

REPROBESTÄLLNING

Lokalsignum

Beställare

Urban Auiertfjärd
Allégatan 108
621 51 Visby

Datum

93-06-28

Telefonnr

Reprokonto

0498/ R484
/218312

Till Tekniska Högskolans Bibliotek
Låneexpeditionen
100 44 STOCKHOLM

Beställs reproduktion av följande:

Beilstein Handbuch der Organischen
Chemie, Ergänzungswerk II
Bd. 9, Sid. 409-29

04590

Här angiven litteratur
finns ej i KTHB
Anhålls att

Källa (om sökt arbete inte kan beläggas, markera med \circ framför anlitade källor)

övertar fotobeställningen

Remitteras ej Förstoringskopia A 4
 Elstatkopia Förstoringskopia A 5/A 3

Finns ej
 Finns ännu ej
 F n ej tillgängligt
 Utlånat
 Kan kopieras

Binds
 Reserveras för Er
 Kan beställas den

Långgivande biblioteks tjänsteanteckningar

crotonsäure (S. 408) über (G., H., *Am. Soc.* 49, 1827; 53, 3544).

6. **2-Phenyl-propen-(2)-carbonsäure-(1), β -Phenyl-vinylsäure, β -Phenyl- Δ^{β} -butensäure** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Entsteht in sehr geringer Menge neben β -Methyl-cis- und -trans-zimtsäure bei der Verseifung von β -Methyl-trans-zimtsäure-äthylester mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge (JOHNSON, KON, *Soc.* 1926, 2752). — Lagert sich beim Kochen mit überschüssiger 50%iger Kalilauge in β -Methyl-trans-zimtsäure um.

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Durch Einw. von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz der Säure (JOHNSON, KON, *Soc.* 1926, 2752). — K_{p16} : 138°. — Gibt bei der Ozonisierung Formaldehyd und Benzoylessigsäure-methylester.

7. **1-Phenyl-propen-(1)-carbonsäure-(2), α -Benzyliden-propionsäure, α -Methyl-zimtsäure** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$. Bei 74° bzw. 82° schmelzende Form, α -Methyl-trans-zimtsäure (H 615; E I 255). Zur Bildung durch Einw. von Benzaldehyd auf Propionsäureester in Gegenwart von Natrium und nachfolgende Verseifung (POSNER, *J. pr.* [2] 82, 435; STOERMER, VOHT, *A.* 409, 50, 358; E I 255) vgl. noch E. ERLENMEYER, H. ERLENMEYER, *Bio. Z.* 133, 61; beim Zersetzen des entstandenen Alkalisalzes mit Salzsäure bildete sich die 74°-Form (E., E.); das Auftreten der 82°-Form (St., V.) ist auf nachträgliches Umkrystallisieren aus verd. Alkohol zurückzuführen. — Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1198,6 kcal/Mol (ROTH, v. AUWERS in *Landolt-Börnst.* H, 1605). — Geschwindigkeit der Hydrierung im Gemisch mit Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: VAVON, HUSSON, *C. r.* 176, 991; ADKINS, DIWOXY, BRODERICK, *Am. Soc.* 51, 3419; vgl. a. V., *Rev. gén. Sci. pures appl.* 35, 514; *C.* 1924 II, 2328. Liefert beim Erhitzen mit bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 100° β -Brom- β -phenyl-isobuttersäure (SIMONSEN, *Soc.* 117, 569). Geschwindigkeit der Reaktion mit Brom und Chlorbrom in Tetrachlorkohlenstoff bei 0°: HANSON, JAMES, *Soc.* 1928, 1959. — Beide Modifikationen gehen im Organismus des Hundes nach subcutaner Injektion teilweise in Benzoesäure über (KAY, RAPER, *Biochem. J.* 18, 155).

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 616; E I 255). B. s. u. beim Nitril. — Geschwindigkeit der Hydrierung im Gemisch mit Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: VAVON, HUSSON, *C. r.* 176, 991. Gibt bei längerer Einw. von Diazomethan in Äther und nachfolgendem Erhitzen auf 200° (sterisch wahrscheinlich nicht einheitlichen) α,β -Dimethyl-zimtsäure-methylester (S. 404 Z. 11 v. u.) (v. AUWERS, CAUER, *A.* 470, 295, 309).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 616; E I 255). B. s. u. beim Nitril. — Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1526,8 kcal/Mol (ROTH in *Landolt-Börnst.* H, 1611). — Geschwindigkeit der Hydrierung im Gemisch mit Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: VAVON, HUSSON, *C. r.* 176, 991.

I-Menthylester $C_{20}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ (H 616; E I 255). Monoklin domatisch (LONGCHAMON, *Bl. Soc. franç. Min.* 48, 367; *C.* 1926 II, 555). F: 54°. D: 1,420.

Amid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ (H 616). B. Aus dem Chlorid und Ammoniumcarbonat (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 178).

Nitril $C_{10}H_9N = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CN$. B. Durch Erhitzen des Amids mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 178). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. K_{p14} : 120°. — Wird bei Siedetemperatur durch Methanol und Chlorwasserstoff zu ca. 70%, durch Alkohol und Chlorwasserstoff zu ca. 37% in die entsprechenden Ester übergeführt.

8. **1-Phenyl-propen-(2)-carbonsäure-(2), α -Benzyl-acrylsäure** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$. B. Durch Umsetzung von [β -Brom-allyl]-benzol mit Magnesium

beim Erwärmen für sich oder mit Säuren oder Alkalien (GILMAN, HARRIS, *Am. Soc.* 49, 1827; 53 [1931], 3544). — F: 135—136°.

Amid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot C(CO \cdot NH_2) : CH \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von α -Phenyl-crotonsäure mit PCl_5 in Äther und Eintragen des Reaktionsgemisches in kaltes wäßriges Ammoniak (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 189). — Blättchen (aus Ligroin + Benzol). F: 98° bis 99°.

Nitril $C_{10}H_9N = C_6H_5 \cdot C(CN) : CH \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α -Phenyl-crotonensäureamid mit Phosphorpentoxid in Toluol (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 189). — Kp_{12-14} : 125°. — Geht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in siedende methyl- oder äthylalkoholische Lösungen zu einem geringen Teil in die entsprechenden Ester über.

5. 1-Phenyl-propen-(2)-carbonsäure-(1), α -Phenyl-vinyllessigsäure, Vinyl-phenyl-essigsäure $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH : CH_2$. Zur Konstitution vgl. GILMAN, HARRIS, *Am. Soc.* 53 [1931], 3543. — *B.* Bei der Umