — hexancarbonsäure 1074, 1080.
 — — — dioldion 1027, 1035.
 — — — diondicarbonsäure 1308, 1316.
 — — hexanol 553, 562, 563.
 — — hexanolondicarbonsäure 1326, 1337.
 — — hexanon 309, 754, 755, 756, 758, 760, 765, 766.
 — — — carbonsäure 1264, 1268.
 — — hexen 380, 386.
 — — hexenol 556, 570.
 — — hexenon 773, 778.
 — — hexenylcarbinol 556, 570.
 — — hexenylidenessigsäure 1077, 1084.
 — — — malonsäure 1145, 1155.
 — — pentan 384.
 — — — carbonsäure 1074, 1078, 1264, 1267.
 — — — dicarbonsäure 1142, 1151.
 Dimethylcycloheptandiol 653, 660.
 — — pentanol 553, 554, 561.
 — — — carbonsäure 1204, 1211.
 — — pentanon 754, 756, 758, 763.
 — — — carbonsäure 1264, 1268.
 — — — tricarbonsäure 1307, 1318.
 — — — trion 939, 942.
 — — pentendicarbonsäure 1145, 1154.
 — — propan 379, 383.
 — — — carbonsäure 1075, 1078.
 — — — dicarbonsäure 1143, 1144, 1149.
 — — — — aethylmalonsäure 1193.
 — — — — malonsäure 1192, 1198.
 — — propylcarbinol 553, 555, 560.
 — — tridecanon 755, 772.
 — decadiendiol 91, 102.
 — — — ol 73, 81.
 — decandion 147, 153.
 — decindiol 88, 103.
 — desoxybenzoin 836, 850.
 N- — diacetonamin 364, 366.
 — diäcetyläthylenglykol 161, 168.
 — diäcetylen 36, 98.
 — diäcetylpinelinsäure 348, 350.
 — — propionsäure 327, 331.
 — diaethyläcetylbenzoesäure 1274, 1280.
 — — bernsteinsäure 211.
 — — aminopentan 110.
 — — diaminobenzophenon 1398, 1403.
 — diaethylidencyclobutan 382, 390.
 — diaethylcyclohexanon 757, 772.
 — — methan 6, 20.
 — — nonadienon 136, 137, 143.
 — — propylcyclohexadientetracarbonsäure 1193, 1199.
 — dianthrachinonyl 949, 953, 954.
 — dianthron 925, 933.
 — dibenzoylheptan 907, 915.
 — dibenzyl 452, 453, 454, 467.
 — — äthylenglykol 673, 685.
 — — benzol 488, 517.
 — dibutyrylmetan 147, 153.
 — dicarboxyadipinsäure 248, 254.
 — dicyclohexyl 381, 387.
 — — pentyl 381, 387.
 — dihydroanthracen 481.
 — — dianthracyl 500, 543.
 — — resorcin 886, 889.
 — — resorcylsäure 1299, 1302.
 — diisoamyläthylenglykol 91, 102.
 — — butylmethylcarbinol 53, 70.
 — — propyloctindiol 93, 104.
 — dinaphthoynaphthalin 924, 937.
 — dinaphthyl 492, 525.
 — dioxyphenylfulgensäure 1250, 1259.
 — diphenacyl 907, 915.
 — diphensäure 1170, 1179.
 — diphenyläthylenglykol 673, 684.
 — — bernsteinsäure 1172, 1180.
 — — carbonsäure 1171, 1179.
 — — cyclobutandion 912, 919.
 — — — hexan 482.
 — — dialdehyd 747, 753.
 — — dicarbonsäure 1171, 1179.
 — — dihydroanthracen 500, 542.

- Dimethyldiphenyläthylenglykol 678, 688.
 — — diphenylsessigsäure 1416.
 — — malonsäure 1172, 1179.
 — — methylenbenzocycloheptatrien 503, 531.
 — — oxyvaleriansäure 1222, 1232.
 — — diphthalylidinaphthyl 949, 955.
 — — ditan 448, 449, 450, 451, 465, 466.
 — — ditolyldihydroanthracen 499, 542.
 — — dodecandiol 92, 102.
 — — dodecandiol 93, 103.
 — — eikosandiol 91, 102.
 Dimethylenecyclobutan 381, 388.
 Dimethylfluorenylcarbinol 624, 632.
 — — fulven 382, 410.
 — — glutaconsäure 217, 219.
 — — glutarsäure 195, 196, 197, 205, 206.
 — — helianthron 925, 934.
 — — heptadecylcarbinol 53, 72.
 — — heptadien 34.
 — — heptan 5, 22.
 — — diol 89, 92, 99.
 — — heptanol 44, 45, 50, 51, 53, 67.
 — — heptantetracarbonsäure 248, 256.
 — — triol 105, 107.
 — — heptenol 7, 73, 74, 75, 78, 79.
 — — hexadecindiisopropylactindiol 93, 104.
 — — — hydrobenzylcarbinol 555, 566.
 — — — chrysendicarbonsäure 1174.
 — — — phenanthrendicarbonsäure 1174.
 — — methyltritylcarbinol 636, 645.
 — — hexan 5, 14, 21.
 — — diol 88, 89, 90, 92, 98.
 — — dion 148, 152.
 — — hexanol 44, 50, 65.
 — — hexanon 112, 128.
 — — hexantetrol 108, 109.
 — — hexenol 72, 73, 74, 78.
 — — hexanon 136, 142.
 — — hexindiol 92, 103.
 — — hexylcarbinol 52, 67.
 — — hydrindon 815, 816, 823, 824.
 — — hydrozimtsäure 1089, 1092, 1105, 1106.
 — — indandion 896, 897.
 — — inden 431, 437.
 — — isoamylcarbinol 50, 65.
 — — — carboxybernsteinsäure 225, 241.
 — — — phenylmethan 402, 425.
 — — — bindon 896.
 — — — butylcarbinol 48, 50, 52, 63, 64.
 — — — carboxybernsteinsäure 225, 241.
 — — — dihydronaphthalin 497.
 — — — phenylmethan 402, 424.
 — — — butyrophenon 795, 808.
 — — — phthalsäure 1155, 1156, 1164.
 — — — propenylbenzylcyclohexanol 605, 618.
 — — — carbinol 74, 76.
 — — — propyläthylen 27, 31.
 — — — benzol 395, 420.
 Dimethylcarbinol 45, 48, 49, 50, 51, 52, 54, 55, 61, 62.
 — — — carboxybernsteinsäure 225, 239.
 — — — cyclohexanol 554, 569.
 — — — fulgensäure 221, 223.
 — — — phenyltrimethylenglykol 655, 668.
 — — — tetralon 817, 828.
 — — — thujon 774, 785.
 — — lävulinsäure 308.
 — — malonsäure 189, 190, 192, 202.
 — — menthon 757, 772.
 — — methoäthencyclohexanol 557, 575.
 — — methylenisopropylidencyclobutan 381, 390.
 — — methylolheptanol 89, 100.
 — — — nonanol 89, 101.
 — — methylsäureheptenon 310, 324.
 — — naphthaldehyd 745.
 — — naphthalin 438, 439, 441, 442.
 — — naphthofuchson 867, 881.
 — — naphthylcarbinol 607, 619.
 — — nonadienol 73, 75, 81.
 — — nonandiol 92, 100.
 — — nonandion 147, 153.
 — — nonantetracarbonsäure 246, 257.
 — — nonatrien 28, 34.
 — — nonen 28.
 — — — dion 147, 154.
 — — — nonenol 73, 80.
 — — norcamphanspirocyclopropan-carbonsäure 1077, 1085.
 — — — caradien-carbonsäure 1090, 1105.
 — — octadien 25, 28, 34.
 — — diindiol 93, 105.
 — — — hydronaphthalindicarbonsäure 1175, 1186.
 — — octan 5, 14, 22, 23.
 — — — diol 87, 88, 91, 99, 100.
 — — octanol 44, 51, 68.
 — — octenol 73, 75, 79, 80.
 — — octindiol 88, 92, 103.
 Dimethylolbutandiolsäure 290, 293.
 — — dimethyltrisacetylaceton 162, 169.
 — — hexahydrobenzol 653, 660.
 — — methylenbisacetylaceton 161, 169.
 Dimethylxalbernsteinsäure 352, 355.
 — — — essigsäure 334, 339.
 — — oxycyclohexylcarbinol 653, 660.
 — — — pentylcarbinol 653, 659.
 — — — methylbenzyltriphenylcarbinol 696, 708.
 — — — naphthylcarbinol 659, 672.
 — — pentadien 27, 34.
 — — — dicarbonsäure 221, 223.
 — — pentandiol 90, 91, 92, 97.
 — — pentanol 50, 63.
 — — pentanon 112, 127.
 — — pentantetracarbonsäure 248, 255.
 — — pentenol 74, 75, 77.
 — — pentenon 136, 137, 141.
 — — pentincarbonsäure 184, 187.
 — — phenacylalkohol 973, 980.
 — — phenanthrencarbonsäure 1119.

- Dimethyloxalchinon 911, 918.
 — phenylacetaldehyd 742, 749.
 — — acetonitril 1094, 1104.
 — — aethinylcarbinol 599, 614.
 — — aethylenglykol 656, 665.
 — — amyalkohol 585, 596.
 — — benzoylbutyraldehyd 908, 914.
 — — butadien 436, 438.
 — — carbinol 584, 585, 589.
 — — cyclohexandion 896, 903.
 — — — hexenol 605, 617.
 — — essigsäure 1088, 1090, 1104.
 — — heptylen 430, 435.
 — — hydrindenol 623.
 — — inden 501, 544.
 — — propan 396, 418.
 — — trimethylenglykol 655, 666.
 — phloroglucincarbonsäure 1246, 1253.
 — pimelinsäure 198, 209.
 — propan 16.
 — — diol 85, 95.
 — propenylcarbinol 75, 76.
 — propiophenon 794, 806.
 — propylacetophenon 797, 809.
 — — benzol 392, 395, 419.
 — — carbinol 50, 52, 60.
 — — cyclohexadienol 558, 579.
 — — decansäure 172, 178.
 — — nonanol 53, 71.
 — — phenylmethan 402, 421.
 — pyranthron 926, 935.
 — resorcin 658, 664.
 — resorcyaldehyd 1009.
 — salicylsäure 1209, 1216.
 — sorbinsäure 183, 187.
 — stilben 472, 473, 474, 475, 480.
 — styrylcarbinol 597, 598, 610.
 — terephthalsäure 1155, 1164.
 — tetradecan 14, 29.
 — — hydrobenzaldehyd 737, 740.
 — — — phthalsäure 1147.
 — tetralincarbonsäure 1114, 1125.
 — tetralon 817, 818, 827, 828.
 — thujon 785.
 — tolan 482, 505.
 — tolylcarbinol 584, 585, 591, 592.
 — — essigsäure 1089, 1106.
 — — propiophenon 838, 853.
 — triacetsäure 327, 330.
 — — carballylsäure 230.
 — — oxyphenylnonylen 715, 718.
 — — phenylbutanol 635, 644.
 — — — carbinol 1387.
 — — — cyclopentandiol 694, 702.
 — — — dimethan 488, 517.
 — tritan 487, 518.
 — tritylcarbinol 636, 644.
 — tropasäure 1208, 1217.
 — undecantetracarbonsäure 246, 257.
 — valerophenon 795, 809.
 — zimtsäure 1112, 1123.
 Dimyricyl 5, 24.
 Dimyrthenyl 381, 388.
 Dinaphthantracen 504, 528.
 — — dichinondicarbonsäure 1311, 1320.
 Dinaphtanthradichinon 948, 951.
 Dinaphtochinon 948, 951.
 — chrysen 505, 546.
 — dichinon 950, 956.
 — fluoren 494, 526.
 Dinaphtol 693, 702.
 Dinaphtostilben 493, 526.
 Dinaphtthoylanthrachinon 949, 955.
 — benzol 924, 932.
 — pyren 928, 938.
 Dinaphtthyl 491, 492, 522, 523.
 — aethan 492, 493, 524.
 — aethylen 493, 526.
 — carbinol 638, 646.
 — carbonsäure 1138.
 — diacetylen 484, 493, 534.
 — dianthrachinonyl 950, 956.
 — dicarbonsäure 1175, 1184, 1185.
 — diessigsäure 1175, 1185.
 — disulfosäure 492, 523.
 — essigsäure 1137, 1141.
 Dinaphtthylin 1359, 1370.
 Dinaphtthylketon 867, 878.
 — methan 492, 524.
 — oxynaphtthylcarbinol 698, 712.
 — phenylcarbinol 639, 651.
 Dinitroacetaminophenylloxyphenyläthy-
 len 1381, 1385.
 — aethan 5, 17.
 — — tetracarbonsäure 244, 249.
 — aminostilben 1349, 1355.
 — benzylaphtthochinon 990, 997.
 — — toluol 451, 464.
 — butan 7, 18.
 — butanol 46, 57.
 — dibenzyl 454, 455, 463.
 — — acetone 838, 851.
 — dicyclohexyl 381, 387.
 — dimethylbutan 5, 20.
 — — dibenzyl 454, 455, 467, 469.
 — — ditan 450, 466.
 — — hexan 5, 21.
 — — octan 7, 22.
 — dinaphtthyl 492, 523.
 — — aethan 493, 524.
 — dioxydiaethylbenzol 656, 666.
 — — ditan 675, 679.
 — — stilben 677, 687.
 — diphenyl 445, 457, 458.
 — — diacetylen 483, 512.
 — — diphenyl 488.
 — distyrylbenzol 488, 525.
 — ditan 451, 460.
 — ditolyl 445, 447, 464, 465.
 — divinylbenzol 436, 437.
 — methylaminozimtaldehyd 1397, 1403.
 — methyldinaphtol 693, 703.
 — methylstilben 475, 479.
 — oxyphenylbittersäure 1274, 1277.
 — — stilben 624, 631.
 — — styrol 603, 607.
 — pentanol 46, 58.
 — phenyldiacetylmethan 895, 899.
 — phenylendimalonsäure 1193, 1199.
 — propan 5, 17.

- Dinitropropanol 46, 56.
 — stilben 475, 478.
 — — dicarbonsäure 1172, 1181.
 — styrol 430, 432.
 — tolan 482, 505.
 — triphenylpropan 488, 517.
 Dioctyl 4.
 — acetessigsäure 306, 323.
 — malonsäure 189, 213.
 Dioenanthaldehyd 110, 111.
 Dioenanthoylemesitylen 896, 900.
 Dioxoallylbenzoesäure 1300, 1304.
 Dioxalbernsteinsäure 353, 358.
 Dioxoacetyloctan 149, 154.
 — butancarbonsäure 328.
 — diacetyl adipinsäure 357.
 — — carboxyvaleriansäure 353, 358.
 — dicyclohexylketon 940, 943.
 — dimethyladipinsäure 347, 349.
 — — tetraäthylcyclopentenohydrinden 897, 904.
 — — triäthylhydrinden 897, 903.
 — glutarsäure 346, 348.
 — hexahydrochrysen 294.
 — hexandicarbonsäure 348, 349.
 — methylheptancarbonsäure 328, 330.
 — — octylencarbonsäure 325, 332.
 — — pentancarbonsäure 329.
 — — phenyloctan 895, 900.
 — tetramethyldicyclohexenyl 896, 901.
 Dioxyacenaphthenchinon 1034, 1053.
 — acetessigsäure 360, 362.
 — acetophenon 1002, 1003, 1004, 1007.
 — acetylzimtsäure 1325, 1335.
 — adipinsäure 294, 297.
 — äthylanthrachinon 1033.
 — — benzol 657, 663.
 — — methylanthrachinon 1033.
 — allylbenzaldehyd 1004, 1011.
 — anthrachinon 1031, 1033, 1045.
 — — dicarbonsäure 1328, 1343.
 — anthrachinonylessigsäure 1327.
 — anthragallol 1059, 1070.
 — anthron 1014, 1021.
 — benzalacetone 1004, 1011.
 — — acetylacetone 1027, 1039.
 — — bernsteinsäure 1250, 1259.
 — benzaldehyd 1000, 1001, 1006.
 — benzalmalonsäure 1249, 1259.
 — benzanthrachinon 1034, 1051.
 — — dianthron 1034, 1051.
 — — hydrol 714, 718.
 — benzil 1030, 1041.
 — benzoin 1029, 1040.
 — — carbonsäure 1327, 1341.
 — benzophenon 1003, 1013, 1019, 1407.
 — benzoylacetone 1027, 1038.
 — — acetophenon 1030, 1043.
 — — benzoessäure 1324, 1325, 1335.
 — — brenztraubensäure 1327, 1339.
 — — essigsäure 1325, 1334.
 — — naphthalin 1017, 1023.
 — — phenylpropionsäure 1324, 1325, 1335.
 — — tritan 1018, 1025.
 Dioxybenzoylzimtsäure 1325, 1336.
 — benzpinakon 714, 720.
 — benzylalkohol 714, 716.
 — — anthrachinon 1033.
 — — fluoren 694, 701.
 — — inden 678, 690.
 — — malonsäure 1249, 1258.
 — — naphthalin 1393.
 — — naphthoesäure 1237, 1245.
 — — toluol 675.
 — biscarboxybenzoylnaphthalin 1327, 1342.
 — — oxyphenylbutin 721, 728.
 — — — octan 1030, 1043.
 — — trimethylcyclopentenylbutan 654, 670.
 — buttersäure 287.
 — butylanthrachinon 1033.
 — butyraldehyd 160, 166.
 — butyrophenon 1002, 1010.
 — carboxybenzylanthrachinon 1327.
 — chalkon 1014, 1020, 1021, 1406.
 — desoxybenzoin 1013, 1019.
 — diaethylacetylbenzoesäure 1325, 1334.
 — — benzochinon 1027, 1037.
 — — benzol 656, 666.
 — — dihydroanthracen 678, 689.
 — — — phenanthren 677, 689.
 — dianthrachinonyl 1058, 1070.
 — dianthron 1034, 1051.
 — dibenzanthrachinon 1034, 1051.
 — dibenzoylmethan 1030, 1043.
 — dibenzyl 676, 680.
 — — benzol 1394.
 — — dihydrophenanthren 697, 709.
 — — naphthalin 1394.
 — dibutylidiphenyl 673, 686.
 — dicarboxyadipinsäure 296, 301.
 — dihydroanthron 1034, 1050.
 — — phenanthren 677, 688.
 — diisomyldihydroanthracen 678, 690.
 — diisopropylbenzol 656, 668.
 — diketohydrindencarbonsäure 1327, 1340.
 — dimethyladipinsäure 294, 297.
 — — äthylbenzol 655, 666.
 — — — glutarsäure 294, 298.
 — — anthrachinon 1031, 1033, 1048.
 — — benzaldehyd 1001, 1009.
 — — benzol 657, 664.
 — — dibenzil 1034, 1052.
 — — dicyclohexyl 654, 661.
 — — dihydroanthracen 678, 688.
 — — — phenanthren 677, 688.
 — — diisopropylidiphenyl 674, 686.
 — — — dinaphthyl 693, 704.
 — — diphenyl 675, 681, 1392.
 — — — hexan 674, 686.
 — — ditan 1392.
 — — glutarsäure 294, 297.
 — — hydrozimaldehyd 1002, 1010.
 — — propancarbonsäure 287.
 — — tetraphenylmethan 696, 707.
 — — — tritan 693, 700.
 — — dinaphthil 1034, 1052.

- Dioxydinaphthyl 492, 693, 703.
 — — dichinon 1058, 1071.
 — — dihydroreten 698, 712.
 — dioxobutylbenzoesäure 1327, 1340.
 — — methylheptandicarbonsäure 360, 363.
 — diphenacylessigsäure 1327, 1341.
 — diphenyl 675, 679, 1392.
 — — acenaphthen 705.
 — — amylen 676, 689.
 — — anthracen 697, 710.
 — — benzoacenaphthen 597, 711.
 — — — chinon 1034, 1049, 1050.
 — — benzylbutan 692, 701.
 — — bicyclooctan 678, 690.
 — — butan 673, 682, 1393.
 — — butin 677, 690.
 — — carbonsäure 1237, 1243.
 — — chinon 1058, 1066.
 — — dialdehyd 1026, 1035, 1041, 1052.
 — — dibenzyloctan 695, 708.
 — — dihydroanthracen 697, 708.
 — — — naphthalin 704.
 — — — phenanthren 696, 709.
 — — — reten 697, 710.
 — — diphensuccindon 697, 711.
 — — essigsäure 1237, 1243.
 — — glutarsäure 1237, 1243.
 — — hexin 677, 690.
 — — octan 674, 686.
 — — propan 672, 682.
 — — valeriansäure 1237, 1243.
 — dipropylbenzol 656, 668.
 — — dihydropropyldihydrophenanthren 678, 689.
 — — ditan 674, 675, 679, 680, 1392.
 — — dicarbonsäure 1249, 1260.
 — ditolylbutin 677, 690.
 — formylacetophenoncarbonsäure 1327, 1339.
 — — benzoessäure 1325, 1333.
 — fuchson 1017, 1018, 1024.
 — helianthron 1034, 1052.
 — hexahydroisophthalsäure 1249, 1256.
 — — — terephthalsäure 1249, 1257.
 — — — methylcyclohexenyl 654, 669.
 — — — hexyl 654, 662.
 — hexantetracarbonsäure 296, 301.
 — hexaphenylhexan 698, 712.
 — homophthalsäure 1249, 1258.
 — hydrindon 1004, 1010.
 — isoamylbenzol 656, 667.
 — — propylbenzol 655, 658, 664.
 — — — chalkon 1014, 1022.
 — mandelsäure 1246, 1252.
 — methylacetophenon 1003, 1009.
 — — aethylglutarsäure 294, 297.
 — — anthrachinon 1031, 1033, 1047.
 — — anthron 1014, 1021.
 — — benzol 1391.
 — — benzophenon 1013, 1020.
 — — benzoylacetophenon 1030, 1043.
 — — chalkon 1014, 1022.
 — — diphenylbutan 673, 684.
 — — — dihydroanthracen 697, 709.
 — — — dioxymethyldiphenylpentin 677, 690.
 — — — ditan 676, 682.
 — — — inden 659, 667.
 — — — isobutylbenzol 656, 667.
 — — — propyladipinsäure 294, 298.
 — — — — benzol 655, 658, 666.
 — — — naphthalin 659, 672, 1391.
 — — — phenanthrencarbonsäure 1237, 1245.
 — — — phenylglutarsäure 1250, 1258.
 — — — oxyphenylbutan 713, 718.
 — — — propylglutarsäure 294, 298.
 — — — stilben 677, 688.
 — — — zimtsäure 1236, 1242.
 — — naphthacenchinon 1033, 1049.
 — — naphthaldehyd 1004, 1005, 1012.
 — — naphthalindicarbonsäure 1249, 1259.
 — — naphthanthrachinon 1032, 1049.
 — — naphthobianthron 1034, 1053.
 — — naphthoesäure 1236.
 — — naphthoylbenzoesäure 1325, 1336.
 — — — propionsäure 1325, 1335.
 — — oxodihydropentacendichinon 1057, 1065.
 — — — hydrozimtsäure 1324, 1334.
 — — — methylpentan 160, 166.
 — — oxybenzyltriphenylcarbinol 721, 730.
 — — — methylenhydrindon 1028, 1039.
 — — pentandicarbonsäure 294, 297.
 — — perylen 697, 713.
 — — phenacetylacetophenon 1030, 1043.
 — — phenanthrencarbonsäure 1237, 1245.
 — — — chinon 1034, 1046.
 — — phenylacetylglykolsäure 1326, 1338.
 — — — brenztraubensäure 1325, 1334.
 — — — butan 655, 665.
 — — — butyronitril 1235, 1241.
 — — — cyclopentandiondicarbonsäure 1328, 1342.
 — — — diphenylaethanon 1025, 1044.
 — — — essigsäure 1422.
 — — — glyoxylsäure 1324, 1333.
 — — — naphthalin 678, 691.
 — — — naphthyldihydroanthracen 696, 712.
 — — — oxynaphthylketon 1029, 1048.
 — — — pentan 655, 667.
 — — — perinaphthinden 694, 701.
 — — — propiolsäure 1236.
 — — — propionitril 1235, 1241.
 — — — propionsäure 1422.
 — — — propiophenon 1013, 1020.
 — — — styrylketon 1014, 1021.
 — — — tetralon 1017.
 — — — tolyldihydroanthracen 697, 709.
 — — phloron 1027, 1037.
 — — pivalinsäurealdehyd 160, 166.
 — — propylbenzol 655, 657, 664.
 — — pseudocumol 658, 665.
 — — stilben 677, 687.
 — — — aceton 1017, 1023.
 — — — carbonsäure 1237, 1238, 1244.
 — — styrylacetylketon 1004, 1012.
 — — — oxynaphtholketon 1029, 1049.
 — — tetracyclohexylhexan 654, 670.

- Dioxytetrakisdiphenylditolyl 698, 713.
 — tetramethylacetone 160, 167.
 — — — benzol 657, 666.
 — — — dicyclohexyl 654, 662.
 — — — diphenyl 675, 683.
 — — — phenylaethan 1394.
 — — — aethylen 696, 709.
 — — — butan 1394.
 — — — dihydrobenzol 697, 711.
 — — — hexan 695, 708.
 — — — methan 696, 705, 1394.
 — toluylaldehyd 1000, 1001, 1008, 1009.
 — — säure 1235, 1240.
 — trimesinsäure 1250, 1262.
 — — methylcapronsäure 287.
 — — — glutarsäure 294, 298.
 — — — isopropyldihydrophenanthren 678, 690.
 — — phenylessigsäure 1238, 1246.
 — — — oxyphenylpropan 714, 720.
 — — — propan 691, 692, 700.
 — — — propylen 692, 701.
 — tritan 692, 698, 1393.
 — tritanol 713, 714, 715, 719, 720.
 — valeriansäure 287.
 — zimtaldehyd 1001, 1004, 1010, 1023.
 — — säure 1111, 1236, 1241, 1242.
 Dipenten 382, 389.
 Diphenacyl 907, 913.
 Diphenetidin 1389, 1392.
 Diphenol 674, 675, 679.
 Diphensäure 1170, 1171, 1176.
 — succindon 912, 920.
 Diphenyl 444, 445, 446, 456.
 — acetaldehyd 845.
 — — essigsäure 1287, 1288, 1291, 1292.
 — acetondicarbonsäure 1307.
 — acetylbenzoylcyclohexanon 941, 946.
 — — malonsäure 1307, 1313.
 — acrylsäure 1416.
 — adipinsäure 1172, 1180.
 — aethan 448, 449, 450, 451, 455, 463, 1272.
 — aethylamin 1346, 1347, 1354.
 — — diacetylen 484.
 — aethylen 475, 479.
 — — glykol 672, 681.
 — aldehyd 743, 745, 752.
 — allylalkohol 622, 632.
 — — malonsäure 1173, 1182.
 — aminomethylaethanol 1382.
 — — phenylpropan 1346, 1355.
 — anilinoaethan 1347.
 — anthracen 499, 500, 534.
 — anthron 869, 884.
 — arabit 723, 731.
 — benzhydrylaethylen 491, 535.
 — — — carbinol 639, 649.
 — benzidin 1259, 1371.
 — benzocycloheptatrienon 868, 880.
 — benzol 485, 486, 513.
 — benzophenon 870, 883.
 — benzoylbuttersäure 1288, 1298.
 — benzpinakon 694.
 — benzylbenzofulven 500, 537.
 Diphenylbenzylcarbinol 635, 636, 637, 642.
 — — essigsäure 1137, 1139.
 — — indenol 624.
 — — propandiol 692, 702.
 — — valeriansäure 1137, 1139.
 — bernsteinsäure 1172, 1177.
 — bisaminophenylaethylen 1362, 1371.
 — — — dihydroanthracen 1362, 1372.
 — — benzylphenylaethylenglykol 1394.
 — — dimethylphenylaethylenglykol 695, 708.
 — — dioxyphenylaethylenglykol 724, 734.
 — — diphenylenaethan 494, 521.
 — — oxynaphthylmethan 698, 712.
 — — — phenylaethan 696, 706.
 — — — aethylenglykol 721, 730.
 — — — propan 696, 706.
 — brenztraubensäure 1287, 1291.
 — butadien 456, 482, 483, 507, 513.
 — butan 454, 456, 467, 511.
 — butanal 745, 751.
 — butantetracarbonsäure 1194, 1200, 1418.
 — butylacetaldehyd 845, 851.
 — butylencarbonsäure 1120, 1135.
 — butyraldehyd 845.
 — butyrophenon 862, 874.
 — buttersäure 1117, 1132.
 — butylentetracarbonsäure 1194, 1201.
 — carbinoldicarbonsäure 1248, 1256.
 — carbonsäure 1415.
 — chinon 923.
 — crotonsäure 1120, 1134.
 — cyclobutan 481.
 — — — bismethylenmalonsäure 1193, 1201.
 — — — phenylacrylsäure 1176, 1187.
 — — — dion 912, 918.
 — — — tetracarbonsäure 1193, 1200.
 — — — hexan 481.
 — — — dion 912, 919.
 — — — hexanon 843, 858.
 — — — carbonsäure 1289, 1296.
 — — — pentadien 510.
 — — — pentandiol 678, 688.
 — — — dion 912, 919.
 — — — propandicarbonsäure 1173, 1182.
 — decan 456, 471.
 — decapentaen 483, 513.
 — diacetaldehyd 747, 753.
 — diacetylen 483, 484, 512.
 — diacrylsäure 1173, 1183.
 — dialdehyd 746, 753.
 — dianthrachinonylaethylenglykol 1058, 1070.
 — dianthranyl 499, 548.
 — dibenzoylbutan 923, 931.
 — — xylol 924, 935.
 — dibenzylaethylenglykol 695, 707.
 — — chinon 924, 933.
 — — propylalkohol 640, 649.

- Diphenyldibiphenylxylylenglykol 698, 713.
 — dibutylaethan 454, 471.
 — dicarbonsäure 1170, 1171, 1177, 1417.
 — dihydroanthracen 499, 500, 542, 543.
 — — dianthron 927, 939.
 — — phthalsäure 1146, 1175.
 — diisopropylaethan 454, 471.
 — dinaphthon 924, 934.
 — dinaphthylaethylenglykol 698, 712.
 — diphenyl 488, 528.
 — diphenylcarbinol 639, 649.
 — diphenyldiphenylcarbinol 641.
 — diphenylenaethylenglykol 696, 709.
 — — bernsteinsäure 1175, 1187.
 — — carbinol 638, 650.
 — diphenylmethylenbenzocycloheptatrien 503, 539.
 — — — nonatetraen 491, 538.
 — dipropylamin 1347.
 — ditan 489, 529.
 — dithymolyaethan 696, 708.
 — dodecahexaen 482, 483, 513.
 — dodecan 456, 472.
 — dulcit 724, 733.
 Diphenylen 456, 472.
 — benzoylpropionsäure 1290, 1298.
 — buttersäure 1118, 1134, 1135.
 — cyclopentenoncarbonsäure 1290, 1296.
 — — propandicarbonsäure 1173, 1183.
 — dibenzoylmuconsäure 1309, 1318.
 — fulven 495, 519.
 — glykolsäure 1222, 1230.
 — milchsäure 1222, 1231.
 — naphthacen 502, 503, 549, 551.
 — phenanthron 869, 884.
 — phenylphenyleninden 501, 529, 547.
 — propionsäure 1118, 1134.
 — weinsäure 1250, 1260.
 Diphenylessigsäure 1116, 1117, 1130, 1415.
 — fluorenylcarbinol 638, 650.
 — fulvanol 623, 635.
 — fulven 500, 514.
 — glutarsäure 1172, 1179.
 — glycerin 713, 718.
 — heptadien 509.
 — heptylcarbinol 622.
 — heptylsäure 1120, 1135.
 — hexadecaoctaen 483, 513.
 — — dien 482, 508.
 — hexan 456, 469.
 — — diol 1393.
 — hexanol 620, 630.
 — hexanon 839, 853.
 — hexantetracarbonsäure 1194, 1201.
 — hexatrien 483, 508.
 — hexen 476, 481.
 — hydracrylsäure 1222, 1229.
 — hydrinden 868, 876.
 — hydrochinon 693, 700.
 Diphenylin 1358, 1362.
 Diphenylinden 501, 502, 524, 543, 548.
 — — indon 868, 877.
 Diphenylinumlagerung 1358.
 Diphenylisobornsteinsäure 1418.
 — — buttersäure 1117, 1131.
 — — butyrophenon 862, 874.
 — — ketipinsäure 1309, 1317.
 — — ketocyclohexandicarbonsäure 1306, 1311, 1312.
 — — lävulinsäure 1288, 1294.
 — — malonsäure 1171, 1177, 1417.
 — — methandicarbonsäure 1418.
 — — methylacetessigsäure 1288, 1292.
 — — — aethylglykol 673, 682.
 — — — benzylaethylen 488.
 — — — butadien 482, 507.
 — — — butanol 621, 630.
 — — methylenacetessigsäure 1288, 1295.
 — — — benzocycloheptatrien 503, 529.
 — — — bernsteinsäure 1173, 1182.
 — — — cyclohexan 509.
 — — — butyrophenon 863, 877.
 — — — fluoren 494, 535.
 — — methylhexandiol 673, 684.
 — — methyloldiphenylcarbonsäure 1224, 1234.
 — — — fluoren 638.
 — — methylpentanol 620, 630.
 — — milchsäure 1222, 1229.
 — — monochinon 898, 905.
 — — naphthacenchinon 927.
 — — naphthalindicarbonsäure 1175, 1185.
 — — naphthol 639, 647.
 — — naphthylacrylsäure 1138, 1142.
 — — — aethylcarbinol 638.
 — — — aethylalkohol 1388.
 — — — aethylenglykol 704.
 — — — carbinol 638, 639, 647, 1388.
 — — — methan 502, 546.
 — — — propionsäure 1138, 1141.
 — — octan 456, 471.
 — — octatetraen 456, 483, 513, 516.
 — — oxycarboxynaphthyllessigsäure 1248, 1256.
 — — — naphthylcarbinol 694, 704.
 — — — — methan 1388.
 — — — phenylaethan 637, 643.
 — — — — aethylen 638, 645.
 — — — — cyclobutanon 991, 999.
 — — — — hexenolon 1018, 1025.
 — — — — tolylmethan 640, 649.
 — — styrylcarbinol 692, 701.
 — — pentamethylenaethylenglykol 678, 689.
 — — pentan 456, 469.
 — — pentanol 620, 630.
 — — phenacylcarbinol 991, 998.
 — — phenaeethylcarbinol 636, 637, 643.
 — — phenanthron 497, 534.
 — — phenanthron 844, 869, 884.
 — — phenylacetylenylcarbinol 637, 646.
 — — propanal 745, 751.
 — — propargylalkohol 623, 633.
 — — — malonsäure 1173, 1183.
 — — propionaldehyd 845.
 — — propionsäure 490, 1117.
 — — propiophenon 862, 873.
 — — propylalkohol 620, 621, 628.

- Diphenylpropylen 475, 480.
 — — dicarbonsäure 1173, 1181.
 — — glykol 673, 682.
 — pyranthron 927, 939.
 — sorbit 724, 733.
 — styrylacrylsäure 1138, 1141.
 — — carbinol 621, 637, 646, 1388.
 — — methan 488, 546.
 — tetracarbonsäure 1193, 1200, 1201, 1418.
 — — decaheptaen 483, 513.
 — — decan 456, 472.
 — — hydrophthalsäure 1147.
 — — methyladipinsäure 1172, 1180.
 — tolan 505.
 — toluidinomethan 1347.
 — toluol 486, 516.
 — tolylaethinylcarbinol 637.
 — — aethylenglykol 691, 699.
 — — buttersäure 1137, 1140.
 — — carbinol 635, 636, 643.
 — — cyclobutanon 868, 876.
 — tricycloctan 512.
 — truxon 928, 933.
 — valeriansäure 1117, 1132.
 — valerophenon 862, 875.
 — vinylbenzoesäure 1138, 1140.
 — — essigsäure 1119, 1134.
 — weinsäure 1250, 1260.
 Diphenyldiphenylencarbinol 638, 650.
 Diphthalylphenanthren 949, 954.
 Dipropargyldicarbonsäure 222, 223.
 Dipropiodioxybenzol 1028, 1039.
 — nitril 307, 314.
 Dipropionyl 145, 150.
 — benzol 896, 900.
 — benzophenon 941, 944.
 — bernsteinsäure 347, 350.
 — butan 148, 152.
 — essigsäure 326, 330.
 — hexan 148, 153.
 — indandion 897, 903.
 — mesitylen 896, 900.
 — methan 146, 151.
 — pentan 148, 153.
 — propan 148, 152.
 — resorcin 1027, 1053.
 Dipropylacetessigsäure 305, 320.
 — aethinylcarbinol 84.
 — benzol 395, 402, 421.
 — benzylcarbinol 585, 596.
 — campher 760, 784.
 — carbinanilin 1346, 1353.
 — carbinol 43, 45, 50, 62.
 — carbinphenol 596, 601.
 — carboxybernsteinsäure 228, 239.
 — cyanessigsäure 191, 209.
 — cyclohexylcarbinol 555, 570.
 — — propanoldicarbonsäure 1247, 1251.
 — decindiol 93, 104.
 — dianthrachinonyl 949, 954.
 — dodecandiol 92, 102.
 — glutarsäure 196, 211.
 — glykolsäure 267, 270, 281.
 — hydracrylsäure 272, 281.
 Dipropylisobutylcarbinol 51, 53, 69.
 — — phenylmethan 403, 427.
 — keton 112, 114, 116, 118, 120, 125, 755.
 — kresol 596, 600.
 — malonsäure 189, 209.
 — octandiol 91, 101.
 — oxymethylphenylcarbinol 658, 668.
 — phenylacetoneitril 1094, 1108.
 — — carbinol 585, 596.
 — toluol 393, 424.
 Dipseudocumenol 675, 685.
 — cumylaethan 450, 471.
 — — methan 449, 450, 470.
 Disalicylalacetone 1023.
 Distyrylaethylen 511.
 — — diamin 1361, 1367.
 — fulgensäure 1174, 1484.
 Ditan 448, 449, 450, 451, 458.
 — dicarbonsäure 1171, 1177.
 Ditetradecylbernsteinsäure 192, 214.
 Dithymol 675, 686.
 Dithymolylaethan 676, 687.
 Ditolubenzylketon 837, 852.
 Ditoluylaethan 907, 915.
 — benzol 922, 928.
 — methan 907, 914.
 Ditolyl 444, 445, 464, 465.
 — acetone 839, 852.
 — aethan 455.
 — aethylen 476, 480.
 — — glykol 672, 673, 683.
 — butadiin 483, 513.
 — dicarbonsäure 1172, 1179.
 — dihydrodianthron 927, 939.
 — essigsäure 1117, 1132.
 — hydrochinon 693, 701.
 — methylaminopentanol 1380.
 — propan 455, 469.
 — propylenglykol 674, 685.
 — toluol 486, 518.
 — vinylalkohol 622, 632.
 Ditrichlorbenzoylmethan 792.
 Divalerodioxybenzol 1028, 1039.
 Divinylbenzidin 1359, 1367.
 — methan 28.
 Dixenyldifluorenyl 495, 541.
 Dixylylaethan 455.
 — diacetylen 484.
 — methan 450, 469.
 — propan 449, 468.
 Dodecahydrodibenzanthrachinon 927.
 — — phenanthrenal 737.
 — — phenanthrendicarbonsäure 1174.
 — — triphenylen 440, 443.
 — methyldicarbonsäure 199, 212.
 Dodecan 5, 23.
 — diol 86, 101.
 Dodecanol 44, 69.
 Dodecantetracarbonsäure 246, 256, 257.
 Dodecapentaenal 135.
 Dodecyldioxystyrylketon 1004, 1012.
 Dodecylensäure 180, 183.
 DOEBNER 183, 186, 1156, 1287.
 Dokosan 15, 24.
 — dicarbonsäure 199, 214.

- Dokosylmalonsäure 190, 214.
 Dotriakontan 5, 24.
 Dunkelheit, günstig 369, 448, s. a. Licht,
 schädlich.
 Dunkle el. Entladungen 7, 29, 30, 120,
 121, 122, 145, 149, 155, 172, 175, 200,
 273, 275.
 Duotriakontandicarbonsäure 199, 214.
 Duro 394, 402, 404, 416.
 — carbonsäure 1091, 1092, 1107.
 Dypnon 839, 840, 855.
- Eikosan** 5, 14, 21.
 — dicarbonensäure 199, 214.
 Eikosanoylaceton 146, 153.
 Einspritzverfahren 1086.
 Eisen, pyrophores 519.
 — bromid 449, 464.
 Elaidon 138, 143.
 Elektrolyse 14, 29, 36, 41, 86, 121, 144,
 171, 180, 193, 197, 198, 199, 270, 294,
 473.
 Endoacetylendicarbonsäureanthracen
 1176, 1187.
 — aethylendicarbonsäureanthracen 1176,
 1187.
 — — dihydrophthalsäure 1147.
 — carbonyldiphenylbiphenylendihydro-
 phthalsäure 1301.
 — methylenmethyltetrahydrobenz-
 aldehyd 737, 739.
 — — tetrahydrobenzaldehyd 737, 739.
 — — — benzoensäure 1075, 1081.
 — — — benzolcarbonensäureessig-
 säure 1146.
 — — — phthalsäure 1146.
 Enole, Kat. 156.
 Enneaheptit 108, 109.
 Epicampherpinakon 654, 670.
 Erythren 28, 29, 32, 33.
 Erythrose 161, 168.
 Essigsäure 170, 171, 174.
 Essigester, Kat. 4, 6, 39, 105, 106, 112,
 124, 394, 414, 486, 492, 494, 790.
 Esterkondensation 303.
 Exalton 756.
- Fenchocamphersäure** 1144, 1151.
 — carbonensäure 1205, 1213.
 Fencholensäure 1075, 1076, 1082, 1083.
 Fenchopinakon 654, 670.
 — santenon 760, 781.
 Ferulasäure 1236, 1242.
 Filicinsäure 1000, 1005.
 Fisetol 1026, 1037.
 FITTIG 393.
 FITTIG, ERDMANN 606.
 Fluorbenzophenon 834, 846.
 Fluoren 456, 472.
 — aldehyd 156, 745.
 — carbonensäure 1118, 1132, 1333.
 — carboylbenzoensäure 1236, 1298.
 — dimethylindandion 912, 921.
 Fluorenon 841, 853.
 — carbonensäure 1288, 1289, 1294, 1295.
- Fluorenoxalsäure 1288, 1294.
 — pinakon 694.
 Fluorenyldinaphthofluoren 495, 539.
 — diphenylcarbonensäure 1138, 1142.
 — oxalessigsäure 1307, 1314.
 Fluorocyclen 502, 503, 542, 546.
 Fluoroylpropionsäure 1290, 1298.
 Fluorsalicylaldehyd 961, 974.
 — styrol 429, 432.
FÖLDI 449, 487, 623, 1120.
 Formisobutyracetalol 160, 167.
 Formylaceton 148, 149.
 — aethylbernsteinsäure 338, 340.
 — bernsteinsäure 338, 339.
 — brenzweinsäure 338, 340.
 — buttersäure 313.
 — butyrophenon 894, 899.
 — campher 886, 894.
 — cyclohexen 736, 739.
 — cyclopenten 736, 739.
 — essigsäure 302, 311.
 — fluoren 746, 752.
 — glutaconsäure 338, 345.
 — hydrozimtsäure 1270, 1277.
 — isobuttersäure 302, 313.
 — — valeriansäure 302, 314.
 — menthon 886, 892.
 — oenanthsäure 302, 316.
 — phenylidenon 908, 920.
 — propiophenon 894, 899.
 — salicylsäure 1322, 1328, 1329.
 — suberon 886, 889.
 — zimtsäure 1270, 1280.
- FRANKLAND** 5, 265.
 Freie Radikale 3.
FREUND 111, 112, 137.
FRIEDEL, CRAFTS 15, 120, 136, 149, 270,
 398, 446, 448, 453, 475, 484, 485, 489,
 492, 759, 793, 813, 815, 817, 818, 833,
 940, 970, 989, 1028, 1089, 1284, 1287,
 1324, 1348, 1397.
FRIES 965, 968, 972, 987, 989, 991, 1002,
 1005, 1013, 1016, 1026, 1027.
 Fructoheptonsäure 296, 300.
 Fructose 162, 168, Kat. 108.
 Fuchson 637.
 Fucohexonsäure 295, 298.
 Fulvene 382.
 Fumarsäure 216, 217.
 Furodiazole 119.
- GABRIEL** 368, 369.
 Galactonsäure 295, 298.
 Galaheptonsäure 296, 300.
 — heptosaminsäure 370, 375.
 Galaoctonsäure 300.
 Gallacetophenon 1026, 1027, 1036.
 Gallodiacetophenon 1055, 1061.
 Galloylameisensäure 1326, 1338.
 — essigsäure 1326, 1338.
 Gallusaldehyd 1025, 1035.
GATTERMANN 744, 962, 1000, 1026, 1115,
 1117, 1208, 1220.
GATTERMANN, KOCH 742.
GATTERMANN, SCHMIDT 1091.

- Gentisinsäure 1235, 1239.
 Geronsäure 309, 318.
 GILMAN 1090, Katalysator 11, 13, 416.
 GILMAN, SCHULZE 12, 1087.
 Glucosecononsäure 296, 301.
 — heptonsäure 295, 299.
 — nononsäure 296, 301.
 — octonsäure 300.
 Glucosaminsäure 370, 374.
 Glukose, Kat. 108.
 Glutardialdehyd 144, 150.
 — säure 195, 196, 197, 201, 202.
 Glutarylbisacetessigsäure 352, 357.
 — dimalonsäure 353, 359.
 Glycylaminodiphenylaethanol 1380.
 — — methyl-diphenylaethanol 1380.
 Glykokoll 367, 370.
 Glykole 85.
 Glykolsäure 268, 269, 270, 274.
 — — aldehyd 155, 162.
 Glyoxal 149.
 — tetramethon 1058, 1073.
 Glyoxylisobuttersäure 328, 329.
 GRIGNARD 7, 25, 35, 39, 43, 49, 72, 74, 109,
 113, 134, 137, 159, 170, 267, 268, 273,
 306, 333, 395, 428, 429, 445, 454, 473,
 475, 484, 489, 492, 499, 553, 580, 620,
 637, 657, 697, 713, 723, 741, 758, 790,
 835, 836, 839, 907, 973, 988, 1074,
 1085, 1086, 1286, 1346, 1378, 1379,
 1382, 1398, 1409.
 GRUNDMANN 337.
 GUERBET 40, 46, 455, 474, 582.
 Guloheptonsäure 296, 300.

 Hafniumchlorid, Kat. 403.
 — tetrachlorid, Kat. 403.
 HALLER, BAUER 114, 115.
 Halogenalkylmalonsäuren 190.
 Halogene, Austausch 971.
 HAMONET 306.
 Helianthron 925, 934.
 Hemellitol 394, 412.
 Hemellitylsäure 1094, 1101.
 Heptadiinol 85.
 Heptandiol 86, 96.
 — hexacarbonsäure 262, 264.
 Heptanol 44.
 Heptanolon 160, 165.
 Heptantetracarbonsäure 245, 246, 255.
 — tricarbonsäure 226, 238.
 — triol 105, 107.
 Heptaoxytritan 725, 734.
 Hepten 27, 31.
 Heptenon 137, 141.
 Heptenonal 149, 153.
 Heptylalkohol 40.
 — benzol 395, 402, 424.
 — campher 760, 784.
 — cyanessigsäure 191, 210.
 — hydracrylsäure 282.
 — malonsäure 189, 210.
 — phenylketon 790, 795, 811.
 — propiolsäure 184, 185, 187.
 Hexaaethylacetone 115, 131.
 Hexaaethylbenzol 398, 403, 405, 427.
 — — triaminotriphenylcarbinol 1382,
 1386.
 — benzylaethan 496, 538.
 — — xylo 496, 541.
 — brombenzol 392, 408.
 — — butanon 120, 122.
 — — cyclobutan 379, 383.
 — — hexindiol 88, 103.
 — butylaethinylaethan 36, 38.
 — chloraethan 4, 7, 16, 17.
 — — anthrachinon 916.
 — — benzol 392, 408.
 — — decadiindiol 88, 104.
 — — dibenzyl 454, 462.
 — — diphenyl 445, 457.
 — — hexindiol 88, 103.
 — — lävulinsäure 308, 313.
 — — pentanolon 160, 163.
 — — propan 15.
 — cosan 5, 15, 24.
 — säure 173, 178.
 — decan 5, 7, 15, 23.
 — — dicarbonsäure 199, 213.
 — — diol 87, 102.
 — — decindiol 88, 104.
 — — deuterobenzol 392.
 — — diindiol 87, 102.
 — — diindiol 104.
 — — hydroacetophenon 758, 759, 765.
 — — benzalacetophenon 814, 830.
 — — benzaldehyd 736, 737, 738.
 — — — naphthenketon 864.
 — — benzoessäure 1074, 1075, 1078.
 — — benzophenon 814, 825.
 — — benzoylacetone 888, 891.
 — — — cyclohexen 775, 787.
 — — — essigsäure 1265, 1268.
 — — benznaphtthenketon 867, 877.
 — — benzylalkohol 555, 561.
 — — — malonsäure 1143, 1151.
 — — peribenzoacenaphtthen 502, 547.
 — — phenanthrendicarbonsäure 1174.
 — — phenylpropiolsäure 1077, 1083.
 — — toluylaldehyd 736, 738.
 — — — säure 1074, 1075, 1079, 1080.
 — — methylaethan 21.
 — — anthracen 498, 509.
 — — benzol 392, 393, 396, 402, 407,
 423.
 — — benzophenon 835, 853.
 — — diphenyl 445, 470.
 — — heptanon 115, 131.
 — — hexandiol 91, 101.
 — — octindiol 93, 103.
 — — phenanthrenchinon 911, 920.
 — — phloroglucin 940, 942.
 — — triaminobenzyltriphenylcarbinol
 1382, 1388.
 — — — dimethyltriphenylcarbinol
 1382, 1387.
 — — — dioxytritan 1390, 1393.
 — — — diphenyl-naphthylcarbinol
 1382, 1388.
 — — — oxybenzyltritan 1382, 1388.

- Hexaaethylmethyltrimethyltriphenylcarbinol 1387.
 — — — — triphenylcarbinol 1381, 1386.
 — — — — — — — — — — essigsäure 1411, 1416.
 — — — — — — — — — — tritan 1381, 1386.
- Hexan 5, 15, 19.
 — decacarbonsäure 262, 264.
 — diol 86, 87, 88, 95.
 — hexacarbonsäure 262, 263.
- Hexanitrodibenzyl 455, 463.
 — — diphenyl 445, 458.
 — — stilben 475, 478.
- Hexanol 40.
- Hexantetracarbonsäure 244, 245, 246, 247, 248, 254.
 — tricarbonsäure 225, 226, 237.
- Hexaoxyanthrachinon 1059, 1071.
 — — aurin 1072.
 — — benzil 1059, 1071.
 — — benzophenon 1059, 1070.
 — — chalkon 1059, 1070.
 — — dihydrodinaphthyl 725, 734.
 — — diphenyl 725, 732.
 — — tritan 725, 733.
 — phenylaethan 496, 519.
 — — benzol 496, 550.
 — — butin 496, 549.
 — — propan 496, 539.
 — propylbenzol 403, 428.
 — triakontan 5, 24.
- Hexenylbenzol 428, 434.
- Hexindiol 88, 103.
- Hexoylnaphthol 968.
- Hexylacetessigsäure 305, 319, 320.
 — alkohol 59.
 — benzol 395, 396.
 — bernsteinsäure 194, 195, 209, 211.
 — carboxybernsteinsäure 229, 239.
 — cyclopentan 380, 386.
 — — pentylcarbinol 555, 569.
 — diaethylglykol 88, 98.
 — diphenylcarbinol 621, 630.
 — ditan 449, 470.
- Hexylen 27, 31.
- Hexylheptadecylketon 118, 132.
 — malonsäure 189, 209.
 — methylphenylglykol 656, 668.
 — naphthylcarbinol 620.
 — pentadecylketon 115, 118, 132.
 — phenol 600.
 — phenylacetoneitril 1094, 1108.
 — — carbinol 583, 596.
 — — keton 790, 795, 809.
 — propionaldehyd 134, 140.
 — — säure 184, 185, 187.
 — tolylketon 795, 811.
 — tridecylketon 118, 132.
 — — methylphenylketon 795, 811.
- Heptachloranthrachinon 916.
 — — butanal 110.
 — — propan 15, 17.
 — cyclen 503, 532.
 — decan 15, 23:
- Heptachlordicarbonsäure 199, 213.
 — — decyldimethylphenylketon 796, 812.
 — — diphenylcarbinol 621, 630.
 — — phenylketon 791, 796, 812.
 — dien 27.
 — dienol 72, 80.
 — diinol 82, 85.
- HICKINBOTTOM 1345.
- HOESCH, HOUBEN 1002, 1028, 1054, 1056, 1066.
- HOFMANN 1344.
- Homoasparaginsäure 369, 373.
 — borneol 558, 576.
 — camphersäure 1144, 1452.
 — caronsäure 1143.
 — cuminsäure 1087, 1088, 1094, 1106.
 — fenchylalkohol 557, 576.
 — gentisinsäure 1235, 1239.
 — isophthalsäure 1158, 1163.
 — phthalsäure 1157, 1162.
 — protocatechusäure 1235, 1240.
 — saligenin 657, 664.
 — terephthalsäure 1158, 1163.
 — thujylalkohol 557, 576.
- HOUBEN, FISCHER 796.
- Hydracetylaceton 160, 163.
- Hydracrylsäure 271, 273, 274, 275.
- Hydratropasäure 1087.
- Hydrindenaldehyd 743, 745, 751.
 — carbonsäure 1091, 1108.
 — dicarbonsäure 1160, 1167.
 — methylketon 816.
- Hydrindon 815, 819, 820.
 — aldehyd 894, 902.
 — carbonsäure 1274, 1281, 1282, 1289, 1295.
 — oxalsäure 1300, 1304.
 — tetralonspiran 912, 920.
- Hydrindoylpropionsäure 1290.
- Hydrindylidenessigsäure 1113, 1126.
 — isobernsteinsäure 1160, 1168.
- Hydrobenzoin 672, 673, 674, 680.
 — — dialdehyd 1030, 1043.
 — — chinon 658, 662.
 — — dicarbonsäure 1249, 1257, 1258.
 — — tetracarbonsäure 1250, 1262.
 — — cinnamoin 677, 690.
 — — cuminoin 672, 673, 686.
 — — muconsäure 217.
 — — polymerisation 15.
- Hydroxylgruppen, schützen 13, 1031, 1055.
 — —, Wanderung 1034.
- Hydrozimaldehyd 742, 748.
 — — alkohol 582, 588.
 — — carbonsäure 1157, 1164.
 — — — — dialdehyd 747, 753.
 — — säure 1087, 1094, 1096, 1100.
- Hystazarin 1032, 1033, 1046.
- Idonsäure 295, 298.
- Iminodimethylaminobenzoylessigsäure 1420, 1423.
- Indigoide Farbstoffe 965.
- Indenaldehyd 745, 751.

- Indenaldehyd carbonsäure 1114, 1125.
 — dicarbonsäure 1160, 1168.
 — oxalsäure 1274, 1286.
 Indenylindenmalonsäure 1174, 1184.
 — malonsäure 1160, 1168, 1169.
 Indonylessigsäure 1274, 1282.
 Iron 777, 788.
 Isaethindiphthalid 1033, 1034, 1049, 1050.
 Isoäpfelsäure 287, 288, 290.
 — amylacetylaceton 147, 153.
 — — acetylen 36, 37.
 — — aethylen 27, 31.
 — — alkohol 40, 45, 59.
 — — anthracen 499.
 — — benzol 395, 396, 402, 417.
 — — benzylanilin 1347.
 — — — keton 790, 791, 809.
 — — campher 760, 784.
 — — carbinol 40, 61.
 — — carboxybernsteinsäure 227, 238.
 — — cyanessigsäure 191, 207.
 — — cyclopentanol 553, 567.
 — — — pentylcarbinol 555, 569.
 — — — propylketon 758, 769.
 — — dihydrocarvon 775, 786.
 — — essigsäure 171, 172, 177.
 — amyldenaceton 136, 142.
 — — bisacetessigsäure 348, 350.
 — — dimalonsäure 245, 255.
 — — glutarsäure 217, 220.
 — — malonsäure 215, 219.
 — amylnalonsäure 189, 191, 207.
 — — naphthalin 438, 443.
 — — phenylacetonitril 1094, 1108.
 — — — carbinol 583, 595.
 — — propiolsäure 184, 185, 187.
 — — propionylacetylen 137, 143.
 — — toluol 395, 396, 404, 421.
 — asparaginsäure 369, 373.
 — butenyltrimethylencarbon-
 säure 1077, 1082.
 — buttersäure 173, 174, 175.
 — butylacetaldehyd 109, 111.
 — — — essigsäure 305, 316.
 — — — acetylmalonsäure 332, 344.
 — — — acetylaceton 147, 152.
 — — — bernsteinsäure 334, 344.
 — — aethantricarbonsäure 225, 236.
 — — alkohol 57.
 — — aminodibenzylaethanol 1380.
 — — diphenylaethanol 1380.
 — — amylnketon 119, 129.
 — — anilin 1345, 1352.
 — — benzol 394, 396, 401, 413.
 — — borneol 576.
 — — butylketon 115, 129.
 — — carboxybernsteinsäure 225, 236.
 — — diallylcarbinol 74, 81.
 — — diisomylaethylen 27, 32.
 — — — — phenylmethan 403, 427.
 — — diphenylaethylenglykol 673, 685.
 — — — carbinol 621, 629.
 — butylen 25.
 — — hexacarbonsäure 262, 264.
 — — tetracarbonsäure 258, 259.
 Isobutylidenacetessigsäure 310, 324.
 — — — acetone 136, 141.
 — — — dimalonsäure 245, 255.
 — — — lävulinsäure 310, 324.
 — — — malonsäure 215, 219.
 — — — propionaldehyd 133, 139.
 — — butylisoamylmalonsäure 189, 212.
 — — — — phthalsäure 1156, 1166.
 — — — malonsäure 189, 191, 206.
 — — — naphthylketon 819, 831.
 — — — phenol 591, 601.
 — — — phenylacetonitril 109.
 — — — — bernsteinsäure 1159, 1166.
 — — — propionylpropionsäure 305, 321.
 — — — tartronsäure 288, 292.
 — — — tolylketon 790, 807.
 — — — zimtsäure 1111, 1124.
 — — butyraldol 157, 166.
 — — — isovaleraldol 157, 166.
 — — butyrolin 158, 159, 165.
 — — butyrophenon 789, 791, 794, 796, 802.
 — — butyrypropionaldol 157, 165.
 — — butyrylacenaphthencarbonsäure 1288,
 1294.
 — — — acetessigsäure 326, 330.
 — — — brenztraubensäure 325, 329.
 — — — kresol 971, 981.
 — — — malonsäure 332, 333, 341.
 — — — methylphenol 967, 981.
 — — — naphthoesäure 1274, 1283.
 — — — naphthol 969, 986.
 — — — phenol 970, 979.
 — — camphocampfersäure 1144, 1152.
 — — capronsäure 170, 173, 176.
 — — capronylacetessigsäure 326, 331.
 — — — isobuttersäure 306, 320.
 — — — capronsäure 307, 321.
 — — — propionsäure 305, 318.
 — — caprophenon 791, 807.
 — — caproylacetalddehyd 148, 151.
 — — chavibetol 658, 671.
 — — crotylmethylcarbinol 72.
 — — curcumin 1058, 1069.
 — — decan 15, 22.
 — — dodecylensäure 180, 183.
 — — durol 394, 396, 402, 416.
 — — — carbonsäure 1091, 1092, 1095, 1106.
 — — eugenol 658, 671.
 — — geronsäure 309, 318.
 — — heptan 5, 20.
 — — heptensäure 179, 180, 182.
 — — heptylalkohol 40, 63.
 — — hexan 5, 19.
 — — hexenyltetrahydrophthalsäure 1147.
 — — hexylbenzol 395, 421.
 — — — cyclopropylketon 758, 770.
 — — — malonsäure 208.
 — — — propiolsäure 184, 185, 187.
 — — hydrobenzoin 672, 673, 674, 681.
 — — ketocampfersäure 333, 344.
 — — lapachol 1020.
 — — lauronsäure 1076.
 — — — methylketon 776, 783.
 — — leucin 367, 372.
 — — leukorosolsäure 715, 720.

- Isonoropiansäure 1325, 1333.
 — octan 5, 15, 20.
 — paeonol 1002, 1007.
 — pentan 15, 19.
 — pentacarbonsäure 260, 261.
 — pentenylanisol 604, 610.
 — phenol 604, 610.
 — phoron 774, 780.
 — carbonsäure 1264, 1269.
 — phthalaconcarbonsäure 1301, 1306.
 — aldehydsäure 1270, 1275.
 — phthalphenon 922, 928.
 — phthalsäure 1155, 1156.
 — pren 27, 28, 33.
 — propenylbenzoesäure 1113, 1114, 1122.
 — benzol 429, 432.
 — brenzcatechin 658, 671.
 — dibenzylcarbinol 622, 632.
 — naphthalin 461, 502.
 — naphthol 623, 627.
 — phenol 603, 608.
 — propylacetanilid 1348.
 — acetylaceton 147, 152.
 — — — bernsteinsäure 335, 343.
 — — — buttersäure 309, 318, 319.
 — — — carboxyglutarsäure 351, 356.
 — — — valeriansäure 309, 320, 321.
 — — acrylsäure 179, 181.
 — — adipinsäure 197, 198, 209.
 — — alkohol 42, 43, 45, 56.
 — — allylcarboxybernsteinsäure 241, 243.
 — — — malonsäure 215, 220.
 — — — tolylcarbinol 598, 613.
 — — amyلكeton 119, 129.
 — — anthracen 499.
 — — anthron 841, 855.
 — — benzalinden 501, 511.
 — — benzophenon 834, 851.
 — — benzylketon 789, 790, 805.
 — — bernsteinsäure 194, 206.
 — — brompropen 26.
 — — butylcarbinol 66.
 — — — keton 118, 127.
 — — carboxyadipinsäure 225, 238.
 — — — bernsteinsäure 224, 225, 236.
 — — — glutaconsäure 242, 243.
 — — — glutarsäure 225, 226, 236, 237.
 — — chloraethylbenzol 397.
 — — propylbenzol 397.
 — — cyanessigsäure 191, 204.
 — — cyclohexanol 553, 564.
 — — — hexen 380.
 — — — pentanol 553, 563.
 — — — pentylphenylketon 814, 826.
 — — — propylketon 758, 763.
 — — decylketon 119, 131.
 — — dihydroresorcin 886, 891.
 — — diphenylacetophenon 791.
 — — — aethylketon 853.
 — — — carbinol 621, 629.
 — — — carbonsäure 1116, 1132.
 — — — methyleninden 501, 527.
 — — hexylketon 114, 117, 119, 129.
 — — hydracrylsäure 271, 279.
 Isopropylhydrobenzoin 673, 684.
 — propylidenacetessigsäure 310, 323.
 — — cinnamalaceton 814, 832.
 — — cyclopentanon 775, 779.
 — — dimalonsäure 245, 253.
 — — indanon 816, 829.
 — — inden 440, 442.
 — — malonsäure 215, 219.
 — — methylbenzylidenbernsteinsäure 1160, 1169.
 — — propiophenon 813, 822.
 — — salicylidenbernsteinsäure 1248, 1256.
 — propylinnaphthalin 442.
 — propylisoamylaethylalkohol 40.
 — — — — essigsäure 171, 178.
 — — — — malonsäure 189, 212.
 — — — butylcarbinol 44, 66.
 — — — — carboxybernsteinsäure 225, 226, 241.
 — — — — keton 112, 127.
 — — — crotylcarbinol 72, 76.
 — — — phthalsäure 1156, 1165.
 — — — propenylketon 138, 142.
 — — kresol 589, 600.
 — — malonsäure 189, 204.
 — — methyldihydronaphthalin 502, 551.
 — — naphthalin 439, 442.
 — — naphthylketon 819, 831.
 — — octylketon 119, 130.
 — — oxybenzalinden 624, 635.
 — — phenaethylketon 790, 807.
 — — phenol 588, 601, 602.
 — — phenylaceton 790, 807.
 — — — aethylalkohol 581, 592, 594.
 — — — — amin 1353.
 — — — anilinoaethan 1347.
 — — — bernsteinsäure 1159, 1166.
 — — — carbinol 582, 583, 591.
 — — — essigsäure 1414.
 — — — isobernsteinsäure 1158, 1166.
 — — — — phthalsäure 1170, 1179.
 — — — propiolsäure 184, 185, 186.
 — — — propionylcarbinol 159, 165.
 — — — — essigsäure 306, 316.
 — — sabinaketol 557, 576.
 — — salicylsäure 1207, 1216.
 — — stilben 474, 481.
 — — styrol 429, 434.
 — — tetralin 440, 550.
 — — tetralon 817, 828.
 — — tartronsäure 288, 291.
 — — tolylessigsäure 1089, 1107.
 — — tritan 487, 518.
 — — xylenol 589.
 — — zimtsäure 1111, 1113, 1124.
 — — pulegonsäure 310, 324.
 Isorcacetophenon 1003, 1009.
 Isoserin 369, 374.
 — valeraldehyd 109, 110.
 — — aldol 157, 166.
 — valeriansäure 170, 171, 173, 174, 176.
 — valeroin 158.
 — valerophenon 789, 791, 794, 805.
 — valeroylkresol 977.

Isovalerylacetaldehyd 148, 151.
 — — — essigsäure 326, 330.
 — — — acetophenon 895, 899.
 — — — Ameisensäure 302, 314.
 — — — Buttersäure 305, 318.
 — — — cyclohexen 776, 784.
 — — — propan 767.
 — — — essigsäure 304, 315.
 — — — isovaleriansäure 304, 306, 321.
 — — — kresol 971, 981.
 — — — malonsäure 333, 341, 342.
 — — — phenol 967, 971, 980, 981.
 — — — violanthron 926, 936.
 Itaconsäureanhydrid 216, 218.

JACOBSEN 1271.
 Jod zum Depolymerisieren 43.
 — acetaminomethylpropioiphenon 1397, 1402.
 — acetophenon 794, 798.
 — benzhydrol 620, 626.
 — benzophenon 833, 846.
 — cyclopentan 380, 383.
 — dimethylacetophenon 794, 804.
 — propan 16, 18.
 — propylcyclobutan 380, 385.
 — triäthylcarbinol 52, 63.
 Jonon 776, 777, 787.

Kaffeesäure 1236, 1241.
 Kaliumcyanid, Kat. 987, 1034, 1048, 1056, 1057, 1066, 1114.
KEKULÉ 1088.
 Keten 135, 138.
 Ketipinsäure 347, 348.
 Ketoäthylglutarsäure 325, 340.
 — decanocarbonsäure 308, 322.
 — dekahydroropyren 880.
 — dimethyltetrahydrophenanthren 818, 830.
 — dioxytetrahydrophenanthren 1017.
 — dodecahydrophenanthren 817.
 — hexadecansäure 308, 322.
 — hexosen 162.
 — hydrindenessigsäure 1274, 1282.
 — — propionsäure 1275.
 — isocamphoronsäure 352, 356.
 — — myristinsäure 308, 322.
 — — palmitinsäure 308, 322.
 — — stearinsäure 308, 322.
 — mesobenzanthron 925.
 — methylglutarsäure 335, 339.
 — — tetrahydrophenanthren 844, 860.
 — myristinsäure 306, 322.
 — nonancarbonsäure 308, 322.
 — octahydroanthracen 844, 860.
 — — — methylenphenanthren 867, 879.
 — — — phenanthren 844, 861.
 — oxyhexahydrophenanthren 990.
 — — methyltetrahydrophenanthren 990, 996.
 — — tetralin 990, 995.
 — palmitinsäure 308, 322.
 — phenyltetralin 818, 833.
 — pimelinsäure 337, 340.

Meyer, Synthese I.

Ketostearinsäure 306, 308, 322.
 — tetrahydroaceanthren 844, 860.
 — — — — phenanthren 819, 832.
 — — — — benzfluoren 844, 860.
 — — — — pyren 868, 879.
 — — — — fluoranthren 844, 861.
 — — — — triphenylen 844.
 — tetralin 817, 818, 821, 828.
 — — — dicarbonsäure 1308, 1313.
 — tridecanocarbonsäure 308, 322.
 — undecylsäure 306, 322.
KLIEGL, HUBER 1350.
KNOEVENAGEL 347, 773, 1112, 1116, 1218, 1236, 1246.
 Kobaltbromid, Kat. 1347.
 — chlorid, Kat. 1347.
 — silicat 510.
 Kohle, Kat. 908, 1095.
 Kohlenoxyd 16, 28, 39, 55, 171, 742.
KOLBE 1206, 1219, 1223.
KOLBE, SCHMITT 1223, 1235, 1247.
KOMNENOS 179.
 Korksäure 199, 206.
 Kresol 586, 600.
 — aurin 1018.
 — benzein 715, 720, 991, 999.
 Kresorcylaldehyd 1001, 1008.
 Kresotinsäure 1206, 1207, 1208, 1209, 1214, 1215.
 Kresylheptylketon 980.
 — hexylketon 980.
KUHN, WINTERSTEIN 483, 494, 495, 507, 513.
 Kupferbronze 444.
 — chlorid, Kat. 454, 465, 513, 522.
 — chlorür, Kat. 743.
 — oxyd, Kat. 962.
 — phosphat, Kat. 1345.
 — silikat 510.
 Kyanalkine 307.

Laccersäure 173, 178.
 Lävulinsäure 308, 313.
 Lanthan-Bleioxyd, Kond. 135, 144.
 Lauron 115, 116, 118, 119, 132.
 Lauroylacetone 146.
 — benzol 790, 795, 811.
 Laurylbenzol 403, 428.
 — cyclohexen 776, 786.
 Leucin 367, 372.
 — säure 278.
 Leukaurin 715, 719, 1017.
 Leukomalachitgrün 1361, 1369.
 Licht, günstig 9, 17, 172, 367, 371, 408, 453, 471, 489, 512, 640, 643, 649, 673, 680, 682, 685, 686, 699, 740, 932, 953, 1089, 1106. Schädlich 725, 735, 988, 1160. S. a. Sonnenlicht.
 Lithiumbutyl 1120, 1135, 1269.
 — dialkylamide 1263.
 — methyl 1398, 1401.
 — nitrile 1263.
 — phenyl 937, 1398, 1403.
 — — aethylamid 1263.
 — verbindungen d. Kw. 407.

LUND 189, 224, 247, 249, 332, 338.
LUNIAK 326.

Maclurin 1056, 1066.
Magnesiumaethylat, Kat. 988.
— amalgam 90, 95, 100, 106, 164, 272,
282, 448, 459, 673, 680, 681.
— jodid 10.
— subjodid 10, 694, 697, 707, 988.
Maleinsäure 216, 217.
Malonylnaphthalin 898, 906.
Mandelsäure 1208, 1214, 1421.
— — carbonsäure 1248, 1254.
Manganochlorid, Kat. 1345.
Mannoheptonsäure 296, 300.
Mannononsäure 296, 300.
— octonsäure 300.
MARASSE 1206.
Margarinsäure 170, 178.
Margaroylaceton 146.
MARSHALK 1016, 1033, 1060, 1065, 1324,
1327, 1399.
MASSOT 179, 180.
MAYER, MÜLLER 819.
Melissin 116, 133.
Menthadien 382, 389, 390.
— carbonsäure 1077, 1084.
Menthadienol 559, 578.
Menthancarbonsäure 1074, 1081.
— dicarbonsäure 1144, 1152.
— diol 653, 660.
Menthanol 553, 555, 567, 568.
Menthanon 755, 757, 769.
Menthenol 556, 557, 572, 573, 574.
Menthenon 773, 782.
Menthonpinakon 654, 662.
Menthylphenol 605, 614.
MERZ 1092.
Mesidin 1345, 1352.
Mesitonsäure 315.
Mesitylcarbinol 581, 592.
Mesitylen 392, 401, 412
Mesitylessigsäure 1090.
— oxyd 136, 141.
— — malonsäure 337, 346.
— — oxalsäure 325, 331.
Mesoxalsäure 332.
Mesoweinsäure 294, 297.
Metallorganische Verbindungen 7.
Methacrylsäure 180, 181.
Methantetracarbonsäure 244, 249.
— tricarbonsäure 224, 231.
— triessigsäure 234.
Methenylbisacetessigsäure 348, 350.
— — acetylaceton 149, 155.
— — indandion 948, 951.
— — dianthron 925, 933.
Methintrimalonsäure 262, 263.
Methoäthencyclohexan 382, 389.
— aethylacetylcyclopentanon 887, 892.
— — cyclohexanon 756, 767.
— — — pentancarbonsäure 1074, 1080.
— — — pentanon 755, 766.
— — — carbonsäure 1263, 1264,
1268.

Methylcyclopropancarbonylsäure 1075,
1079.
— — — dicarbonylsäure 1142, 1150.
— — heptadienol 73, 81.
— butylcyclohexanol 554, 568.
— butylolcyclohexan 555, 568.
— methoäthencyclononanolan 958,
960.
— propylcyclohexanol 553, 566.
Methoxyacetophenon 971.
— benzalaminodioxyphenylpropionsäure
1419, 1422.
— citrylidenessigsäure 285, 286.
— methylalbenzylchlorid 602, 965.
— nitrodiphenyl 623, 625.
— phenylpropylamin 1378, 1383.
— — triphenyldioxy-cyclopentan 715.
— propiophenon 971.
— valerophenon 971.
— zimtsäuren 1218.
Methronol 482.
Methylaceanthrenchinon 911, 921.
— acetessigsäure 304, 307, 313.
— acetonilycyclohexan 758, 769.
— — — hexen 776, 782, 783.
— acetophenon 789, 790, 794, 798, 800,
801, 1402.
— acetylaceton 147, 151.
— — acetophenol 1005, 1011.
— — bernsteinsäure 334, 335, 341.
— — brenztraubensäure 325, 329.
— — capronsäure 305, 309, 318.
— — caprylsäure 305, 321.
— — carboxyglutarsäure 351, 356.
— — cyclohexan 760.
— — — hexanon 887, 890.
— — — hexen 776, 780.
— — — pentan 758, 759, 764, 766.
— — — — carbonsäure 1265, 1268.
— — — penten 776, 778, 789.
— — fluoren 841.
— — glutarsäure 335, 342.
— — malonsäure 332, 333, 340.
— — pelargonsäure 305, 321.
— — propionylmethan 146, 151.
— — valeriansäure 309, 316.
— adipinsäure 197, 198, 205.
— aethylacetophenon 797, 805.
— — acetylbernsteinsäure 335, 343.
— — acetylen 36.
— — acrylsäure 180, 182.
— — adipinsäure 209.
— — äpfelsäure 288, 289, 291.
— — aethylbenzyl 25, 27, 28, 31.
— — allylaceton 813, 826.
— — — essigsäure 180, 182.
— — allylidenmalonsäure 221, 222.
— — anilin 1345, 1351.
— — benzonitril 1092, 1104.
— — benzylacetophenon 838, 853.
— — bernsteinsäure 193, 194, 206.
— — butylcarbinol 50, 65, 66.
— — carbinol 584.
— — carboxybernsteinsäure 224, 226,
229, 235.

- Methylaethylcarboxyglutaconsäure 242, 243.
 — — — glutarsäure 225, 236.
 — — — pimelinsäure 225, 239.
 — — — cyclohexadienol 653, 662.
 — — — hexanol 553, 564, 565.
 — — — hexanon 756, 757, 767, 768.
 — — — hexenon 773, 780.
 — — — pentanol 553, 563.
 — — — pentenon 774, 779.
 — — — propylcarbinol 555, 560, 562.
 — — — diphenylaethylenglykol 673, 684.
 — — — ditan 448, 468.
 — — — essigsäure 170, 176.
 — — — glycerinsäure 287.
 — — — glykolsäure 267, 269, 277.
 — — — heptanol 51, 54, 68, 69.
 — — — heptenon 75, 80.
 — — — hexanol 53, 67.
 — — — hexenol 74, 79.
 — — — hexenon 137, 142.
 — — — hydracrylsäure 271, 278.
 — — — aethylidenbrenzweinsäure 217, 220.
 — — — cyclohexan 381, 386.
 — — — aethylisoamyphenylmethan 402, 426.
 — — — — propylbenzol 395, 422.
 — — — itaconsäure 216, 220.
 — — — keton 112, 113, 115, 117, 118, 119, 120, 122.
 — — — ketotetralin 818.
 — — — maleinsäureanhydrid 216, 219.
 — — — malonsäure 189, 204.
 — — — octandiol 92, 100.
 — — — aethylonheptenon 147, 154.
 — — — aethyloxallessigsäure 334, 341.
 — — — pentandiol 91, 98.
 — — — pentanol 50, 66.
 — — — pentenol 74, 78.
 — — — phenylacetophenon 791.
 — — — — carbinol 584, 591.
 — — — — trimethylenglykol 656, 667.
 — — — pimelinsäure 198, 210.
 — — — pinakolin 115, 129.
 — — — pinakon 91.
 — — — propionsäure 172, 176.
 — — — propylcarbinol 48, 49, 50, 62.
 — — — — phenylmethan 402, 424.
 — — — styrylcarbinol 597, 611.
 — — — tetralon 817, 827.
 — — — weinsäure 294, 297.
 Methylal 39.
 Methylalanin 367, 370.
 Methylalicyclohexanon 885, 889.
 Methylalizarin 1032, 1033, 1046, 1047.
 — allen 30, 32.
 — allylacetessigsäure 310, 324.
 — — — acetophenon 813, 824.
 — — — acetylbernsteinsäure 337, 346.
 — — — adipinsäure 217, 220.
 — — — carbinol 72, 76.
 — — — carboxybernsteinsäure 241, 242, 243.
 — — — cyclohexanon 775, 783.
 — — — — hexenol 558, 578.
 — — — decadiendiol 92, 102.
 Methylallyldimethylphenylcarbinol 598, 612.
 — allylenylcyclohexanol 558, 578.
 — allylisopropylcyclohexenol 559, 580.
 — — — milchsäure 284, 285.
 — — — phenol 609.
 — — — phenylcarbinol 598, 610.
 — — — tolylcarbinol 598, 611.
 — — — aminobenzalaminophenylbrenztraubensäure 1420, 1423.
 — — — benzoessäure 1409, 1413.
 — — — buttersäure 367, 371.
 — — — diaethyllessigsäure 368, 372.
 — — — dioxybenzyl-naphthalin 1389, 1393.
 — — — diphenyl 1348, 1349, 1354.
 — — — methylaethyllessigsäure 368, 371.
 — — — — pentanon 365, 366.
 — — — oxybenzoylbenzoessäure 1421, 1424.
 — — — — methyl-ditan-carbonsäure 1419, 1421.
 — — — phenylaethylendicarbon-säure 1412, 1417.
 — — — toluylsäure 1409, 1414.
 — — — valeriansäure 368, 371.
 — — — amy-laether 8.
 — — — carbinol 44, 62.
 — — — amylenylketon 137, 141.
 — — — amy-lketon 117, 118, 125.
 — — — styrylketon 813, 826.
 — — — anthracen 497, 498, 499, 506.
 — — — anthrachinon 911, 917, 1405.
 — — — anthron 841, 855.
 — — — benzalacetone 813, 822, 823.
 — — — fluoren 494, 524.
 — — — inden 501, 510.
 — — — benzamaron 924, 934.
 — — — anthrachinon 727, 937, 938.
 — — — anthron 864, 865, 866, 872, 873.
 — — — hydrol 620, 627.
 — — — benzidin 1359, 1364.
 — — — benzilsäure 1221, 1229.
 — — — benzoanthrachinon 1405.
 — — — cycloheptatrienon 818, 831.
 — — — benzoin 988, 992.
 — — — benzhydrylamin 1347.
 — — — benzophenon 833, 834, 835, 846, 847.
 — — — — carbonsäure 1286, 1291.
 — — — benzoylbuttersäure 1273, 1280.
 — — — cyclopropan 814, 822.
 — — — naphthalin 843, 860.
 — — — valeriansäure 1273, 1279.
 — — — benzylacetone 789, 805.
 — — — aether 9.
 — — — anilin 1347.
 — — — cyclohexanol 605, 613, 614.
 — — — glutaconsäure 1160, 1168.
 — — — malonsäure 1418.
 — — — nonylcarbinol 621, 629.
 — — — phenol 622.
 — — — bernsteinsäure 194.
 — — — bicyclononanolon 958, 959.
 — — — bisoxomethylamylamin 365, 366.
 — — — dioxyphenylcarbinol 724, 731.
 — — — oxyphenylbutan 676, 684.
 — — — phenylacetylenylcarbinol 635.

- Methylbromallylmalonsäure 215, 219.
 — — benzophenon 833.
 — — propen 26.
 — — vinylcarbinol 72.
 — butandiol 88, 89, 94.
 — tetracarbonsäure 246, 247, 248, 253.
 — butinol 83.
 — butylacetophenon 795, 809.
 — — aethinylcarbinol 84.
 — — aethylen 28, 31.
 — — carbinol 44, 60.
 — — cyanessigsäure 191, 207.
 — — cyclohexanolessigsäure 1205, 1212.
 — — pentanol 553, 567.
 — — heptandiol 91, 101.
 — — keton 114, 125.
 — — malonsäure 189, 207.
 — butyrylacetessigsäure 326, 330.
 — — aceton 147, 152.
 — — pelargonsäure 305, 322.
 — camphenilol 557, 574.
 — campher 760, 784.
 — — säure 1144, 1152.
 — campholensäure 1076, 1083.
 — caprylbernsteinsäure 1076, 1083.
 — caproylpelargonsäure 305, 322.
 — carboxyadipinsäure 227, 230, 234.
 — — bernsteinsäure 224, 232.
 — — glutarsäure 225, 233.
 — — methylcarboxyglutarsäure 248, 252.
 — carveol 559, 579.
 — chalkon 839, 840, 856.
 — chinizarin 1033, 1047.
 — cholanthren 407.
 — chloraethylbenzol 397.
 — — keton 120, 122.
 — — cycloheptanon 758.
 — — pentanon 121.
 — — propylbenzol 397.
 — — vinylketon 136, 137.
 — citronellal 73.
 — cumarsäure 1218, 1225.
 — cuminalaceton 813, 826.
 — cyanamidobenzylacetophenon 1421.
 — — essigsäure 191, 201.
 — cyclobutandicarbonsäure 1142, 1149.
 — — butanol 554, 559.
 — — buten 380, 386.
 — — butylketon 758, 759, 762.
 — — heptanol 553, 562.
 — — heptatriencarbonsäure 1090, 1100.
 — — hexan 379, 384.
 — — — carbonsäure 1074, 1079, 1413.
 — — — dicarbonsäure 1142, 1150.
 — — hexanol 553, 554, 561.
 — — — carbonsäure 1205, 1210.
 — — — essigsäure 1204, 1211.
 — — hexanolondicarbonsäure 348, 1326, 1337.
 — — hexanon 737, 754, 756, 758, 762, 763, 1401.
 — — — carbonsäure 1263, 1264, 1266, 1267.
- Methylcyclohexenolon 886, 889.
 — — hexenon 773, 774, 777.
 — — hexenylidenessigsäure 1077, 1084.
 — — — malonsäure 1145, 1154.
 — — hexylaether 9.
 — — — anilin 1346, 1353.
 — — — carbinol 555, 562.
 — — — cyclohexanol 558, 577.
 — — — essigsäure 1074, 1077, 1080.
 — — — malonsäure 1143, 1151.
 — — hexylidenbernsteinsäure 1145, 1154.
 — — hexylphenylcarbinol 605, 613.
 — — pentadecanon 755, 757, 772, 773.
 — — — diencarbonsäurepropionsäure 1154.
 — — pentan 379, 383.
 — — — carbonsäure 1074, 1075, 1078, 1079, 1413.
 — — — dicarbonsäure 1142, 1144, 1150.
 — — pentanol 553, 554, 559.
 — — — carbonsäure 1204, 1209.
 — — — essigsäure 1204, 1211.
 — — pentanon 958.
 — — pentanon 754, 761, 762.
 — — — carbonsäure 1263, 1266.
 — — pentantrion 939, 942.
 — — pentendicarbonsäure 1153.
 — — pentylcarbinol 555, 561.
 — — putylidenaceton 815, 828.
 — — — cyclopentanon 775, 786.
 — — propencarbonsäure 1075, 1077.
 — — — dicarbonsäure 1142, 1149.
 — — — tetracarbonsäure 1192, 1197.
 — — — tricarbonsäure 1188, 1190.
 — — propendicarbonsäure 1145, 1153.
 — — propylessigsäure 1414.
 — — — keton 758, 759, 761.
 — — — phenylcarbinol 604, 610.
 — — tetradecanon 755.
 — decandiol 89, 100.
 — — dion 147, 153.
 — decenol 74, 80.
 — decylketon 117, 119, 130.
 — diacetonalkohol 160, 165.
 N- — — amin 364, 365.
 — diacetyladipinsäure 347, 350.
 — — bernsteinsäure 347, 349.
 — — capronsäure 328, 331.
 — — cyclohexenon 940, 943.
 — — propionsäure 327, 330.
 — diaethylacetondicarbonsäure 336, 344.
 — — acetophenon 797, 809.
 — — aethylenchlorhydrin 52.
 — — benzamid 1092, 1107.
 — — carbinol 48, 49, 52, 54, 61.
 — — cyclohexanon 757, 771.
 — — essigsäure 173, 177.
 — — phenylmethan 402, 421.
 — diallylcarbinol 73.
 — dibenzanthracen 504, 546.
 — dibenzyl 453, 454, 465.
 — dibutyrylmethan 147, 152.
 — dihydroresorcin 886, 888.
 — — resorecylsäure 1299, 1302.

- Methylhydrotrimesinsäure 1157, 1189, 1190.
 — diisoamylphenylmethan 403, 427.
 — — butylphenylmethan 402, 426.
 — diketohexan 895.
 — dimethylaminophenylcarbinol 1378, 1383.
 — dimethyloldiaethylencyclohexanon 1060.
 — — butanol 105, 107, 160, 167.
 — dinaphthanthradichinon 949, 952.
 — dinaphthylketon 867, 881.
 — dioxocyclopentantricarbonsäure 1310, 1319.
 — dioxyanthrachinon 1033, 1047.
 — — naphthylketon 1005, 1013.
 — diphenyl 444, 446, 447, 460.
 — — aceton 839, 850.
 — — acetylcyclopentenol 990, 997.
 — — aethylencyclopenten 843, 859.
 — — amylen 476, 481.
 — — benzylhexatrien 488, 527.
 — — carbinol 620, 627.
 — — carbonsäure 1416.
 — diphenylcarbinol 624, 631.
 — diphenylhexatrien 483, 511.
 — — malonsäure 1171, 1178.
 — — methyleninden 501, 527.
 — — pentanol 621, 629.
 — — trimethylenglykol 672, 682.
 — dipropylcarbinol 49, 65.
 — — phenylmethan 402, 425.
 — dodecandiol 89, 101.
 — dodecanol 51, 53, 70.
 — dodecenol 74, 80.
 — dodecylketon 117, 131.
 — eikosylketon 118, 133.
 Methylenacetone 136, 140.
 — anthron 842, 861.
 — bisacetessigsäure 348, 349.
 — — acetylacetone 149, 155.
 — — dimethylphloroglucin 724, 733.
 — — hydroresorcin 949, 950.
 — — methylphloroglucin 724, 733.
 — — oxallessigsäure 353, 358.
 — — oxyhydrochinon 724, 732.
 — — trimethylresorcin 722, 728.
 — dibenzocatechin 722, 727.
 — digallussäure 1250, 1262.
 — dihydrochinon 722, 726.
 — dikresorcin 722, 727.
 — dinaphthol 693, 703.
 — diorcin 722, 727.
 — dioxynaphthoesäure 1249.
 — diphloriglucin 724, 732.
 — dipyrogallol 724, 732.
 — disalicylsäure 1249, 1260.
 — endomethylentetrahydrophthalsäure 1146.
 — glutarsäure 217, 218.
 — malonsäure 215, 218.
 — naphthol 607, 620.
 — resorcin 722, 726.
 Methyleugenol 659, 671.
 — fenchocampherol 557, 575.
 Methylfilicinsäure 1000, 1005.
 — fluorencarbonsäure 1118, 1134.
 — fluorenol 841, 854.
 — fluorenylcarbinol 624, 631.
 — formylcyclohexanon 886, 890.
 — — — pentan 736, 738.
 — — — hexanon 886, 890.
 — fulvencarbonsäurepropionsäure 1159, 1165.
 — glucoheptosaminsäure 370, 375.
 — glutardialdehyd 144, 150.
 — — säure 192, 195, 196, 203, 204.
 — glyoxal 148, 149.
 — heneikosylketon 118, 133.
 — heptadecanol 48, 53, 71.
 — — decylketon 118, 132.
 — — dien 27, 33.
 — — dienol 72, 73, 80, 81.
 — — dienon 136, 143.
 — — diinol 83, 85.
 — heptan 5, 21.
 Methylolheptandiol 88, 89, 90, 97, 98, 106, 107.
 Methylheptanol 44, 46, 50, 64, 65.
 — — trion 161, 168.
 — heptantetracarbonsäure 246, 247, 256.
 — hepten 25, 27, 31, 32.
 — — dion 148, 153.
 — heptenol 73, 75, 78.
 — heptenon 136, 137, 142.
 — heptylglykolsäure 270, 282.
 — — malonsäure 189, 211.
 — hexahydrobenzylcarbinol 555, 556, 564.
 — — decylketon 117, 132.
 — — dien 27.
 — hexandiol 88, 89, 90, 96, 97.
 — hexanol 44, 50, 63.
 — hexanon 114, 126.
 — hexantetracarbonsäure 248, 255.
 — hexeninsäure 184, 185, 188.
 — hexenol 72, 73, 74, 75, 77.
 — hexenon 137, 141.
 — hexenonal 149, 153.
 — hexinol 83, 84.
 — hexylacrylsäure 180, 182.
 — — cyclohexanon 773, 785.
 — — essigsäure 173, 177.
 — — glykolsäure 270, 281.
 — hexylendicarbonsäure 215, 220.
 — hexylketon 112, 117, 119, 127.
 — — malonsäure 189, 210.
 — homophthalsäure 1158, 1164.
 — hydrinden 431, 433.
 — hydrindon 815, 816, 821, 822.
 — hydrindylketon 816, 823.
 — hydrozimtsäure 1096, 1104.
 — indandion 896.
 — inden 431, 437.
 — — carbonsäure 1114, 1126.
 — indenon 816, 829.
 — isoamyläpfelsäure 289, 293.
 — — — carbinol 42, 44, 62.
 — — — carboxybernsteinsäure 225, 228, 240.

- Methylisoamylcyclohexanol 554, 569.
 — — — keton 112, 113, 126.
 — — — phenylcarbinol 585, 596.
 — — — butylacetessigsäure 305, 319.
 — — — acetylbernsteinsäure 334, 345.
 — — — adipinsäure 211.
 — — — allylcyclohexenol 559, 580.
 — — — carbinol 44, 46, 47, 54, 60.
 — — — carboxybernsteinsäure 225, 238.
 — — — glutarsäure 225, 240.
 — — — cyclohexanol 554, 569.
 — — — propan 380, 385.
 — — — keton 113, 114, 117, 118, 119, 124.
 — — — malonsäure 189, 208.
 — — — phenylcarbinol 585, 595.
 — — — butyrophenon 790, 794, 806.
 — — — butyrylvaleriansäure 309, 319.
 — — — crotylcarbinol 76.
 — — — hexylaethinylcarbinol 83, 84.
 — — — phthalsäure 1156, 1157, 1163.
 — — — propenylcyclopenten 382, 389.
 — — — propylacetessigsäure 305, 317.
 — — — acetophenon 795, 808.
 — — — acetylbernsteinsäure 334, 344.
 — — — cyclopentan 759, 772.
 — — — acrylsäure 179, 182.
 — — — adipinsäure 197, 210.
 — — — amyphenol 597, 600.
 — — — benzol 393.
 — — — carbinol 44, 45, 46, 59.
 — — — carboxyadipinsäure 225, 240.
 — — — bernsteinsäure 225, 226, 237, 238.
 — — — glutarsäure 226, 239.
 — — — chloraethylbenzol 397.
 — — — propylbenzol 397.
 — — — fluorencarbonsäure 1289.
 — — — hydracrylsäure 271, 280.
 — — — propylidencyclopentanon 775, 781.
 — — — propylketon 112, 113, 117, 118, 120, 123.
 — — — malonsäure 189, 206.
 — — — phenol 589, 601.
 — — — phenylcarbinol 584, 594.
 — — — cyclohexanol 605, 614.
 — — — pimelinsäure 198, 211.
 — — — propylcarbinol 43.
 — — — tetralon 817, 828.
 — — — zimtsäure 1111, 1124.
 — — — valerophenon 795, 807.
 — — — lävulinsäure 308, 314.
 — — — malonsäure 189, 190, 201.
 — — — malonylanthracen 912, 921.
 — — — mandelsäure 1208, 1216.
 — — — margarinsäure 171, 178.
 — — — menthadien 381.
 — — — menthanon 757, 771.
 — — — mesaconsäure 216, 218.
 — — — mesityloxyd 137, 142.
 — — — methoethylcyclopentanolcarbon-säure 1204, 1212.
 — — — pentanon 755, 768.
 — — — hexenol 74, 80.
- Methylmethoethylcyclopenten 556, 571.
 — — — aethylpentanol 92, 99.
 — — — propenylcyclohexanol 557, 577.
 — — — butylcyclohexanol 554, 569.
 — — — propylcyclohexanol 554, 568.
 — — — hexanon 757, 771.
 — — — methoxyacetophenon 971.
 — — — butyrophenon 971.
 — — — valerophenon 971.
 — — — methylbenzoylaminoxyhexan 1380.
 — — — butylcarbinol 44.
 — — — cyclohexylidencyclohexanon 775, 788.
 — — — methyleninden 440, 441.
 — — — methylolbutanal 157, 165.
 — — — cyclobutan 556, 560.
 — — — hexanol 89, 98.
 — — — octanol 89, 99.
 — — — pentandiol 105, 106, 107.
 — — — propandiol 105, 106.
 — — — methyloxyhexan 1387.
 — — — oxybenzoylaminohexan 1391, 1393.
 — — — hexan 1393.
 — — — säureheptenon 310, 324.
 — — — myrthenol 381, 388.
 — — — naphthaldehyd 745.
 — — — naphthalin 438, 439, 440, 441.
 — — — carbonsäure 1114, 1128.
 — — — naphthoesäure 1415.
 — — — naphthol 606, 618.
 — — — naphthylacrylsäure 1116, 1130.
 — — — brenztraubensäure 1272, 1278.
 — — — carbinol 607, 619.
 — — — glykolsäure 1220, 1227.
 — — — hydrindylketon 869.
 — — — pentadien 480.
 — — — nonadecanol 53, 71.
 — — — nonan 15, 22.
 — — — diol 89, 99.
 — — — dion 146, 152.
 — — — nonanol 51, 68.
 — — — nonanonsäure 308, 320.
 — — — nonenon 137, 142.
 — — — säure 310, 324.
 — — — noninol 83, 84.
 — — — nonylketon 117, 129.
 — — — norcadiencarbonsäure 1090, 1103.
 — — — norcampher 760, 779.
 — — — octadienol 72, 81.
 — — — octalon 817.
 — — — octan 5, 14, 21, 22.
 — — — diol 89, 99.
 — — — octanol 44, 50, 67.
 — — — octatriensäure 184, 188.
 — — — octendion 147, 154.
 — — — octeninsäure 185, 188.
 — — — octenol 73, 74, 78.
 — — — octenonal 149, 154.
 — — — octylacetophenon 1005.
 — — — cyclohexanol 554, 570.
 — — — glykolsäure 270, 282.
 — — — keton 117, 119, 129.
 — — — malonsäure 189, 212.

- Methylolbutandiol 106.
 — cyclohexanon 958, 959.
 — decandiol 106, 108.
 — dodecendiol 106, 108.
 — heptadienol 89, 102.
 — octandiol 106, 107.
 — pentandiol 106, 107.
 — pentanol 89, 95.
 Methyloxalessigsäure 334, 338.
 — oxybenzalinden 624, 634.
 — — benzylcyclohexanol 659, 671.
 — — propiophenon 989, 993.
 — — chalkon 990, 996.
 — — cyclohexylpropylanilin 1378, 1383.
 — — hydrozimtsäure 1208, 1216.
 — — isobutylcyclohexan 555, 569.
 — — — — hexen 557, 575.
 — — — — propylcyclopenten 556, 571.
 — — — — methylnaphthalin 607, 619.
 — — — — propylcyclohexen 557, 575.
 — — — — phenylbutylen 604, 610.
 — — — — butylketon 971, 982.
 — — — cyclohexanolondicarbonensäure 1327, 1341.
 — — — propylen 604, 609.
 — — propylketon 135.
 — pentadecylketon 113, 117, 131.
 — — säure 171, 178.
 — — dien 27, 32.
 — pentan 16.
 — — diol 86, 88, 89, 95.
 — pentanol 50, 52, 61.
 — pentantetracarbonensäure 246, 248, 254, 255.
 — pentenol 72, 77.
 — pentenon 136, 141.
 — pentinol 83, 84.
 — phenacylessigsäure 1273, 1278.
 — — aethylmalonsäure 1158, 1165.
 — phenanthrolynaphthalin 869, 885.
 — phenylacetylcarbinol 973, 979.
 — — aether 582.
 — — aethylamin 1347.
 — — amylen 429, 434, 435.
 — — anthracen 499, 500.
 — — anthron 866, 867, 876.
 — — benzylcarbinol 621, 628.
 — — brenztraubensäure 1271, 1278.
 — — buttersäure 1414.
 — — butylen 429, 430, 434.
 — — carbinol 583, 587.
 — — caprophenon 839, 853.
 — — cyclohexan 431, 435.
 — — — hexanol 605, 612, 613.
 — — — hexanolondicarbonensäure 1326, 1340.
 — — — hexenoncarbonensäure 1275, 1283.
 — — — dioxyphenylcarbinol 713, 718.
 — — phenylendiessigsäure 1172, 1178.
 — — phenylfulven 461, 500.
 — — heptadien 436, 438.
 — — hexylalkohol 581, 566.
 — — hexylen 429, 435.
 — — indenon 842, 858.
 Methylphenylindon 842, 861.
 — — malonsäure 1158, 1164.
 — — methylpentanon 798.
 — — nonylcarbinol 585, 597.
 — — octanon 791, 811.
 — — pentadien 436, 437.
 — — pentan 395, 421.
 — — pentanon 798.
 — — penten 430, 434.
 — — phenylacetylenylcarbinol 623, 633.
 — — propiophenon 1404.
 — — propylamin 1347.
 — — propylen 430, 433.
 — — tolylcarbinol 621, 628.
 — — — methan 448, 451, 466.
 — — — trimethylenglykol 655, 665.
 — — — valeronitril 1094, 1107.
 — — — phenon 837, 852, 853.
 — phloroglucincarbonensäure 1246, 1253.
 — phthalsäure 1156, 1157, 1163.
 — pimelinessigsäure 226, 237.
 — — säure 198, 207.
 — propandiol 86, 94.
 — propenylcarbinol 72, 76.
 — — cyclohexanol 557, 571.
 — — — hexanon 775, 782.
 — — — pentanon 775, 781.
 — propionylbernsteinsäure 334, 342.
 — — buttersäure 305, 307, 317.
 — — cyclopropan 759, 764.
 — — valeriansäure 305, 309, 317, 319.
 — propiophenon 789, 790, 791, 794, 803, 1402.
 — propylacetessigsäure 305, 307, 316.
 — — acetophenon 795, 797, 807, 808.
 — — acetylbernsteinsäure 334, 344.
 — — acrylsäure 180, 182.
 — — adipinsäure 197, 210.
 — — aethanol 40, 60.
 — — allylcyclohexenol 559, 580.
 — — carbinol 45, 58, 584.
 — — carboxybernsteinsäure 225, 236.
 — — — glutarsäure 225, 238.
 — — cyclohexanol 553, 554, 566, 567.
 — — — hexanon 757, 769.
 — — — hexenon 773, 782.
 — — — essigsäure 173, 176.
 — — — hexandiol 91, 100.
 — propylideninden 440, 442.
 — — isopropenylbenzylcyclohexanol 605, 618.
 — — keton 112, 113, 117, 118, 119, 121, 122.
 — — malonsäure 189, 205.
 — — nonylcarbinol 51, 53, 71.
 — — octanol 51, 53, 70.
 — — phenylmethylketon 968.
 — — pimelinsäure 198, 211.
 — — propandiol 85, 97.
 — — propiophenon 795, 810.
 — protocatechusäure 1235, 1240.
 — pseudojonon 136, 144.
 — pulegen 381.
 — pulegol 557, 574, 576.
 — purpuroxanthin 1031, 1047.

- Methylsäureäthylonpentanolensäure 360, 363.
 — serin 369, 374.
 — sorbinsäure 183, 187.
 — stearinsäure 171, 172, 178.
 — stilben 473, 474, 479.
 — styrylcarbinol 597, 598, 609.
 — — cyclohexanon 815, 831.
 — tartronsäure 288.
 — terephthalsäure 1156, 1163.
 — tetraäthylcyclohexanon 757, 773.
 — — decylketon 117, 131.
 — — hydrobenzaldehyd 737, 739.
 — — — naphthol 605, 611.
 — tetralon 817, 818, 827.
 — tetralylketon 818, 824.
 — tolylaether 582.
 — — anthron 867, 876.
 — — buttersäure 1089, 1107.
 — — carbinol 582, 589.
 — — glyoxal 895, 899.
 — — isocrotonsäure 1113, 1124.
 — — naphthalin 485, 511.
 — triäthylcyclohexadienolon 958, 960.
 — — — hexanon 757, 773.
 — — allenyltetramethylenglykol 92, 104.
 — — carballylsäure 230, 233.
 — — cosanol 53, 72.
 — — decylketon 117, 131.
 — — mesinsäure 1191, 1195.
 — — methylen 379, 383.
 — — phenylcyclobutanol 637, 645.
 — — — pentandiol 694, 702.
 — — — essigsäure 1137, 1139.
 — tritan 487, 517.
 — undecandiol 89, 101.
 — undecanol 44, 51, 53, 70.
 — undecen 27.
 — undecinol 83, 84.
 — undecylketon 117, 119, 130.
 — valerophenon 790, 791, 795, 807.
 — valerylglutarsäure 335, 345.
 — vinylcarbinol 72, 76.
 — xylylcarbinol 583, 591.
 — zimtaldehyd 746, 750.
 — — säure 1111, 1112, 1114, 1122.
 MEYER HANS, BERNHAUER 405, 439.
 MEYER HANS, HOFMANN 452, 472, 476, 477, 480, 497, 498, 503, 504, 505, 506, 507, 520, 522, 528, 537, 550, 674, 675, 676.
 MEYER V., WURSTER 451.
 MICHLERS Keton 1397, 1398, 1404.
 Milchsäure 268, 269, 270, 274.
 MILLER, KINKELIN 746.
 Mitführungsverfahren 1086.
 MÖHLAU, BERGER 446.
 Molybdänpentachlorid 13, 445, 454, 462, 465.
 Monoalkylmalonsäuren, höhere D. 191.
 Montanon 116, 133.
 Muconsäure 221, 222.
 Myriston 115, 116, 118, 132.
 Myristoylacetone 146.
 Myristylbrenzcatechin 1003, 1010.
 — hydrochinon 1003.
 — phenol 971, 982.
 Naphthacendichonndihydrid 948, 950.
 Naphthaldehyd 742, 745, 752.
 — — säure 1276, 1283.
 Naphthalin 393, 438, 439, 440.
 — dicarbonsäure 1160, 1161, 1169, 1170.
 — sulfaminodibenzylaethanol 1380.
 — tetracarbonsäure 1193, 1200.
 Naphthalonsäure 1307, 1313.
 Naphthalsäure 1160, 1161, 1170.
 Naphthanthracen 504, 548.
 — anthron 866.
 Naphthazarin 1027, 1041.
 Naphthchinizarin 1034, 1051.
 Naphthidin 1359, 1370.
 Naphthil 906, 915.
 Naphthindandion 897, 905.
 Naphthoacenaphthen 502, 548.
 — benzanthron 864, 880.
 — chinonbenzoylessigsäure 1324, 1337.
 — — carbonsäure 1300, 1304.
 — — dimalonsäure 1311, 1321.
 Naphthoesäure 1114, 1115, 1127, 1128, 1415.
 Naphthofluoren 513.
 — fuchson 637, 867, 881.
 Naphthoin 988.
 Naphthol 606, 618.
 Naphthoylanthrachinon 941, 946.
 — benzoylbenzoesäure 1286, 1296.
 — desoxybenzoin 869, 885.
 — dichlorbenzoesäure 911.
 — propionsäure 1273, 1283.
 Naphthylacrylsäure 1116, 1129.
 — aethylalkohol 607, 619.
 — aethylen 453, 502.
 — amin 1347, 1354.
 — aminobenzylbrenztraubensäure 1420, 1423.
 — anilin 1349.
 — benzoesäure 1119, 1136.
 — bisdiphenylcarbinol 639, 653.
 — borneol 624, 633.
 — carbinol 607, 619.
 — dihydronaphthylaethan 493, 520.
 — dinaphthofluoren 494, 538.
 — diphenylencarbinol 638, 648.
 — diphenylketon 868, 881.
 — essigsäure 1115, 1128.
 — formylelessigsäure 1270, 1283.
 — glyoxylsäure 1271, 1283.
 — glykolsäure 1220, 1227.
 — malonsäure 1161, 1170.
 — methylbenzoesäure 1137, 1140.
 — naphthylcarbinol 638, 646.
 — oxalelessigsäure 1308, 1314.
 — paraconsäure 1174, 1180.
 — phenanthrendicarbonsäure 1175, 1186.
 — phenol 624, 625, 634.
 — phenylmethylbenzoesäure 1137, 1140.
 — propiolsäure 1116, 1132.
 Natrium und Kw 407, 497.

- Natriumamalgam, Kat. 6.
 — amidsuspension 173, 182.
 — kalium 3, 393.
 NEF 114, 137, 147, 172, 304.
 NENCKI 969.
 Nickelchlorid, Kat. 743.
 NIEDERL, STORCH 603.
 Niobchlorid, Kat. 403.
 Nitroacetylphenol 972, 976.
 — aethanol 41, 55.
 — aethylpentan 6.
 — — zimaldehyd 746, 750.
 — allylphenol 603, 608.
 — aminomethyl-ditan 1349, 1354.
 — — stilben 1349, 1355.
 — anethol 603, 608.
 — anthrachinon 916.
 — benzaldihydrochinon 723, 728.
 — — diorcin 723, 729.
 — — diresorcin 722, 728.
 — benzoylphenyllessigsäure 1287, 1291.
 — benzyl-desoxybenzoin 863, 874.
 — — tritan 490, 531.
 — butan 6, 18.
 — butanol 46, 57.
 — butylphenylpropylketon 797, 811.
 — cymol 406, 414.
 — diaminomethyltritan 1362, 1369.
 — dibenzyl 455.
 — dimethylaminostilbencarbonsäure 1411, 1416.
 — — phenyltrimethylenglykol 655, 666.
 — dinaphthanthradichinon 949, 952.
 — dioxyaethylbenzol 658, 663.
 — — chalkon 1014, 1020.
 — — stilben 677, 687.
 — — tritan 693.
 — diphenol 637, 641.
 — — diacetylen 483, 512.
 — ditan 451, 460.
 — hydrindon 816, 820.
 — isobutylalkohol 41.
 — — — glycerin 105, 106.
 — — propylalkohol 46.
 — — — stilben 475, 484.
 — methoxystyrol 603, 607.
 — methylbenzalacetone 813, 823.
 — — benzylacetone 798, 805.
 — — butan 6, 19.
 — — — diol 87, 94.
 — — butanol 41, 59.
 — — diphenyl 447, 460.
 — — methylolbutanol 85, 96.
 — — — pentandiol 105, 107.
 — — — pentanol 85, 97.
 — — methylolbutandiol 105, 106.
 — — butanol 85, 94.
 — — pentandiol 105, 107.
 — — methylpentanol 46, 60, 61.
 — — propandiol 85, 94.
 — — stilben 475, 479.
 — naphthalinbrenztraubensäure 1271.
 — naphthylzimsäure 1119, 1136.
 — oxybenzylacetone 974, 979.
 — — benzylalkohol 657, 662.
 Nitrooxychalkon 989, 995.
 — — hydrozimaldehyd 964, 976.
 — — methylbenzoylbenzoesäure 1323, 1330.
 — — stilben 623, 624, 630, 631.
 — — styrol 598, 603, 607.
 — — — carbonsäure 1219, 1225.
 — — pentan 6, 19.
 — — pentanol 46, 58.
 — — phenylbenzoylcyclopropan 840, 856.
 — — butyrophenon 838, 849.
 — — isocaprophenon 838, 853.
 — — pentanon 798, 806.
 — — traubensäure 1271.
 — — valerophenon 838, 851.
 — — propan 6, 17.
 — — diol 85, 93.
 — — propanol 41, 55, 56.
 — — propenylbrenzcatechin 659, 671.
 — — stilben 475, 478.
 — — dicarbonsäure 1172, 1181.
 — — styrol 430, 432.
 — — styrylacrolein 746, 751.
 — — tolylzimsäure 1119, 1134.
 — — trioxyaethylbenzol 715, 716.
 — — — stilben 716, 719.
 — — tritan 486, 516.
 — — vinylbrenzcatechin 659, 670.
 — — — hydrochinon 659, 670.
 — — — pyrogallol 716, 717.
 — — zimaldehyd 746, 750.
 Nonadecansäure 173, 178.
 — decylacetone 146.
 Nonandicarbonsäure 211.
 — diol 86, 99.
 Nonanol 41, 42, 44, 66.
 Nonantetracarbonsäure 246, 256.
 Nonen 28.
 Noninol 82, 83, 84.
 Noninon 138.
 Nonoylacetone 146.
 Nonylchlorid 13.
 — propargylalkohol 82, 85.
 — propionsäure 184, 185, 187.
 — styrylketone 813, 826.
 Nopinonpinakone 654, 669.
 Norcampher 760, 778.
 — caradiencarbonsäure 1115, 1128.
 Noringenin 1063.
 Octachloracetylbuttersäure 309, 314.
 — — anthrachinon 908, 916.
 — — dibenzyl 453, 463.
 Octadecan 5, 15, 23.
 — — carbonsäure 170, 178.
 — — dial 144, 155.
 — — decylmalonsäure 190, 214.
 — — dienindiol 88, 104.
 — — diin 36, 38.
 — — diol 86, 88, 104.
 — — hydromethylenphenanthren 497, 547.
 — — — phenanthroylbenzoesäure 1288.
 — — kosan 5, 15, 24.
 — — dicarbonsäure 199, 214.
 Octalin 440.

- Octalon 816, 817.
 — carbonsäure 1265.
 Octamethylbenzpinakon 695, 708.
 Octan 5, 14, 15, 20.
 — dion 86, 97.
 Octanol 44.
 — diol 161, 167.
 Octantetracarbonsäure 246, 256, 262, 264.
 Octanthren 498.
 Octaoxytritan 725, 734, 735.
 — trienal 135.
 Octen 26.
 — dion 146, 147, 153.
 Octhracen 498.
 Octin 36, 37.
 Octinol 82, 84.
 Octinon 138.
 Octoylecton 146, 153.
 Octylacetessigsäure 305, 321.
 — acetophenon 795, 811.
 — acetylen 36, 37.
 — anilin 1345, 1353.
 — benzonitril 1096, 1109.
 — cetylmalonsäure 190, 214.
 — cyanessigsäure 191, 210.
 Octylen 27, 31.
 Octylphenol 597, 601.
 — phenylacetitril 1094, 1108.
 — toluol 395, 426.
 Oenanthon 115, 117, 119, 130.
 Oenanthophenon 1403.
 Oenanthoylcyclohexen 776, 785.
 — oenanthsäure 306, 322.
 Oenanthsäure 172, 177.
 Oenanthyliden 36, 37.
 — acetessigsäure 310, 324.
 — aceton 136, 142.
 — bisacetessigsäure 348, 350.
 — — oxalacetessigsäure 353, 359.
 — dimalonsäure 245, 256.
 — essigsäure 179, 182.
 — oenanthol 133, 139.
 Oleon 138, 143.
 Orcacetophenon 1003, 1009.
 Orcinaurin 1018.
 — dialdehyd 1026, 1038.
 — tricarbonylsäure 1250, 1262.
 Orcylaldehyd 1000, 1001, 1008.
 Ornithin 368, 371.
 Osmium 197, 736.
 Oxalacetessigsäure 346, 347.
 — adipinsäure 352, 355.
 — bernsteinsäure 351, 352, 354.
 — essigsäure 334, 338.
 — ester, Kat. 6, 39.
 — — kondensation 337, 353.
 — glutarsäure 352, 354.
 — malonsäure 351, 354.
 — methantricarbonsäure 353, 358.
 Oxalodecatetraensäure 337.
 — sorbinsäure 337, 346.
 Oxalsäure 188, 200. Kond. 1032.
 — tricarballylsäure 353, 358.
 Oxalylbenzanthron 926.
 — bisacetoxylo 948, 950.
 Oxalylbenzdiazoessigester 353, 357.
 — — oxyacetophenon 1058, 1069.
 — chlorid 834, 898, 932, 945, 955, 1030,
 1034, 1050, 1052, 1091, 1114, 1115,
 1129, 1138, 1171, 1287.
 — diaceton 149, 155.
 — dibenzylketon 941, 944.
 — dimesityloxyd 149, 155.
 Oxoacetylradipinsäure 347, 349.
 — amylen carbonsäure 310, 323.
 — benzalhexan 813, 825.
 — butanpentacarbonsäure 354, 359.
 — — tricarbonylsäure 351, 354.
 — butentricarbonylsäure 352, 357.
 — butylendicarbonsäure 337, 345.
 — capronsäure 309.
 — dicarboxyazelaensäure 353, 358.
 — dicyclopropyläthan 760, 779.
 — dimethylacetylvaleriansäure 327, 331.
 — — carboxyadipinsäure 352, 356.
 — — dicyclopentyl 760, 785.
 — — heptancarbonsäure 309, 320.
 — — pentandicarbonsäure 333, 343.
 — — phenylamylen 813, 825.
 — — — dodecan 797, 812.
 — — propylacetylvaleriansäure 327, 331.
 — — tetralin 817, 824.
 — dinaphthylmethylendihydronephthalin 869, 885.
 — diphenylaceneaphthen 1405.
 — hexandicarbonsäure 332, 335, 341.
 — hexylendicarbonsäure 352, 357.
 — methylamylencarbonylsäure 310, 323.
 — — pentandicarbonsäure 333, 342.
 — — — tricarbonylsäure 351, 352, 355,
 357.
 — — phenyl dodecan 797, 812.
 — — — heptan 792, 811.
 — — — hexadien 814, 830.
 — — — hexylen 813, 825.
 — — — octan 792, 811.
 — — tetralin 817, 823.
 — muconsäure 337, 345.
 — pelargonsäure 304, 317.
 — phenylradipinsäure 1307, 1313.
 — — buttersäure 1274, 1277.
 — — heptadien 814, 830.
 — — heptan 792, 809.
 — — heptylen 813, 825.
 — — hexan 792, 807.
 — — inden 842, 858.
 — propandicarbonsäure 339.
 — propylmalonsäure 338, 339.
 — tetrahydrobenzoaceneaphthen 844, 861.
 — — methylglutarsäure 337, 344.
 — trimethylvaleriansäure 305, 317.
 Oxyacetessigsäure 359, 361.
 — acetonaphthon 968.
 — — phenon 967, 969, 970, 971, 972,
 975, 1406.
 — — — carbonylsäure 1322, 1329.
 — — acetylacetessigsäure 360, 362.
 — — aceton 161, 167.
 — — brenztraubensäure 360, 362.
 — — diphenyl 989, 994.

- Oxyacetylmalonsäure 360, 362.
 — aethoxydimethylaminochalkon 1400, 1406.
 — aethylacetessigsäure 359, 361.
 — acetondicarbonsäure 360, 363.
 — aethylidenbuttersäure 284, 285.
 — benzaldehyd 964.
 — benzol 1383.
 — benzoylameisensäure 1322, 1330.
 — buttersäure 267, 271, 273, 278.
 — campher 958, 959.
 — chlorcapronsäure 270, 280.
 — valeriansäure 269, 279.
 — dibenzylidihydrophenanthren 650.
 — hydrinden 604, 611.
 — hydrozimsäure 1208, 1217.
 — inden 604, 615.
 — isovaleriansäure 267, 280.
 — malonsäure 287, 291.
 — phenylheptadien 598, 617.
 — — hexin 599, 616.
 — pimelinsäure 289, 293.
 — propylinden 604, 616.
 — tolylpropionsäure 1208, 1218.
 — allylbenzaldehyd 965, 983.
 — anthracenaldehyd 990, 995.
 — carbonsäure 1220, 1230.
 — anthrachinon 1015, 1016, 1022, 1324, 1407.
 — anthrachinonylessigsäure 1324.
 — anthragallol 1057, 1068.
 — benzalacetone 972, 983.
 — bernsteinsäure 1248, 1255.
 — benzaldehyd 961, 962, 964, 974, 1406.
 — benzalfluoren 638, 646.
 — inden 624, 634.
 — isovaleriansäure 1218, 1226.
 — benzanthron 990, 998.
 — hydrol 1392.
 — hydrylinden 639, 646.
 — — tritan 640, 652.
 — benzoessäure 1206, 1207, 1208, 1213.
 — benzophenon 986, 987, 991.
 — benzoylacetone 1005, 1011.
 — — acetylen 974, 985.
 — aminoanthrachinon 1400.
 — anthrachinon 1035, 1050.
 — benzoessäure 1323, 1330, 1331, 1424.
 — diphenyl 989, 991, 994, 998.
 — essigsäure 1322, 1329.
 — propionsäure 1322, 1329, 1424.
 — propylen 974, 983.
 — zimsäure 1323, 1331.
 — benzylacetessigsäure 1322, 1330.
 — acetylacetone 1407.
 — alkohol 657, 662, 1391.
 — aminoxyphenyloxybenzylcarbinol 1395.
 — — benzylideninden 639, 647.
 — — butan 582, 593.
 — — buttersäure 1209, 1217.
 — — inden 624, 633.
 — — isopropylideninden 624, 635.
 — — malonsäure 1248, 1255.
 — — naphthalin 1385.
 Oxybenzoylnaphthoesäure 1223, 1232.
 — — oxybenzalinden 694, 704.
 — — pentan 595, 601.
 — — tetraphenylmethan 1389.
 — — triphenylcarbinol 696, 706.
 — — tritan 1388.
 — biscarboxyphenyltolylpropan 1248, 1256.
 — — oxybenzylxylyl 715, 720.
 — butantetracarbonsäure 296, 301.
 — buttersäure 273, 274, 275.
 — butylbenzaldehyd 961, 981.
 — — benzol 1384.
 — — benzophenon 986, 993.
 — butyrophenon 969, 971, 972, 974, 978, 979.
 — capronsäure 274, 277.
 — caprylsäure 270, 280.
 — carboxybenzoylanthren 1323, 1332.
 — — bernsteinsäure 295, 299.
 — — naphthylidiphenylessigsäure 1248, 1256.
 — caronsäure 1247, 1250.
 — chalkon 907, 913, 989, 994, 995, 1406.
 — cinnamylcinnamalinden 639, 650.
 — cinnamylidenmalonsäure 1248, 1255.
 — cyclohexylpropionsäure 1204, 1211.
 — — pentyldiphenylcarbinol 678, 689.
 — — — propionsäure 1204, 1211.
 — cumarsäure 1322, 1329.
 — desoxybenzoïn 987, 992.
 — diaethylbenzaldehyd 964, 981.
 — — brenztraubensäure 362.
 — — diallylbuttersäure 285, 286.
 — — keton 159, 163.
 — — phenylpentan 585, 597.
 — diallylbenzoessäure 1219, 1226.
 — — buttersäure 285, 286.
 — dibenzanthrachinon 1016, 1024.
 — dibenzyl 620, 627.
 — dicyclohexyl 558, 576.
 — difluorenyl 638, 651.
 — dihydrogeraniumsäure 284, 286.
 — — isogeraniumsäure 284, 286.
 — — methylgeraniumsäure 284, 286.
 — diisoamylessigsäure 267, 283.
 — — propylessigsäure 267, 281.
 — dimethoxymethylbenzoylbenzoessäure 1339.
 — dimethylacetessigsäure 359, 361, 362.
 — — aethylidenbuttersäure 284, 286.
 — — anthrachinon 1016, 1023.
 — — benzaldehyd 961, 964, 977, 978.
 — — benzol 1383.
 — — benzophenon 986, 993.
 — — benzylheptadien 598, 617.
 — — capronsäure 272, 281.
 — — caprylsäure 272, 282.
 — — cyclohexylessigsäure 1205, 1212.
 — — diphenyl 1385.
 — — — amylen 622, 633.
 — — glutarsäure 289, 291.
 — — hydrinden 604, 611, 615.
 — — hydrindon 972, 973, 983, 984.

- Oxydimethylisopropylphenylpropion-
säure 1208, 1218.
- — pelargonsäure 272, 282.
- — phenylamylen 598, 612.
- — — butyrophanon 989, 994.
- — — pentin 599, 616.
- — propylbenzol 594, 601.
- — tetralin 605, 612.
- — triphenylelessigsäure 1224, 1234.
- — valeriansäure 268, 270, 279, 280, 281.
- — vinylpropionsäure 284, 285.
- dioxomethylpentan 161, 167.
- — phenylhydrinden 1017, 1022.
- dioxyphenylpropionsäure 1422.
- diphenyl 1384.
- — aethan 622, 627, 1385.
- — benzol 1385.
- — butylencarbonsäure 1422.
- — essigsäure 1221, 1229, 1421.
- — propan 622.
- — propionsäure 1422.
- dipropylpivalinsäure 272, 282.
- ditan 987, 1384, 1385.
- eikosandicarbonsäure 289, 293.
- flavopurpurin 1057, 1058, 1068.
- fluorencarbonsäure 1220, 1232.
- fluorenon 989, 994.
- fluorenylinden 638, 647.
- formylbenzoesäure 1322, 1328, 1329.
- — chalkon 1023.
- — isophthalsäure 1326, 1339.
- — triphenylelessigsäure 1322, 1332.
- glutarsäure 289, 290.
- hemellitylalkohol 657, 665.
- heptadiincarbonsäure 285, 286.
- hexadecancarbonsäure 274, 283.
- — methylbuttersäure 273, 282.
- homofenchonsäure 1247, 1251.
- hydrindencarbonsäure 1220, 1225.
- hydrindon 972, 973, 982, 983.
- — carbonsäure 1323, 1330.
- hydrindylmethylenhydrindon 912, 922.
- hydrochinonaldehyd 1026, 1035.
- — carbonsäure 1246, 1252.
- — zimtsäure 1208, 1216.
- indoncarbonsäure 1300, 1304.
- indonylhydrindon 1017, 1024.
- isoamylisobuttersäure 270, 281.
- — butantriessigsäure 295, 299.
- — buttersäure 267, 269, 271, 276.
- — butylcyclohexen 556, 572.
- — capronsäure 278.
- — hexylbenzol 595, 601.
- — homopinocampfersäure 1247, 1251.
- — phthaldialdehyd 1004, 1010.
- — säure 1247, 1253.
- — propylbenzalinden 624, 635.
- — — bernsteinsäure 289, 292.
- — — buttersäure 271, 280.
- — — campher 958, 959.
- — — cyclohexanon 958, 959.
- Oxyisoamylindinaphthylcarbinol 693, 694, 704.
- — — diphenyltricarbonsäure 1250, 1261.
- — — inden 604, 616.
- — — isobutylbuttersäure 282.
- — — propylideninden 604, 619.
- — — phenylpropionsäure 1208, 1218.
- — — tetralin 605, 613.
- — valeriansäure 267, 269, 271, 273, 277.
- ketodimethyltetrahydrophenanthren 990, 995.
- laurinsäure 274, 283.
- mandelsäure 1236, 1240.
- margarinsäure 270, 283.
- mesitylalkohol 657, 665.
- methantricarbonsäure 295, 299.
- methylen-trismalonsäure 296, 301.
- methylacetessigsäure 359, 361.
- — adipinsäure 289, 291.
- — aethylbenzol 1384.
- — — cyclopropandicarbonsäure 1247, 1251.
- — — diphenylbutan 621, 630.
- — — pentan 621, 630.
- — — aethylidenbuttersäure 284, 285.
- — — aethylphenylpentan 585, 597.
- — — valeriansäure 272, 281.
- — — allylbenzoesäure 1219, 1226.
- — — anilinoethylbenzol 1378.
- — anthrachinon 1016, 1022, 1023, 1407.
- — anthron 990, 995.
- — benzaldehyd 961, 962, 964, 975.
- — — hydrol 1392.
- — benzoylbenzoesäure 1323, 1330, 1331.
- — benzylnaphthoesäure 1223, 1233.
- — — triphenylcarbinol 696, 707.
- — buttersäure 277.
- — butylcampher 958, 959.
- — — keton 158, 164.
- — camphen 558, 579.
- — capronsäure 268, 269, 279.
- — chalkon 989, 996.
- — chloranthrachinon 1016.
- — desoxybenzoin 987, 993.
- — diaethylbuttersäure 273, 282.
- — dicarboxyglutarsäure 296, 300.
- — diisobutylbuttersäure 273, 283.
- — diphenyl 622, 626.
- — — butylen 622, 632.
- — ditancarbonsäure 1421.
- — ditolypropan 621, 630.
- methylenacetessigsäure 360, 362.
- — acetylacetone 161, 167.
- — butanon 148, 150.
- — cyclopentanon 885, 888.
- — diaethylacetessigsäure 360, 363.
- — dihydroisophoron 886, 892.
- — malonsäure 290, 293.
- — methyläthylketon 148, 150.
- — naphthylelessigsäure 1220, 1228.
- — methylhexan 40, 62.

- Oxymethylhexensäure 284, 285.
 — — hydrinden 604, 609, 610, 614, 1384.
 — — hydrindon 972, 973, 983.
 — — isoamylketon 158, 165.
 — — butylglutarsäure 289, 293.
 — — — keton 158, 164.
 — — propylcyclohexylphenylacety-
 len 606, 620.
 — — — malonsäure 288, 292.
 — — mandelsäure 1236, 1241.
 — — oxymethylbenzaldehyd 1002, 1010.
 — — pelargonsäure 272, 282.
 — — pentancarbonsäure 271, 273, 280.
 — — tetracarbonsäure 296, 301.
 — — tricarbonsäure 295, 299.
 — — phenanthrencarbonsäure 1223,
 1232.
 — — phenylaethylanilin 1378, 1384.
 — — benzalbuttersäure 1222, 1232.
 — — butan 584, 593, 594.
 — — butin 599, 615.
 — — dibenzylcarbinol 691, 692, 700.
 — — dinaphthylcarbinol 696, 711.
 — — diphenylenessigsäure 1224,
 1234.
 — — hexin 599, 616.
 — — pentan 584, 595.
 — — pentin 599, 615.
 — — propionaldehyd 964, 979.
 — — propionsäure 284, 286.
 — — propylketon 158, 163.
 — — salicylaldehyd 1002, 1009.
 — — styryloxyphenylketon 1014, 1021.
 — — tetralin 1384.
 — — tetraphenylamylen 640, 651.
 — — trimesinsäure 1250, 1261.
 — — phenylcarbinol 691, 692, 699.
 — — — essigsäure 1224, 1233.
 — — tritan 1387.
 — — valeriansäure 269, 271, 277.
 — — vinylvaleriansäure 284, 286.
 — — myristinsäure 270, 283.
 — — naphthacenchinon 1016, 1024.
 — — naphthaldehyd 960, 962, 964, 965, 985.
 — — naphthalincarbonsäure 1206, 1212.
 — — — malonsäure 1250, 1261.
 — — naphthochinonylacrylsäure 1301,
 1306.
 — — — vinylglyoxylsäure 1327, 1340.
 — — naphthoesäure 1219, 1220, 1227.
 — — naphthoylbenzoesäure 1323, 1332.
 — — propionsäure 1323.
 — — naphthylacrylsäure 1220, 1228.
 — — benzylketon 968.
 — — glykolsäure 1236, 1242.
 — — octylsebacinsäure 289, 293.
 — — oenanthsäure 274, 279.
 — — oxallessigsäure 360, 362.
 — — oxoethylhexan 160, 165.
 — — dihydrophenanthryldihydrophen-
 anthren 1018, 1025.
 — — dimethylbutan 164.
 — — — pentan 160, 165.
 — — fluorenylidendihydronaphthalin
 991, 999.
- Oxyoxomethylpentan 160, 164.
 — — — dicarbonsäure 360, 363.
 — — perinaphthindon 989, 992.
 — — phenylperinaphthinden 912, 922.
 — — tetraphenylbenzhydrilpentan 991,
 1000.
 — — trimethylhexan 160, 166.
 — — oxyanthrachinonylbenzoylbenzoesäure
 1327, 1342.
 — — benzylnaphthalin 1393.
 — — phenylbenzoylbenzoesäure 1324,
 1337.
 — — — fluoren 694, 701.
 — — — propionsäure 1422.
 — — palmitinsäure 270, 283.
 — — pelargonsäure 272, 281.
 — — pentadecansäure 274, 283.
 — — pentamethylglutarsäure 289, 293.
 — — pentantricarbonsäure 295, 299.
 — — peribenzanthron 990, 997.
 — — perylen 637, 647.
 — — phenacylalkohol 1003, 1008.
 — — phenanthren 625, 633.
 — — — carbonsäure 1223, 1232.
 — — chinon 1017, 1023.
 — — phenylaethylidenbuttersäure 1219,
 1226.
 — — acetylingenon 1017, 1023.
 — — aethylinden 624, 634.
 — — aminodiphenylpropanol 1380,
 1391, 1394.
 — — anthranol 991, 998.
 — — benzalbuttersäure 1222, 1231.
 — — benzoesäure 1220, 1227, 1228.
 — — benzofluoren 638, 648.
 — — benzoylacetylen 990, 996.
 — — cyclopropandicarbonsäure 1326,
 1341.
 — — — propylen 990, 996.
 — — vinylmalonsäure 1326, 1341.
 — — bernsteinsäure 1248, 1255.
 — — butan 583, 590.
 — — butin 599, 614.
 — — butylen 603, 609.
 — — capronsäure 1208, 1218.
 — — dimethylcarbinol 658, 665.
 — — dinaphthylcarbinol 696, 710.
 — — — methan 651.
 — — diphenylaethandiol 714, 720.
 — — diphenylenessigsäure 1224, 1234.
 — — diphenylpropanol 1394.
 — — ditolylicarbinol 692, 700.
 — — essigsäure 1208, 1209, 1214, 1421.
 — — fulven 623, 625.
 — — glyoxylsäure 1322, 1328.
 — — heptin 599, 616.
 — — heptylen 603, 612.
 — — hexin 599, 615.
 — — indenon 990, 996.
 — — isovaleriansäure 1208, 1217.
 — — malonsäure 1248, 1254.
 — — methylphenylpropanol 674, 684.
 — — naphthalin 1385.
 — — naphthylcarbinol 678, 691.
 — — octin 599, 616.

- Oxyphenyloenanthsäure 1208, 1218.
 — — oxybenzylcarbinol 1395.
 — — phenylaethan 674, 681.
 — — isobuttersäure 1237, 1243.
 — — vinylketon 1001, 1011.
 — — pentan 584, 593.
 — — pentanon 972, 984.
 — — pentin 599, 615.
 — — phenacetylaethylen 990, 996.
 — — pivalinsäure 1208, 1217.
 — — propan 583, 588.
 — — propionsäure 1421.
 — — stilben 638, 645.
 — — valerophenon 989, 993.
 — — vinylidennaphthalin 639, 645.
 — — zimtsäure 1222, 1230.
 — phthalsäure 1247, 1253.
 — pivalinsäure 271, 277.
 — — aethylketon 159, 165.
 — propantricarbonsäure 295, 299.
 — propionylacetophenon 1005, 1012.
 — — malonsäure 360, 362.
 — propylalanin 369, 374.
 — — benzol 1383, 1384.
 — propylidenacetessigsäure 360, 362.
 — — buttersäure 284, 285.
 — propylinden 604, 616.
 — — malonsäure 287, 291.
 — — propiolsäure 284, 286.
 — — valeriansäure 272, 280.
 — pseudocumylalkohol 657, 665.
 — stearinsäure 270, 283.
 — stilben 623, 631.
 — — carbonsäure 1222, 1223, 1230, 1231.
 — styrol 598, 603, 607.
 — — carbonsäure 1219, 1225.
 — styrylbuttersäure 1219, 1226.
 — — essigsäure 1218, 1225.
 — — isobuttersäure 1219, 1226.
 — terephthalsäure 1247, 1254.
 — tetradecancarbonsäure 270, 283.
 — — hydronaphthaldehyd 964, 984.
 — — methylglutarsäure 289, 293.
 — — phenylamylen 640, 650.
 — — — benzoylpropylen 991, 999.
 — — — methan 1388.
 — — — propan 1389.
 — tolylaldehyd 961, 962, 964, 976.
 — — säure 1207, 1208, 1209, 1214, 1215.
 — tolylaethylen 598, 608.
 — — fluoren 638, 645.
 — tridecansäure 274, 282.
 — — mesinsäure 1250, 1261.
 — — methylbenzaldehyd 961, 980.
 — — — benzol 1383.
 — — — buttersäure 267, 270, 280.
 — — — capronsäure 272, 281.
 — — — diphenylnonan 620, 630.
 — — — glutarsäure 289, 292.
 — — — hexandicarbonsäure 289, 293.
 — — — pentancarbonsäure 272, 282.
 — — — phenylpentin 599, 617.
 — — — valeriansäure 272, 281.
 — trioxopentandicarbonsäure 360, 363.
 — — phenylaethan 1387.
- Oxytrioxodihydroanthracen 1389.
 — — — essigsäure 1224, 1233.
 — — — propan 1389.
 — — — valeriansäure 1224, 1234.
 — tritan 622, 637, 641, 1386.
 — — carbonsäure 1422.
 — — undecancarbonsäure 270, 283.
 — — uvitinsäure 1247, 1255.
 — — valeriansäure 268, 269, 276.
 — — zimtsäure 1218, 1219, 1224, 1225, 1421.
- Paeonol 1002, 1007.
 Palmiton 115, 116, 118, 132.
 Palmitoynaphthalin 819, 832.
 Palmitylacetessigsäure 331.
 — — brenzcatechin 1003, 1010.
 — — hydrochinon 1003, 1010.
 — — phenol 971, 982.
 — — resorcin 1003, 1010.
 Parabrenztraubensäure 1157.
 — — orsellinsäure 1235, 1240.
 Pelargon 115, 116, 119, 131.
 — — aldehyd 109, 111.
 — — säure 170, 173, 177.
 Pentaethylacetone 115, 131.
 — — benzol 402, 403, 427.
 — — benzylbenzol 449, 472.
 — — phloroglucin 1000, 1006.
 — — propiophenon 795, 812.
 — — aminodimethyltritan 1373, 1377.
 — — chloraethan 7, 17.
 — — anthrachinon 916.
 — — — propan 15, 17.
 — — decan 14.
 — — — dicarbonsäure 199, 213.
 — — decanol 44, 71.
 — — decantetracarbonsäure 246, 256.
 — — decensäure 180, 183.
 — — decylacetone 146.
 — — decylchlorid 13.
 — — — diphenylcarbinol 621, 630.
 — — — phenylketon 791, 796, 812.
 — — — säure 173, 178.
 — — deuteriobenzoessäure 1087.
 — — dien 27, 33.
 — — erythrit 108.
 — — glycerin 105, 106.
 Pentakisaminophenylaethan 1373, 1377.
 Pentaldol 157, 164.
 Pentamethylacetessigsäure 305, 319.
 — — — aceton 51, 114, 115, 128.
 — — — acetophenon 792, 795, 802, 811.
 — — — aethanol 48, 50, 51, 52, 64.
 — — — anilin 1345, 1353.
 — — — benzaldehyd 742, 750.
 — — — benzoessäure 1087, 1092, 1108.
 — — — benzol 402, 420.
 — — — benzonitril 1095, 1108.
 — — — benzophenon 835, 853.
 — — — benzoylacetone 895, 901.
 — — — chlorid 1091, 1108.
 — — — benzylacetone 797, 811.
 — — — cyclohexanon 757, 771.
 — — — pentanon 757, 771.

- Pentamethylditan 448, 451, 470.
 — methylen-cyclopentanon-carbonsäure-cyclohexanspiran 1264.
 — — propandicarbonsäuremalonsäure 1193, 1199.
 — methylglutarsäure 196, 211.
 — — heptanol 51.
 — — heptanon 115, 130.
 — — hexanol 51.
 — — nonanol 51.
 — — orcin 887, 893.
 — — phloroglucin 940, 942, 1000, 1006.
 Pentan 6, 15, 18.
 — diol 85, 88, 94.
 — hexacarbonsäure 262, 263.
 Pentanol 40.
 Pentanonylenbenzol 812, 830.
 Pentantetracarbonsäure 245, 246, 247, 249, 252, 253.
 — tricarbonsäure 224, 226, 227, 229, 234, 235.
 Pentaoxyaethyldiphenylpropan 724, 731.
 — — benzophenon 1056, 1066.
 — — chalkon 1056, 1067.
 — — diphenylessigsäure 1246, 1253.
 — — — propan 732.
 — — fuchson 1059, 1069.
 — phenylaceton 870, 885.
 — — aethan 495, 537.
 — — aethanol 641, 652.
 — — benzol 496, 549.
 — — cyclopentadienol 641, 652.
 — — propanol 641.
 Penten 28.
 Pentindicarbonsäure 222.
 — diol 86, 103.
 Pentylacetylacetylen 137, 143.
 Pericyclohomocamphan 381, 391.
 — flanthen 503, 540.
 PERKIN 156, 179, 437, 474, 604, 658, 1109, 1116, 1119, 1218, 1219, 1220, 1222, 1236, 1237, 1246, 1263, 1265, 1270.
 Perylen 504, 525.
 — dicarbonsäure 1174, 1175, 1185, 1186.
 Petrolaether, neg. Kat. 4.
 Phellandren 382, 389.
 Phenacetylacetessigsäure 1300, 1303.
 — — isobuttersäure 1273, 1280.
 — — salicylsäure 1323, 1331.
 — acylacetylaceton 940, 943.
 — — benzoessäure 1287, 1291.
 — — benzylcyclopentanon 912, 919.
 — — glykolsäure 1322, 1330.
 — — hydrozimsäure 1288, 1293.
 — aethylaceton 792, 804.
 — — benzoessäure 1118, 1130.
 — — indanon 842, 857.
 — — malonsäure 1158, 1164, 1165.
 — — styrylketon 840, 856.
 — anthren 497, 506.
 — — aldehyd 745.
 — — — carbonsäure 1271.
 — — carbonsäure 1119, 1136.
 — — chinon 911, 917.
 — anthrol 625, 633.
 Phenacetylaldehyd 990, 997.
 — anthroxylphenylaceton 990, 999.
 Phenetol 13.
 Phenoxytrichloracetophenon 1003.
 Phenylacetaldehyd 741, 742, 745, 747.
 — aceton 789, 790, 791, 792, 798, 800.
 — — carbonsäure 1274, 1277.
 — acetonitril 1094, 1095, 1098.
 — acetonylisobornsteinsäure 1307, 1313.
 — acetophenon 839, 847.
 — acetylbuttersäure 1274, 1280.
 — — carbinol 973, 976.
 — — dihydroresorcin 940, 944.
 — acetylendipropylcarbinol 599, 616.
 — acetylpinakolin 895, 900.
 — adipinsäure 1158, 1165.
 — äpfelsäure 1248, 1255.
 — aethinyldiphenylcarbinol 637.
 — aethylalkohol 581, 582, 583, 584, 586, 587.
 — — amin 1346, 1351.
 — — anthracen 499.
 — aethylendicarbonsäure 1417.
 — aethylessigsäure 1414.
 — aethylidenbrenzweinsäure 1160, 1168.
 — aethylpropylen 429, 433.
 — — tetralin 440, 512.
 — allylalkohol 597, 608.
 — allylen 436.
 — aminodiaethylaethanol 1379.
 — — dibenzylaethanol 1379.
 — — dimethylaethanol 1379.
 — — diphenylaethanol 1379.
 — — dipropylaethanol 1379.
 — — phenylaethan 1348, 1354.
 — — — anthracen 1348, 1356.
 — — — benzofluoren 1348, 1356.
 — — — butadien 1346, 1355.
 — — — fluoren 1348, 1355.
 — — — propylen 1347, 1355.
 — amyalkohol 581, 593.
 — amylen 428, 429, 433, 434.
 — anthracen 499, 500, 521.
 — anthrachinon 925, 929.
 — anthron 866, 875.
 — anthronylketon 867, 878.
 — anthroylpropionsäure 1290.
 — benzalbuttersäure 1119, 1135.
 — benzanthron 864, 865, 866, 881, 882.
 — — hydrylicessigsäure 1137, 1139.
 — benzoessäure 1116, 1129.
 — benzofluoren 494, 526.
 — benzoin 991, 998.
 — benzoylactaldehyd 908, 913.
 — — acetylen 840, 857, 858.
 — — acrylsäure 1274, 1280.
 — — aethylmethylmalonsäure 1307, 1316.
 — — ameisensäure 1287, 1291.
 — — aminodiaethylaethanol 1380.
 — — benzoessäure 1286, 1297.
 — — cyclohexan 840, 857.
 — — — pentanon 908.
 — — — carbonsäure 1300, 1305.
 — — — penten 843, 859.

- Phenylbenzoylbisaminpropan 840, 856.
 — — — dicarbonsäure 1307, 1314.
 — — — essigsäure 1287, 1291.
 — — — fluoren 869, 884.
 — — — propionsäure 1288, 1292.
 — — — vinylmalonsäure 1307, 1314.
 — benzylanilin 1347.
 — — anthracen 499.
 — — benzhydrylcarbinol 640, 649.
 — — carbinol 621, 628.
 — — fluoren 494, 533.
 — — inden 501, 525.
 — — naphthylcarbinol 639, 648.
 — — zimsäure 1138, 1141.
 — bernsteinsäure 1158, 1163.
 — biphenylfluorenoncarbonsäure 1289.
 — bisaminonaphthylmethan 1362, 1369.
 — — phenylaethan 1362, 1369.
 — — — propan 1362, 1369.
 — — diphenylcarbinol 640, 652.
 — — naphthylcarbinol 1389.
 — — oxybenzhydrylcyclopropan 698, 712.
 — — — methylphenylmethan 693, 700.
 — — — naphthylmethan 1394.
 — — — phenylaethan 693, 699.
 — — — — aethylenglykol 721, 729.
 — — — — propylcyclopropan 694, 702.
 — — — — propylenglykol 721, 729.
 — borneol 605, 617.
 — brenztraubensäure 1271, 1276, 1423.
 — — weinsäure 1165.
 — bromäthyläther 582.
 — — propen 429.
 — butadien 436, 437.
 — butinol 599, 615.
 — butinon 814, 829.
 — buttercarbonsäure 1171, 1179.
 — — säure 1087, 1088, 1089, 1103, 1414.
 — butylalkohol 581, 582, 584, 585, 590, 591, 593.
 — — amin 1346, 1352.
 — — anthracen 499.
 — butylen 428, 429, 430, 433.
 — — dicarbonsäure 1160, 1167.
 — butylmethyläther 582, 590.
 — butyronitril 1094, 1103.
 — — phenon 838, 849.
 — campholsäure 1113, 1124.
 — capronitril 1094, 1107.
 — campronylacetylen 814, 830.
 — carboxyglutaconsäure 1191, 1196.
 — — glutarsäure 1191, 1196.
 — carveol 606, 619.
 — chalkon 863, 875.
 — chlorphenylpropylalkohol 621.
 — — propen 429.
 — chrysofluorenol 638, 648.
 — cinnamoyläethylmalonsäure 1307, 1314.
 — crotonaldehyd 746.
 — — säure 1111, 1112, 1113, 1122.
 — cyclohexanol 605, 611.
 — — hexanoltricarbonsäureessig-
 säure 1328, 1343.
- Phenylcyclohexylcarbinol 605.
 — — pentan 431.
 — — — carbonsäure 1074, 1081, 1113, 1124.
 — — — diondicarbonsäure 1308, 1317.
 — — — trionoxalsäure 1310, 1320.
 — — propylketon 761.
 — decalin 502, 545.
 — diacetylerotonsäure 1300, 1304.
 — — methan 895, 899.
 — — propionsäure 1300, 1303.
 — diaethylacetaldehyd 745, 749.
 — dialin 502, 544.
 — dibenzoyläethan 923, 928.
 — — cyclopropan 923, 930.
 — — — propanol 1018, 1025.
 — dibenzyläethylenglykol 692, 700.
 — dicarboxyadipinsäure 1194, 1200.
 — dicyclohexyläethandiol 678, 699.
 — dihydroanthracen 499, 521.
 — — isolauronolsäure 1113, 1124.
 — — naphthyläethan 493, 520.
 — — phenanthrencarbonsäure 1089.
 — diindenon 868, 880.
 — dimethyldeceninol 599.
 — — phenylpropan 455, 469.
 — — — propionsäure 1117, 1132.
 — dinaphthofluoren 495, 503, 544, 548.
 — dioxyphenylbenzylcarbinol 714, 720.
 — diphenyläethanon 863, 873.
 — diphenylencarbinol 638, 645.
 — — cyclopropancarbonsäure 1138, 1141.
 — — essigsäure 1138, 1141.
 — diphenylin 1359, 1368.
 — diphenylketon 862, 873.
 — diphenylglykolsäure 1224, 1233.
 — dipropylacetaldehyd 745, 749.
 — — glykol 656, 668.
 — ditan 487, 516.
 — ditolylcarbinol 636, 644.
 — — essigsäure 1137, 1139.
 Phenylenbisdiphenylketon 923, 934.
 — — methylenmalonsäure 1194, 1200.
 — diacrylsäure 1160, 1169.
 — diessigsäure 1159, 1164.
 — dimalonsäure 1193, 1199.
 — diphenyldibenzofulven 500, 547.
 — diundecylsäure 1089.
 — essigsäurepropionsäure 1159, 1165.
 Phenylelessigsäure 1086, 1087, 1088, 1089, 1090, 1097, 1413.
 — fluoren 493, 520.
 — formylelessigsäure 1270, 1276.
 — geraniol 598, 617.
 — glutaconsäuren 1160, 1167.
 — glykol 655, 663.
 — glykolylmalonsäure 1326, 1339.
 — heptatrienal 746, 751.
 — hexadien 436, 437.
 — — hydroanthracen 511.
 — hexan 405, 421.
 — hexanon 497, 807.
 — hexenolsäure 1222, 1228.
 — hexylen 430, 434.

- Phenylhexylmethylaether 582, 594.
 — hydratropasäure 1117, 1131.
 — hydrindon 842, 855.
 — hydrindylketon 816.
 — hydroresorcin 896, 902.
 — — zimtsäure 1116, 1117, 1118, 1130,
 1131.
 — indandion 911, 917.
 — inden 501, 506.
 — indonylessigsäure 1288, 1289, 1295,
 1296.
 — isoamylalkohol 583, 593.
 — — — anthracen 499.
 — — — bernsteinsäure 1417.
 — — — buttersäure 1089, 1104.
 — — — butylmethylketon 796, 807.
 — — — butyronitril 1094, 1104.
 — — — phenon 839, 851.
 — — — butyrylacetaldehyd 894, 899.
 — — — caprophenon 837, 838, 852.
 — — — crotylcarbinol 598, 609.
 — — — hexylcarbinol 583, 595.
 — — — pren 436, 437.
 — — — propylanthracen 499.
 — — — malonsäure 1158, 1165.
 — — — valeriansäure 1089, 1094, 1105.
 — — — valerophenon 837, 851, 852.
 — — — valerylacetylen 814, 830.
 — malonsäure 1158, 1162.
 — menthan 431, 435.
 — methantricarbonsäure 1191, 1195.
 — methyläthinyllcarbinol 599, 615.
 — — butan 396, 417.
 — — butanon 497.
 — — butylenglykol 656, 668.
 — — heptanon 791, 810.
 — — heptenol 598, 611.
 — — inden 501, 543.
 — — octanon 791, 810.
 — — pentanon 497.
 — — styrylketon 839, 856.
 — — tetrahydrophthalsäure 1147.
 — — vinylessigsäure 1113, 1126.
 — naphthalin 484, 485, 509.
 — — dicarbonsäure 1173, 1184.
 — naphthoindon 819, 832.
 — naphthol 625, 634.
 — naphthylaethanol 1387.
 — — aethylen 514.
 — — aminoaethanol 1381, 1387.
 — — anilinomethan 1347.
 — — anthracen 499.
 — — butadien 483.
 — — carbinol 625, 634.
 — — diphenylcarbinol 639, 651.
 — — glykolsäure 1223, 1232.
 — — hydracrylsäure 1233.
 — — keton 842, 843, 859.
 — — phenylaethinyllcarbinol 639.
 — — pinakolin 870, 885.
 — — nonanon 791, 811.
 — — octadecan 395, 428.
 — — octalon 816.
 — — octan 395, 424.
 — — diol 656, 669.
 Phenylloctanon 497, 791, 810.
 — octylen 429, 436.
 — oenanthsäure 1094, 1108.
 — oxalelessigsäure 1307, 1312.
 — oxanthranol 991, 998.
 — oxybenzoylacetylen 996.
 — — — cyclopropandicarbonsäure
 1326, 1341.
 — — — vinylmalonsäure 1326, 1341.
 — — — brenztraubensäure 1322, 1329.
 — — — dibenzylaethanol 691, 700.
 — — — homocampholsäure 1220, 1226.
 — — — methylphenylaethylen 624, 631,
 632.
 — — — naphthylcarbinol 678, 691.
 — — — phenylaethan 622, 627.
 — — — aethylen 624, 631.
 — — — diphenylenmethan 638, 650.
 — — — hydracrylsäure 1237, 1243.
 — — — propionsäure 1221, 1229.
 — — — propiophenon 991, 998.
 — — — propylen 624, 631.
 — — — tolylaethan 622, 628.
 — pelargonsäure 1108.
 — pentadecaheptaenal 746, 753.
 — pentan 395, 396, 414, 417.
 — pentanol 591.
 — pentanon 791, 806.
 — pentatriacontanol 585, 597.
 — penten 430, 434.
 — phenacylisobernsteinsäure 1307, 1314.
 — phenanthren 407.
 — phenol 622, 625.
 — phenylcyclopentylidencyclopentanon
 844, 862.
 — pivalylaethylmalonsäure 1307, 1316.
 — propantetracarbonsäure 1194, 1199.
 — — trimalonsäure 1194, 1202.
 — propargylalkohol 599, 614.
 — propionaldehyd 746, 751.
 — — säure 1113, 1114, 1125.
 — propionsäure 1414.
 — propionylacetylen 814, 829.
 — — butin 814, 830.
 — — carbinol 973, 979.
 — — essigsäure 1274, 1278.
 — propiophenon 837, 839, 848, 849.
 — propylamin 1346, 1351.
 — — anthracen 499.
 — propylen 428, 432.
 — — dicarbonsäure 1160, 1167.
 — — propylmalonsäure 1158, 1165.
 — — pseudocumylaethan 451, 469.
 — — salicylsäure 1220, 1227, 1228.
 — — stearinsäure 1089, 1109.
 — — stilben 488, 519.
 — — styrylacetylcyclohexanon 912, 922.
 — — acetylen 483, 509.
 — — aethan 476, 480.
 — — benzoylcyclohexanolon 1018, 1025.
 — — — hexanon 923, 930.
 — — carbinol 1385.
 — — cyclohexanoloncarbonsäure 1323,
 1332.
 — — — hexen 512.

- Phenylstyrylcyclohexanon 843, 861.
 — — isobornsteinsäure 1173, 1182.
 — tartronsäure 1148, 1254.
 — tetrahydrobenzaldehyd 737.
 — — — benzoessäure 1076.
 — — — naphthoesäure 1119, 1135.
 — — — phthalsäure 1147.
 — tolubenzylketon 836, 848.
 — tolylacetophenon 862, 874.
 — — anthracen 500, 535.
 — — brenzweinsäure 1172, 1180.
 — — carbinol 621, 628.
 — — diphenylcarbinol 639, 649.
 — — essigsäure 1117, 1131.
 — — naphthylcarbinol 639, 648.
 — triacetylen 484.
 — — benzoylmethan 942, 946.
 — — carballylsäure 1191, 1196.
 — — decahexansäure 1120, 1126.
 — trisaminophenylaethan 1373, 1376.
 — tritan 489, 530.
 — tritylpropan 490, 532.
 — undecapentaenal 746, 753.
 — undecylsäure 1089.
 — valeriansäure 1089, 1094, 1105, 1414.
 — valerophenon 837, 851, 1415.
 — vinylessigsäure 1415.
 — zimtaldehyd 746, 752.
 — — alkohol 621, 630.
 — — säure 1119, 1120, 1133.
 Phloretin 1054, 1062.
 — säure 1209, 1215.
 Phloroglucin 715, 716.
 — aldehyd 1026, 1036.
 — carbonsäure 1246, 1252.
 — dicarbonsäure 1250, 1260.
 — dimethoxychalkon 1059.
 Phloron 136, 143, 887, 894.
 — diessigsäure 337, 345.
 Phosphormolybdänsäure, Kat. 969.
 — pentachlorid f. Ringschluß 910, 929.
 — pentoxyd, kolloides 397.
 — säure, Kat. 28.
 — trichlorid, Kat. 793.
 — wolframsäure, Kat. 969.
 Phthalaconcarbonsäure 1301, 1306.
 Phthalonsäure 1307, 1312.
 Phthalsäure 1090, 1155, 1161.
 — — anhydrid, Kat. 160, 167.
 Phthalylfluorenol 941, 945, 946.
 — glutarsäure 1309, 1317.
 — naphthol 1017, 1024.
 — peribenzanthron 941, 946.
 Picen 504, 528.
 — dicarbonsäure 1176, 1188.
 Pimelinketon 754, 758, 761.
 — säure 198, 204.
 Pinakolin 112, 121, 125.
 — alkohol 44, 61.
 — carbonsäure 307, 315.
 — umlagerung 120, 760, 841, 844, 868, 869, 1076.
 Pinakon 90, 91, 96.
 Pinenhydrat 557, 574.
 Pinonsäure 1264, 1269.
 Pinophansäure 1144, 1152.
 Piperylen 27, 28, 30, 33.
 Pivalinsäure 170, 173, 176.
 Pivaloin 158, 159, 166.
 Pivalon 115, 129.
 Platinchlorid, Kat. 498.
 — mohr, Kat. 28.
 Prehnilol 394, 402, 405, 416.
 — säure 1091, 1092, 1106.
 Propan 14, 15, 17.
 — pentacarbonsäure 259, 260.
 — tetracarbonsäure 245, 247, 248, 249, 250.
 — tricarbonsäure 224, 232.
 Propenylallylbenzol 429, 435.
 — benzaldehyd 746, 751.
 — brenzcatechin 658, 671.
 — buttersäure 179, 182.
 — butylcarbinol 73.
 — camphen 382, 391.
 — cyclohexylcarbinol 557, 572.
 — glykolsäure 284, 285.
 — hydracrylsäure 284, 285.
 — hydrochinon 658, 670.
 — isopropylcarbinol 73, 77.
 — naphthalin 461, 502.
 — naphthol 623, 626.
 — naphthylcarbinol 623, 628.
 — oxyhydrochinon 715, 717.
 — phenol 603, 604, 607.
 — phenylketon 813, 820.
 — propylcarbinol 73, 77.
 Propiolsäure 184, 185.
 Propionaldehyd 109, 110.
 — aldol 157, 164.
 — säure 170, 171, 172, 173, 174, 175.
 Propionylacetessigsäure 326, 329.
 — aceton 146, 150.
 — acetophenon 895, 899.
 — ameissensäure 302, 303.
 — aminopropiophenon 1398, 1402.
 — benzoessäure 1274, 1277.
 — bernsteinsäure 334, 341.
 — brenzcatechin 1003, 1009.
 — — traubensäure 325, 328.
 — capronsäure 309, 318.
 — cinnamoylmethan 895, 903.
 — cymol 795, 810.
 — diazoessigester 325, 328.
 — dibenzoylmethan 941, 944.
 — essigsäure 306, 307, 312.
 — glyoxylsäure 328.
 — hydrochinon 1003, 1009.
 — isobuttersäure 304, 307, 315.
 — kresol 967, 971, 977, 979, 980.
 — malonsäure 332, 333, 339.
 — naphthol 968, 969, 986.
 — oenanthensäure 308, 309, 319.
 — peroxyd 7.
 — phenol 969, 970, 976.
 — propionaldehyd 148, 150.
 — — säure 304, 306, 313, 314.
 — pyrogallol 1027, 1037.
 — resorcin 1003, 1009.

- Propiophenol 967.
 — phenon 789, 790, 791, 792, 794, 796, 797, 799, 1402.
 — — carbonsäure 1273, 1277.
 Propylacetessigsäure 304, 315.
 — acetophenon 794, 806.
 — acetylaceton 147, 152.
 — — carboxyglutarsäure 351, 356.
 — — dioxybenzol 1002, 1008.
 — acetylen 36, 37.
 — alkohol 39, 40, 55.
 — allylketon 137, 141.
 — — malonsäure 215, 220.
 — — tolylcarbinol 598, 613.
 — amylcarbinol 44, 66.
 — anilin 1345, 1347, 1351.
 — anthracen 499.
 — anthron 841, 855.
 — benzanthron 866, 881.
 — benzoessäure 1088, 1095, 1104.
 — benzol 394, 396, 397, 401, 404, 405, 410.
 — benzophenon 834, 851.
 — benzoylbenzoessäure 1286, 1294.
 — — dioxybenzol 1002, 1008.
 — benzylanilin 1347.
 — — keton 789, 791, 804.
 — borneol 558, 577.
 — butylcarbinol 44.
 — butyrylcyclopentan 757, 773.
 — — dioxybenzol 1008.
 — campher 760, 784, 786.
 — caproyldioxybenzol 1008.
 — carboxyadipinsäure 225, 238.
 — — glutarsäure 226, 236.
 — carveol 559, 579.
 — chalkon 840, 856.
 — citronellal 73.
 — cyanessigsäure 191, 203.
 — cycloheptanol 553, 566.
 — — hexan 380, 385.
 — — hexanol 553, 564, 1383.
 — — pentylcarbinol 555, 569.
 — propylketon 758, 764.
 — diacetyldioxybenzol 1028, 1039.
 — diaethylglykol 90, 97.
 — diisoamylphenylmethan 402, 426.
 — diphenylcarbinol 621, 629.
 — ditan 448, 467.
 Propylen 25, 28, 29, 30.
 — acetessigsäure 1265, 1266.
 — cyclopentanon 887, 890.
 — pentacarbonsäure 260, 261.
 Propylheneikosanol 53, 71.
 — heptadienol 73, 81.
 — heptanol 51, 53, 54, 68.
 — heptenol 74, 80.
 — hydracrylsäure 271, 278.
 — hydrobenzoin 673, 683.
 Propylidenbisacetessigsäure 348, 350.
 — — oxalessäure 353, 359.
 — campher 775, 788.
 — dimalonsäure 253.
 — essigsäure 179, 181.
 — malonsäure 215, 218.
 Propylidenpropiophenon 812, 824.
 Propylisoamylcarbinol 44, 66.
 — — — keton 113, 114, 128.
 — — butylcarbinol 44, 64.
 — — — keton 112, 113, 127.
 — — — malonsäure 189, 210.
 — — — phenylacetoneitril 1094, 1108;
 — — propylbenzol 395, 396, 397, 402, 422.
 — — — carbinol 44, 62.
 — — — cyanessigsäure 191, 209.
 — — — phenylcarbinol 585, 596.
 — malonsäure 189, 190, 208.
 — mesitylen 395, 423.
 — methylhexandiol 91.
 — — octandiol 91.
 — — octanol 53.
 — naphthylketon 819, 831.
 — nopinol 574.
 — octanol 69.
 Propylonocyclohexanon 887, 890.
 Propylpentadecylketon 113, 132.
 — pentandiol 89, 97.
 — phenaethylketon 790, 807.
 — phenol 588, 601, 602.
 — propiolsäure 184, 185, 186.
 — propionylodioxybenzol 1008.
 — styrylketon 813, 824.
 — tartronsäure 288, 291.
 — thujon 785.
 — toluol 394, 406, 413, 414.
 — tritan 487, 518.
 — valeryldioxybenzol 1008.
 — vinylcarbinol 72.
 — zimtsäure 1113, 1123.
 Protocatechualdehyd 1000, 1001, 1006.
 — — säure 1235, 1239.
 PSCHORR 1119, 1176, 1223, 1237.
 Pseudocumidin 1345, 1351.
 — cumol 392, 394, 401, 404, 412.
 — iron 777, 788.
 — jonon 136, 143.
 — phenylessigsäure 1090, 1099.
 Pulegensäure 1075, 1082.
 PUMMERER, BINAPFL 1349.
 Purpurin 1055, 1056, 1063.
 Pyranthron 925, 935.
 Pyrenketon 841, 854.
 Pyrenoylbenzoessäure 1290, 1298.
 — propionsäure 1290, 1298.
 Pyrocinchonsäureanhydrid 216, 218.
 — gallolaldehyd 1025, 1026, 1035.
 — — carbonsäure 1246, 1252.
 — — dicarbonsäure 1250, 1261.
 — mellitsäure 1193, 1199.
 Quinquiphenyl 495, 549.
 REFORMATSKI 270, 272, 284, 1113, 1120, 1204, 1208, 1219, 1222, 1237, 1247.
 REIMER, TIEMANN 960, 1000, 1017, 1025, 1026, 1207, 1235, 1237, 1247, 1322, 1325, 1326.
 Resacetophenon 1002, 1007.
 Resaurin 1058, 1069.

- Resodiacetophenon 1027, 1038.
 Resorcindialdehyd 1026, 1038.
 — dicarbonsäure 1249, 1257.
 Resorcylhydrochinon 722, 726.
 — säure 1235, 1238.
 Retenglykolsäure 1222, 1231.
 — keton 841, 857.
 Retropinakolinumlagerung 490, 491.
 Rhamnoheptonsäure 296, 300.
 — hexonsäure 295, 298.
 — octonsäure 300.
 Rhizoninaldehyd 1009.
 Rhodeohexonsäure 295, 298.
 Rhodizonsäure 1060, 1072.
 Ribohexosaminsäure 370, 374.
 ROBINSON 191.
 Rosanilin 1382, 1387.
 Rosolsäure 1018.
 Rubicen 503, 550.
 Rubidiumaethylat 337.
 Rufigallol 1059, 1071.
 — opin 1057, 1058, 1068.
 RUZICKA 754.

 Sabinenhydrat 557, 574.
 SACHS, EHRLICH 9.
 Salicylacetone 1005, 1011.
 — essigsäure 1322, 1329.
 — malonsäure 1326, 1339.
 Salicylalacetone 972, 983.
 — acetylacetone 1005, 1012.
 Salicylaldehyd 961, 962, 974.
 Salicylaloxalalessigsäure 1326, 1340.
 Salicylphenol 1013, 1019.
 — säure 1206, 1207, 1209, 1212.
 Saligenin 657, 662.
 SANDMEYER 1093.
 Sarkosin 367, 370.
 SCHIFFSche Basen 1347, 1378.
 SCHLUBACH 55, 636.
 SCHMIDT 1206, 1219.
 SCHOLL 744, 864, 911, 1094, 1208.
 Sebacinsäure 199, 210.
 Semipinakolinumlagerung 863.
 SENHOFER, BRUNNER 1234, 1246.
 Serin 369, 374.
 Sexiphenyl 495, 549.
 Silberbromid 445, 454, 462.
 — methionat 447.
 — sulfat 447, 1345.
 Silicomolybdänsäure, Kat. 969.
 — wolframsäure, Kat. 969.
 Sonnenlicht 3, 4, 16, 17, 86, 87, 89, 91,
 94, 99, 144, 145, 148, 149, 151, 159,
 161, 163, 168, 172, 174, 176, 177, 192,
 204, 269, 270, 309, 315, 319, 367, 371,
 400, 494, 503, 521, 529, 532, 637, 640,
 642, 673, 674, 680, 683, 687, 692, 693,
 695, 699, 705, 706, 707, 722, 737, 794,
 813, 815, 833, 834, 838, 840, 842, 843,
 868, 923, 925, 931, 932, 940, 943, 949,
 1004, 1034, 1053, 1058, 1113, 1120,
 1134, 1170, 1173, 1176, 1187, 1198,
 1201, 1221, 1223, 1250, 1260, 1397,
 1419, 1422. S. a. Licht.

 Sorbinaldehyd 135.
 — säure 183, 186.
 — — methylketone 136, 142.
 Sorbose 162, 168.
 Sorbylphenol 603, 617.
 Spiroheptandicarbonsäure 1144, 1154.
 — — tetracarbonsäure 1193, 1199.
 Stearoylnaphthalin 819, 832.
 Stilben 472, 473, 474, 476.
 — carbonsäure 1120, 1133, 1416.
 — dicarbonsäure 1172, 1173, 1180, 1181.
 Stille el. Entladungen 22, 29, 30, 155,
 162, 172, 175, 444, 456.
 Stearon 115, 116, 118, 133.
 Stearoylacetone 146.
 STRECKER 366.
 Strontiumoxyd, Kond. 162.
 Styrol 430, 431.
 — carbonsäure 1113, 1121.
 Styrylacetone 813, 830.
 — acrolein 746, 751.
 — acrylcrotonsäure 1120, 1136.
 — aethylmalonsäure 1160, 1168.
 — crotonsäure 1120, 1136.
 — cyclopropancarbonsäure 1113, 1126.
 — essigsäure 1111, 1112, 1121.
 — fulven 479, 500.
 — malonsäure 1159, 1166.
 Suberol 552, 560.
 — carbonsäure 1205, 1210.
 — essigsäure 1204, 1211.
 Suberon 754, 756, 758, 762.
 — pinakon 654, 661.
 — säure 1074, 1075, 1079.
 Succindialdehyd 144, 149.
 Succinoylacenaphthen 898, 906.
 Succinyldimalonsäure 353, 358.
 Succinylobernsteinsäure 1308, 1315.
 Superoxyde 7.

 Talonsäure 295, 298.
 Tanacetophenone 778.
 Tantalchlorid, Kat. 403.
 Tartronaldehydsäure 360, 361.
 — säure 288, 290.
 Tellurdioxyd 392, 407.
 Teraconsäure 216, 219.
 Terephthalaldehydsäure 1270, 1275.
 Terephthalophenone 922, 928.
 Terephthalsäure 1090, 1152, 1156, 1157,
 1162.
 Terephthalylbisacetessigsäure 1310, 1320.
 Terpinen 382, 389.
 Tetraacetylaethan 149, 155.
 — acetylendicarbonsäure 222, 224.
 — aethylacetondicarbonsäure 336, 345.
 — — aminooxytritan 1381, 1386.
 — — benzol 402, 403, 425.
 — — bernsteinsäure 192, 193, 212.
 — — cyclobutandion 886, 892.
 — — diphenochinone 949, 953.
 — — phenol 597, 601.
 — — phloroglucine 1000, 1006.
 — — silikat 404.
 — allylenyläthylenglykol 91, 104.

- Tetraaminodimethylditan 1373, 1377.
 — — diphenyl 1373, 1377.
 — — ditan 1373, 1377.
 — — tritan 1373, 1377.
 — benzoylaethan 948, 952.
 — — propan 948, 952.
 — benzylacetoin 991, 999.
 — — cyclobutandion 923, 932.
 — — methan 490, 532.
 — — tetramethylenglykol 695, 708.
 — bromanthrachinon 916.
 — — benzpinakon 695, 706.
 — — butan 16, 18.
 — — butanal 110.
 — — dibiphenylenbutadien 494, 544.
 — — xylol 404, 407.
 — carboxyglutarsäure 262, 263.
 — chloraethylen 30.
 — — anthrachinon 916.
 — — benzanthrachinon 910.
 — — benzophenon 833.
 — — butan 16, 18.
 — — chinizarin 1032, 1045.
 — — diaethylaminooxybenzoylbenzoesäure 1421, 1424.
 — — dibenzyl 452, 454, 462.
 — — dibiphenylenaethen 494, 536.
 — — dinaphthanthradichinon 949, 952.
 — — dioxybenzoylbenzoesäure 1325, 1335.
 — — diphenyl 444, 445, 457.
 — — hydrindon 815, 816, 820.
 — — kohlenstoff, Kat. 171.
 — — oxymethylbenzoylbenzoesäure 1323.
 — cyclohexyldiphenylaethan 496, 544.
 — decan 5, 14, 29.
 — — dicarbonsäure 199, 213.
 — — diol 87, 101.
 — — tetracarbonsäure 246, 256.
 — decylacetylen 35, 36, 38.
 — — benzoylacetylen 814, 831.
 — — bernsteinsäure 194, 213.
 — — dioxyphenylketon 1003, 1010.
 — — malonsäure 189, 213.
 — — propiolsäure 184, 187.
 — fluortetramethyldiphenyl 445, 469.
 — hydroanthrachinon 911, 920.
 — — benzoessäure 1074, 1081.
 — — benzophenon 814, 825.
 — — benzoylbenzoesäure 910, 1287.
 — — chinizarin 1034, 1045.
 — — geranylacetessigsäure 305, 322.
 — — methylnaphthalincarbonsäure 1075, 1085.
 — — — naphthoesäure 1114.
 — — naphthaldehyd 745.
 — — naphthalincarbonsäure 1077, 1081.
 — — naphthoanthrachinon 911, 922.
 — — naphthoesäure 1113, 1123.
 — — naphthoylbenzoesäure 1286, 1296.
 — — naphthylphenol 624, 632.
 — — phenylnaphthalin 502, 544.
 — — phthalsäure 1146.
 — isobutylbromessigsäure 304, 323.
 Tetraisobutylbromdihydroanthracen 497.
 — — propylbenzol 405, 427.
 — joddiphenochinon 898, 905.
 — ketohydrindacendicarbonsäure 1311, 1320.
 Tetrakisaminophenylaethylen 1373, 1377.
 — — — xylol 1373, 1377.
 — — diphenylaethan 496, 541.
 — — diphenylylaethylen 496, 541.
 — — dioxyphenylaethan 725, 735.
 — — oxymethylphenylaethylen 722, 731.
 — — phenylaethylen 722, 723, 780.
 — — — butin 723, 731.
 Tetrakosan 5, 24.
 — dicarbonsäure 199, 214.
 Tetralin, alkylieren 401.
 — aldehyd 743, 751.
 — — bisdiketohydrindendispiran 948, 953.
 Tetralolessigsäure 1214.
 Tetramethoxyanthron 1029.
 — methylacetessigsäure 304, 317.
 — — acetondicarbonsäure 336, 343.
 — — acetophenon 795, 809.
 — — acetylcyclopentan 758, 759, 771.
 N- — — trimethylendiamin 365, 366.
 — — aethylen 29, 31.
 — — aethylhexanol 51.
 — — anthracen 498, 509.
 — — anthrachinon 911, 919.
 — — aurintricarbonsäure 1328, 1343.
 — — benzoin 994.
 — — benzophenon 833, 835, 852.
 — — benzoylacetylcyclopentan 896, 903.
 — — benzpinakon 695, 708.
 — — benzylbenzol 449, 469.
 — — bernsteinsäure 192, 193, 208.
 — — butan 7, 14, 21.
 — — butyladipinsäure 197, 213.
 — — carboxyglutarsäure 229, 239.
 — — cyclobutandion 886, 890.
 — — — heptadienol 558, 579.
 — — — — trien 381.
 — — — hexadienol 558, 578.
 — — — — dientetracarbonsäure 1193, 1199.
 — — — hexanol 554, 568.
 — — — hexanon 757, 770.
 — — — hexanon 774, 783.
 — — — hexencarbonsäuren 1075, 1083.
 — — — pentadion 886, 887, 891.
 — — — pentanbenzylcarbinol 604, 611.
 — — — — methylcarbinol 555, 568.
 — — — pentanol 553, 566.
 — — — pentanon 757, 758, 769.
 — — — pentanoxypropionsäure 1205, 1212.
 — — — pentypropylcarbinol 555, 570.
 — — — decadienindiol 93, 104.
 — — — decandiol 91, 101.
 — — — diaethylcyclobutandiol 653, 661.
 — — — diallyl 27, 32.
 — — — diaminobenzalmalonsäure 1411, 1417.
 — — — benzil 1398, 1405.
 — — — benzophenon 1397, 1398, 1404.

- Tetramethyloxybenzoylditan 1398, 1404.
 — — — bisoxyphenylaethan 1390, 1392.
 — — — dioxytetraphenylaethan 1390,
 1394.
 — — — tritan 1390, 1393.
 — — — diphenylbisbenzoylphenylaethy-
 lenglykol 1390, 1394.
 — — — cyclohexan 1357.
 — — — isobornsteinsäure 1412,
 1418.
 — — — malonsäure 1411, 1417.
 — — — oxynaphthylmethan 1381,
 1388.
 — — — isobuttersäure 369, 372.
 — — — naphthylphenylketon 1397.
 — — — oxodiphenylacenaphthen 1398,
 1405.
 — — — oxymethyltritan 1381, 1387.
 — — — triphenyldihydroanthracen
 1383, 1389.
 — — — tritan 1381, 1386.
 — — — — carbonsäure 1419, 1422.
 — — — tetraoxytritan 1391, 1395.
 — — — trioxytritan 1391, 1395.
 — — — phenylcarbinol 1381, 1386.
 — — — — essigsäure 1411, 1416.
 — — — tritancarbonsäure 1411, 1416.
 — — — dianthrachinonyl 949, 954.
 — — — dibenzyl 452, 453, 454, 470.
 — — — dihydroanthracen 782.
 — — — — bixinol 93, 104.
 — — — diisopropylactindiol 93, 104.
 — — — dimethylencyclobutan 382, 390.
 — — — diphenyl 444, 445, 468, 469.
 — — — — essigsäure 1416.
 — — — dodecandiol 91, 102.
 — — — fulgensäure 221, 223.
 — — — heptanol 51.
 — — — heptanon 115, 130.
 — — — hexandiol 91, 100.
 — — — hexanol 51.
 — — — hydracrylsäure 272, 273, 280.
 — — — korksäure 212.
 — — — margarinsäure 170, 178.
 — — — methan 6, 14, 19.
 — — — octacarbonsäure 262, 264.
 N- — — methylacetyltrimethylendiamin
 365, 366.
 — — — octandiol 91, 101.
 — — — methylolcyclopentanon 958, 959.
 — — — methylorcin 887, 893.
 — — — oxycinnamoylcyclopentan 972, 985.
 — — — pentandiol 91, 92, 99.
 — — — phenol 601.
 — — — phenylacetessigsäure 1273, 1280.
 — — — — aceton 792, 810.
 — — — phloroglucin 940, 942, 1000, 1005.
 — — — — aldehyd 948, 950.
 — — — pinakon 707.
 — — — propionylcyclopentan 759, 773.
 — — — propiophenon 795, 811.
 — — — stilben 473, 484.
 — — — tetrahydrodianthracyl 500, 543.
 — — — tricarballylsäure 230, 239.
 — — — tritan 487, 518.
 Tetramethyloxylylenglykol 656, 667.
 — — — naphthylaethan 493, 541.
 — — — aethylen 493, 541.
 — — — nitrobenzerythrendicarbonsäure 1175,
 1186.
 — — — diphenyl 445, 458.
 — — — — aceton 839, 848.
 — — — ditolylessigsäure 1117, 1132.
 — — — stilben 475, 478.
 — — — oxoadipinsäure 357.
 — — — korksäure 352, 357.
 — — — naphthalinopyren 949, 956.
 — — — sebacinsäure 352, 357.
 — — — oxyacetophenon 1053, 1060.
 — — — aethylbenzol 721, 726.
 — — — anthron 1056, 1063.
 — — — benzaldehyd 1053, 1061.
 — — — — hydrol 723, 724, 731.
 — — — benzil 1057, 1066, 1067.
 — — — benzoessäure 1248, 1257.
 — — — benzoin 1056, 1066.
 — — — benzophenon 1053, 1054, 1061,
 1062, 1065.
 — — — benzoylacetophenon 1057, 1067.
 — — — — benzoessäure 1327, 1341.
 — — — bisdioxyphenyldinaphthon 1060,
 1073.
 — — — — oxymethylanthrachinon 1059,
 1071.
 — — — — phenylacenaphthen 725,
 734.
 — — — butylbenzol 721, 726.
 — — — chalkon 1054, 1055, 1062, 1063.
 — — — chinon 1057, 1065.
 — — — diacetyldiphenyl 1057, 1068.
 — — — — ditan 1057, 1068.
 — — — diaethyldiphenyl 722, 728.
 — — — dianthrachinonyl 1060, 1072.
 — — — — methan 1060.
 — — — dianthron 1058, 1072.
 — — — dibenzoylmethan 1057, 1067, 1068.
 — — — dihydroanthracen 723, 728.
 — — — dibenzyl 721, 727.
 — — — dimethylanthrachinon 1057, 1069,
 1408.
 — — — — dianthrachinonyl 1060.
 — — — — diphenylelessigsäure 1248, 1259.
 — — — — dinaphthyl 723, 729.
 — — — — methan 723, 729.
 — — — — diphenochinon 1057, 1065.
 — — — — diphenyl 722, 726, 1395.
 — — — — acenaphthen 723, 730.
 — — — — dialdehyd 1058, 1067.
 — — — — dipropenyl 722, 728.
 — — — — ditan 721, 727.
 — — — — helianthron 1058, 1073.
 — — — — methylbenzophenon 1054, 1062.
 — — — — naphthobianthron 1058, 1073.
 — — — — propiophenon 1053, 1060.
 — — — — propylbenzol 721, 726.
 — — — — tetracumylbutan 721, 730.
 — — — — tetrakisoxypheylbutan 725, 735.
 — — — tetramethylbisspirohydrinden 723,
 731.
 — — — — phenylbutan 721, 730.

- Tetraoxyteträphenylmethan 730.
 — — tritan 721, 724, 729, 732, 1395.
 — phenyl 488, 528.
 — aceton 870, 885.
 — — adipinsäure 1175, 1187.
 — — aethan 489, 490, 530.
 — — aethylalkohol 639, 649.
 — — aethylen 489, 491, 533.
 — — allen 491, 535.
 — — allylalkohol 640, 650.
 — — bernsteinsäure 1175, 1186.
 — — butadien 491, 536.
 — — butan 490, 531, 532.
 — — butanol 640.
 — — butenon 870, 885.
 — — butin 491.
 — — butylen 491, 534.
 — — chinodimethan 503, 538.
 — — cyclobutan 490, 547.
 — — — pentadienon 923.
 — — — pentandiol 697, 710.
 — — — pentenolon 923.
 — — dihydroanthracen 500, 543.
 — — dinaphthyläthan 502, 527.
 — — heptacyclen 503, 541.
 — — hexan 490, 532.
 — — hexindioldion 1035, 1050.
 — — methan 489, 530.
 — — — carbonsäure 1137, 1142.
 — — methylallylalkohol 640, 650.
 — — octandiol 695, 708.
 — — oxocyclopentenon 991, 1000.
 — — pinakon 694.
 — — propan 490.
 — — propanol 640.
 — — propen 491, 534.
 — — propin 491.
 — — propylalkohol 639, 649.
 — — propylenalkohol 640, 649, 650.
 — — tetramethylenglykol 695, 707.
 — — trimethylenglykol 695, 707.
 — — xylylenglykol 697, 698, 712.
 — phthenketon 863, 864, 867, 877.
 — propyläthan 5, 29.
 — — bernsteinsäure 193, 213.
 — tolyläthylen 491, 534.
 — triakontadien 34.
 — triakontan 5, 15, 24.
 — — dion 756.
 Tetrolaldehyd 134, 140.
 — säure 184, 185.
 Thallium 948.
 — chlorid, Kat. 909.
 Thionylchlorid, Kat. 793.
 Thoriumchlorid, Kat. 403.
 Thujaketonsäure 310, 324, 1264, 1269.
 Thymol 589, 601.
 — benzein 991, 999.
 — dialdehyd 1004, 1012.
 Thymotinaldehyd 961, 962, 964, 981.
 — alkohol 657, 666.
 — säure 1207, 1208, 1217.
 Thymyläthylketon 967.
 — benzylketon 967.
 — heptylketon 967.
 Thymylisobutylketon 967.
 — methylketon 967, 969, 971, 982.
 — phenaethylketon 968.
 — phenylketon 987, 994.
 — propylketon 967.
 — styrylketon 967.
 Tierkohle, Kond. 725, 734.
 Tiglinaldehyd 133, 139.
 — säure 179, 181.
 — — aethylketon 138, 141.
 Titan 270, 447.
 — chlorid, Kat. 403, 743, 747, 748.
 — dioxyd 408.
 — tetrachlorid, Kat. 403.
 Tolan 482, 505.
 Tolidin 1359, 1364, 1365.
 Tolil 906, 914.
 — säure 1221, 1222, 1230.
 TOLLENS 108.
 TOLLENS, FITTIG 393.
 Tolubenzylalkohol 581, 587.
 Toluidin 1345, 1350.
 Toluidinoxybenzylalkohol 1390, 1391.
 — — diphenylbutylencarbonsäure 1419, 1422.
 Toluin 988, 993.
 Tolunitril 1092, 1093, 1094, 1095, 1098.
 Toluol 394, 396, 401, 404, 408.
 — sulfaminodibenzylpropanol 1380.
 — — — diphenyläthanol 1380.
 — — — trioxybenzophenon 1400, 1408.
 Toluylacrylsäure 1274, 1280.
 — aldehyd 741, 742, 744, 747, 748, 1401.
 — ameisensäure 1271, 1277.
 — benzhydrol 991, 998.
 — benzoensäure 1286, 1291.
 — carbinol 973, 977.
 — essigsäure 1272, 1277.
 — methylpropionsäure 1272, 1278.
 — naphthoesäure 1286.
 — propionsäure 1273, 1279.
 — säure 1087, 1088, 1089, 1090, 1091, 1096, 1098, 1099, 1414.
 Tolylacetalddehyd 741, 748.
 — acetonitril 1094, 1100.
 — aethylalkohol 581, 589, 590.
 — aethylenglykol 655, 665.
 — alkohol, s. Tolubenzylalkohol.
 — anthrachinonylketon 941, 945.
 — benzhydrol 620, 628.
 — benzofulven 500, 511.
 — benzylessigsäure 1118, 1131.
 — — keton 836, 848.
 — brenztraubensäure 1271, 1278.
 — butylalkohol 584, 594.
 — butylen 430, 434.
 — cyclohexan 431, 435.
 — — hexanol 605, 613.
 — dinaphthylcarbinol 639, 651.
 — diphenyläthylketon 862, 863, 874.
 — essigsäure 1088, 1100.
 — fluoren 494, 521.
 — hexanon 790, 809.
 — methyläther 582, 587.
 — milchsäure 1209, 1216.

- Tolylnaphthylketon 843, 859.
 — phenaethylketon 837, 850.
 — propylen 429, 433.
 — styrylketon 840, 856.
 — toluylpropionsäure 1287, 1293.
 — valeriansäure 1089, 1107.
 — zimtsäure 1119, 1134.
 Traubensäure 294, 297.
 Triacetessigsäure 325, 329.
 — acetonalkohol 160, 167.
 — — dialkohol 160, 167.
 — — diamin 364, 366.
 — acetylbenzol 940, 943.
 — — methan 149, 154.
 — — phloroglucin 1057, 1065.
 — aethylacetondicarbonssäure 336, 345.
 — — acetophenol 967, 985.
 — — benzamid 1092, 1108.
 — — benzol 393, 402, 403, 423.
 — — carbinol 48, 49, 50, 52, 53, 54, 55, 63.
 — — cyclohexadienolon 958, 960.
 — — desoxybenzoin 836, 852.
 — — diacetylbenzol 896, 901.
 — — methan 16, 20.
 — — methylxylol 403, 426.
 — — phenylmethan 402, 424.
 — — phloroglucin 715, 717.
 — — pinakolin 115, 130.
 — — tetrahydronaphthindandion 897.
 Triakontan 5, 15, 24.
 Triallenylcarbinol 83, 85.
 — allylcarbinol 73, 82.
 — — phenol 606, 619.
 — aminodimethyldiphenyl 1372, 1374.
 — — — ditan 1372, 1374.
 — — — tritan 1372, 1375.
 — — diphenyl 1372, 1373.
 — — ditan 1372, 1374.
 — — methylditan 1372, 1374.
 — — — tritan 1372, 1375.
 — — trimethyltriphenylcarbinol 1382, 1388.
 — — — phenylacetoneitril 1410, 1416.
 — — — — carbinol 1382, 1386.
 — — — tritan 1372, 1374.
 — amylcarbinol 53, 71.
 — anisylbenzol 715.
 — — glykol 724.
 — benzantracen 504, 545.
 — benzoylbenzol 942, 946.
 — — cyclopropan 941, 945.
 — — decacyclen 941, 947.
 — benzoylenbenzol 942, 946.
 — benzoylmethan 941, 945.
 — — propan 941, 945.
 — — pyren 941, 947.
 — benzylphenol 640, 649.
 — biphenyldiphenylaethan 496.
 — bromacetessigsäure 306, 312.
 — — benzol 392, 408.
 — — indon 816, 826.
 — — milchsäure 268, 275.
 — — phenylnaphtalin 485, 509.
 — — trimethylditan 450, 468.
 Tribromtritylchlorid 486, 515.
 — butylaethinyllessigsäure 184, 187.
 — — — alkohol 46, 70.
 — — — carbinol 53, 70.
 — carballylsäure 229, 232.
 — chloracetessigsäure 306, 312.
 — — acetophenon 792, 794, 796, 798, 799.
 — — aethylenmalonsäure 215, 218.
 — — aethylidenacetone 135, 140.
 — — anthrachinon 916.
 — — benzanthron 866.
 — — — benzol 912.
 — — — benzophenon 833.
 — — — bisdimethylphenylaethan 450, 470.
 — — — oxyphenylaethan 676, 681.
 — — brommethylhydrindon 815, 821.
 — — butanal 110.
 — — cyclopentanoldioncarbonsäure 1324, 1333.
 — — dimethylacetophenon 796, 803, 804.
 — — — dinaphthylaethan 493, 525.
 — — — dioxyaethylbenzol 658, 663.
 — — — diphenylpropylen 476, 480.
 — — — dipseudoocumylaethan 450, 471.
 — — — methylacetophenon 796, 801.
 — — — aethylcarbinol 43, 57.
 — — — dimethylaminophenylcarbinol 1381, 1383.
 — — — — phenylcarbinol 583, 592.
 — — — — tolylcarbinol 583, 589.
 — — — nitrooxybutan 47.
 — — — — hexan 47.
 — — — — pentan 47.
 — — — — propanol 46, 56.
 — — — oxyacetophenon 972, 975.
 — — — hydrindencarbonssäure 1220, 1225.
 — — — methoxyptentan 87, 94.
 — — — phenylbutin 599, 614.
 — — — — hexin 599, 615.
 — — — — propan 583, 588.
 — — — pentanol 42, 58.
 — — — phenylaethylalkohol 583, 584, 586.
 — — — propan 7, 17, 42, 56.
 — — — propylditan 450, 468.
 — — — — phenacylcarbinol 974, 982.
 — — — trimethylditan 450, 468.
 — — — — phenylbenzol 489, 529.
 — — — tritan 486, 515.
 — — — vinylphenylelessigsäure 1113, 1122.
 — — — — tolylketon 813, 822.
 — — — — xylylketon 813, 822.
 — cyclensäure 1077, 1084.
 — cyclodecan 381, 390.
 — — hexylbenzol 431.
 — — octan 381, 389.
 — decandicarbonssäure 199, 212.
 — — tetracarbonssäure 246, 256.
 — decoylacetone 146.
 — decylphenylketone 790, 811.
 — dioxyphenylpropan 725, 734.
 — diphenylbenzol 496, 540.
 — diphenylmethanbenzol 496, 541.

- Trifluoracetessigsäure 304, 312.
 — heptylcarbinol 53, 72.
 — isoamylcarbinol 54.
 — — butylcarbinol 70.
 — — propylbenzol 402, 406, 426.
 — — phenol 597, 600, 601.
 — mellitsäure 1190, 1194.
 — mesinsäure 1191, 1195.
 — methoxybutan 106.
 — methylacetaldehyd 109, 111.
 — — acetondicarbonensäure 336, 343.
 — — acetophenon 791, 793, 795, 797, 805, 806.
 — — acetylacetaldehyd 151.
 — — — benzoylstyrol 912, 919.
 — — — brenztraubensäure 325, 330.
 — — — cyclohexanol 958, 959.
 — — — hexenon 888, 893.
 — — — dihydroresorcin 940, 942.
 — — — acetylenylcyclohexenol 594.
 — — — adipinsäure 197, 209.
 — — — äpfelsäure 289, 292.
 — — — aethylbenzol 395, 420.
 — — — aethylen 28, 31.
 — — — aethylglutardialdehyd 145, 150.
 — — — heptanol 51.
 — — — hexanol 51.
 — — — methan 6, 15, 19, 20.
 — — — allylbenzol 428, 434.
 — — — anilin 1345, 1350, 1351, 1352.
 — — — anthracen 497, 499, 508.
 — — — anthrachinon 911, 919.
 — — — gallol 1055, 1065.
 — — — aurintricarbonensäure 1328, 1343.
 — — — benzalacetophenon 840, 857.
 — — — benzaldehyd 743, 744, 745, 749.
 — — — amid 1091, 1105.
 — — — benzoessäure 1087, 1088, 1089, 1105.
 — — — benzoin 989, 993.
 — — — benzonitril 1093, 1094, 1105.
 — — — — phenon 834, 835, 851.
 — — — benzoylbenzoessäure 1286, 1294.
 — — — — essigsäure 1272, 1279.
 — — — benzylalkohol 590.
 — — — butanol 50, 63.
 — — — butylmethan 7, 21.
 — — — butyrophenon 795, 810.
 — — — capronsäure 172, 177.
 — — — carbinol 48, 50, 53, 54.
 — — — carboxyadipinsäure 225, 230, 238, 239.
 — — — — bernsteinsäure 227, 235.
 — — — — glutaconsäure 242, 243.
 — — — — glutarsäure 226, 228, 237.
 — — — — pimelinsäure 225, 226, 240.
 — — — cyclobutandion 887, 893.
 — — — heptatriencarbonensäure 1090, 1103.
 — — — — hexadienaldehyd 737.
 — — — — hexanol 553, 565.
 — — — — hexanon 755, 768.
 — — — — hexenol 556, 571.
 — — — — hexendion 887, 893.
 — — — — hexenontricarbonensäure 1319.
 — — — — pentan 379, 385.
 Trimethylcarboxyacetylcarbonensäure 1264, 1270.
 — — — — carbonensäuremalonsäure 1189, 1190.
 — — — — pentanol 553, 563, 564.
 — — — — pentanon 755, 756, 766.
 — — — — pentenon 774, 779.
 — — — — propan 379, 384.
 — — — — desoxybenzoin 836, 852.
 — — — — diaethylhexanol 51.
 — — — — diphenylpropiofenon 862, 875.
 — — — — ditan 449, 450, 451, 468.
 — — — — methylen-tritantriketon 941, 947.
 — — — — methylformylcyclohexadien 736, 741.
 — — — — glutaconsäure 217, 220.
 — — — — glutarsäure 192, 196, 208.
 — — — — heptadienol 75, 81.
 — — — — heptan 15, 22.
 — — — — heptanol 51, 53, 68, 69.
 — — — — heptenolal 157, 166.
 — — — — heptenon 137, 142.
 — — — — hexan 15, 22.
 — — — — diol 87, 99.
 — — — — hexanol 51, 68.
 — — — — hexanon 115, 129.
 — — — — hexantriol 105, 107, 108.
 — — — — hexencarbonensäure 180, 182.
 — — — — hexenol 74, 79.
 — — — — hexinol 83, 84.
 — — — — hydracrylsäure 271, 278, 279.
 — — — — indandion 897.
 — — — — isoamylmethan 21.
 — — — — butyrophenon 795, 810.
 — — — — propenylcyclohexen 382, 391.
 — — — — methoethylcyclopentanol 653, 660.
 — — — — butyldodecandiol 92, 102.
 — — — — propylcyclopentanol 653, 661.
 — — — — milchsäure 267, 268, 269, 278, 279.
 — — — — nonalol 53, 70.
 — — — — octandiol 92, 100.
 — — — — pentandiol 87, 98.
 — — — — — triol 105, 107.
 — — — — phenylallen 436, 437.
 — — — — — butylen 429, 435.
 — — — — propiofenon 795, 808.
 — — — — propylheptanol 51.
 — — — — — methan 6, 20.
 — — — — salicylsäure 1207, 1216.
 — — — — stilben 473, 481.
 — — — — tetralon 817, 827.
 — — — — tricyclooctancarbonensäure 1077, 1085.
 — — — — — decatetraenon 136, 144.
 — — — — — phenylcarbinol 1387, 1388.
 — — — — — valeraldehyd 73, 110, 111.
 — — — — — zimtsäure 1111, 1124.
 — — — — naphthylbenzol 496, 540.
 — — — — — carbinol 639, 652, 653, 1389.
 — — — — nitrodioxyaethylbenzol 658, 663.
 — — — — — diphenyl 445, 458.
 — — — — — hydrozimtalkohol 582, 588.
 — — — — — stilben 475, 478.
 — — — — oenanthylalkohol 41, 71.
 — — — — oxohexantricarbonensäure 353, 358.

- Trioxyäthylacetophenon 1027, 1038.
 — — — benzol 714, 716.
 — — — anthrachinon 1055, 1056, 1064.
 — — — benzalacetone 1027, 1038.
 — — — benzophenon 1028, 1029, 1039, 1040, 1408.
 — — — benzoylacetone 1055, 1060.
 — — — benzoessäure 1326, 1340.
 — — — essigsäure 1326, 1338.
 — — — propionsäure 1326, 1338, 1339.
 — — — butyrophenon 1026, 1037.
 — — — chalkon 1029, 1030, 1041, 1042, 1043.
 — — — desoxybenzoin 1029, 1040.
 — — — dibenzoylmethan 1055, 1063.
 — — — dicarboxybenzoylessigsäure 1328, 1343.
 — — — dimethopropylbenzol 714, 717.
 — — — dimethyldiphenylbutan 713, 718.
 — — — diphenylelessigsäure 1246, 1256.
 — — — ditan 715, 718, 1395.
 — — — isobuttersäure 287.
 — — — butyraldehyd 161, 168.
 — — — butyrophenon 1026, 1038.
 — — — propenylbenzol 715, 717.
 — — — propylbenzol 714, 716.
 — — — mesitylenaldehyd 1026, 1037.
 — — — methylallylbenzol 714, 718.
 — — — anthrachinon 1055, 1056, 1064, 1065.
 — — — anthron 1029, 1041.
 — — — benzoylbenzoessäure 1327, 1339.
 — — — butyrophenon 1026, 1038.
 — — — dibenzoylmethan 1055, 1063.
 — — — diphenylhexan 713, 718.
 — — — methylen 714, 717. Depolymerisieren 61.
 — — — methylzimtsäure 1246, 1255.
 — — — phenyldibenzylcarbinol 721, 729.
 — — — glyoxylsäure 1326, 1338.
 — — — heptylen 715, 718.
 — — — oxystyrylketon 1042.
 — — — propiophenon 1029, 1040.
 — — — tartronsäure 1250, 1262.
 — — — propiophenon 1026, 1037.
 — — — propylbenzol 714, 716.
 — — — tetramethylbenzol 714, 717.
 — — — toluylaldehyd 1026, 1037.
 — — — tritan 1395.
 — — — carbonsäure 1246, 1256.
 — — — zimtsäure 1246, 1254.
 — — — phenylacetaldehyd 745, 752.
 — — — acrylsäure 1138, 1140.
 — — — aethan 487, 516.
 — — — aethinylcarbinol 637, 646.
 — — — aethylalkohol 637, 642.
 — — — aethylenglykol 691, 692, 699.
 — — — allylalkohol 637, 646.
 — — — aminophenylbutadien 1349, 1356.
 — — — dihydroanthracen 1348, 1356.
 — — — benzofulven 500, 537.
 — — — benzol 488, 529.
 — — — benzoylcyclohexendicarbonsäure 1307, 1315.
- Trioxybenzyläthylenglykol 695, 706.
 — — — butadien 488, 524.
 — — — butanon 863, 873.
 — — — buten 488.
 — — — buttersäure 1137, 1140.
 — — — carbinol 1086, 1386.
 — — — chlorpentadien 488.
 — — — — propen 488.
 — — — cyclobutanon 868, 876.
 — — — hexadien 503, 527.
 — — — hexanoloncarbonsäure 1323, 1332.
 — — — hexenon 868, 879.
 — — — pentandiol 694, 702.
 — — — propancarbonsäure 1138, 1141.
 — — — dimethylphenylmethan 489, 531.
 — — — diphenyläthylen 495, 538.
 — — — phenylen 503.
 — — — phenylelessigsäure 1137, 1138, 1416.
 — — — fulgensäure 1175, 1186.
 — — — hexanol 636, 644.
 — — — hydracrylsäure 1224, 1233.
 — — — inden 501, 535.
 — — — methan 486, 487, 514.
 — — — carbonsäure 1416.
 — — — methylbutanol 636, 644.
 — — — valeriansäure 1137, 1140.
 — — — xyloidin 1348, 1356.
 — — — oxyphenyläethan 640, 651.
 — — — — butadien 640, 651.
 — — — — dioxopentan 1025, 1043.
 — — — pentanol 636, 644.
 — — — propan 488, 517, 518.
 — — — propanal 745, 752.
 — — — propen 487, 551.
 — — — propin 491.
 — — — propionsäure 1137, 1139.
 — — — propylalkohol 636, 637, 644.
 — — — propylenglykol 692, 701.
 — — — tolyläthylen 491, 534.
 — — — trimethylenglykol 692, 700.
 — — — vinylalkohol 637, 645.
 — — — phthaloylbenzol 950, 957.
 — — — propylamin, Kat. 988.
 — — — carbinol 53, 54, 69.
 — — — phenylmethan 402, 426.
- Trisaethylaminotrinaphthylcarbinol 1383, 1389.
 — — — aminonaphthylmethan 1372, 1376.
 — — — phenyläethan 1373, 1375.
 — — — diketohydrinden 950, 956.
 — — — dioxybenzoylenbenzol 1060, 1073.
 — — — phenyläethan 725, 734.
 — — — diphenylcarbinol 641, 653.
 — — — methan 496, 539.
 — — — oxyphenylpropan 720.
 — — — phenyläethylcarbinol 636, 643.
- Tritanol 635, 636, 637, 641, 643.
 Tritolybenzol 489, 531.
 — — — carbinol 636, 644.
 — — — methan 486, 518.
 — — — phenylpropin 491.
- Tritylbrenzcatechin 696, 705.
 — — — malonsäure 1175, 1185.
 — — — phenol 640, 648.

- Tritylresorcin 696, 705.
 — tritan 496, 538.
 Tropasäure 1208, 1216.
 Truxen 501, 536.
 Truxillsäure 1173, 1182.
 Truxinsäure 1173, 1182.
 Truxon 912, 922.
 Tyrosol 657, 663.
- ULLMANN 270, 444, 492, 523, 678, 722,
 726, 746, 931, 952, 953, 954, 955, 956,
 957, 1041, 1058, 1070, 1072, 1175,
 1193, 1200, 1201, 1399.
 ULTÉE 269, 275, 276, 280, 284, 285, 295,
 367, 371.
 Ultraviolette Strahlen 9, 18, 105, 106,
 155, 157, 162, 169, 176, 216, 217, 693,
 695, 706, 988.
 Umbellsäure 1236, 1241.
 Undecadien 28, 34.
 Undecan 5, 14, 23.
 — dicarbonsäure 199, 212.
 — diol 86, 100.
 Undecanol 44, 69.
 Undecantetracarbonsäure 246, 256, 257.
 — tricarbonsäure 225, 241.
 Undecoylacetone 146.
 Undecylacetessigsäure 305, 322.
 — cyanessigsäure 191, 213.
 — dioxystyrylketon 1004, 1012.
 Undecylen 27, 32.
 Undecylenon 138, 143.
 Undecylenylmalonsäure 215, 220.
 Undecylmalonsäure 189, 213.
 — säure 173, 178.
 Uvitoninsäure 1156, 1157.
- Valeriansäure 170, 171, 172, 173, 175.
 Valeron 113, 116, 117, 118, 128.
 Valerophenon 789, 794, 796, 804.
 Valerylcylopropan 758, 767.
 — essigsäure 304, 306, 315.
 — naphthol 968.
 — phenol 971, 980.
 Valin 367, 372.
 Vanillin 1000, 1001, 1006.
 Vergiftetes Aluminiumchlorid 1089, 1285.
 Vinylacrylsäure 183, 186.
 — aethylcarbinol 72, 76.
 — essigsäure 179, 180, 181.
 — glykolsäure 284, 285.
 — naphthol 623, 625.
 — phenylessigsäure 1113, 1122.
 — keton 813, 820.
 — tolylketon 813, 821.
 — zimtsäure 1111, 1126.
- Violanthron 926, 936.
 — dicarbonsäure 1309, 1318.
- Wanderung von Benzoyl 998 — Alkyl-
 gruppen 965, 966, 968, 1091.
 Wasser, Kat. 5, 19, 21, 25, 34, 173, 838,
 867, 941, 962, 1089, 1409 — Gas 16.
 WILLIAMSON 172.
 WISLICENUS 302, 333, 351, 355, 356, 358,
 1271, 1309.
 Wismuttrimethyl 5.
 WOLFF 1350.
 WOLFFENSTEIN, MORITZ 453.
 Wolframoxyd, blaues 675.
 WURTZ 3, 13, 25, 379, 393, 444, 448, 454,
 473, 484, 486, 492, 1089, 1347.
- Xanthochelidonsäure 352, 356.
 — purpurin 1031, 1033, 1044.
 Xenylfluoren 494, 532.
 Xylenol 587, 599.
 Xylidin 1345, 1350.
 Xylochinol 958, 959.
 Xylol 393, 394, 396, 401, 404, 409, 410.
 Xylosecarbonsäure 295, 298.
 Xyloylanthrachinon 941, 945.
 Xylylaldehyd 743.
 — chlorid 405, 410.
 Xylylendimalonsäure 1194, 1200.
 — fluoren 494, 524.
- ZEREWITINOFF 11.
 ZIEGLER 755, 756, 1263.
 Zimtaldehyd 746, 750, 1403.
 — säure 1111, 1112, 1113, 1114, 1121,
 1414.
 — — carbonsäure 1159, 1167.
- ZINCKE 270, 447, 485, 1117.
 ZININ 987.
 Zink, aktivieren 6, 42, 266, 271, 278, 285.
 — alkyle D. 5, 6, 38, 47, 48.
 — alkylhalogenide 6.
 — amalgam D. 266.
 — bromid, Kat. 1345.
 — chlorid, Depolymerisierungsmittel 39,
 61.
 — cyanid D. 963.
 — -Kupfer 39, 289, 308, D. 25, Kat. 112.
 — -Natrium 39, 42, 112, Kat. 6.
 — wolle 72.
 Zinn-Natrium 25.
 — tetrachlorid 405, 408, 410, 448, 449,
 451, 487, 517, 778, 813, 816, 868, 910,
 969, 970, 977, 990, 991, 1003, 1017,
 1029, 1223, 1224, 1248.
 Zirkontetrachlorid, Kat. 400, 403, 427.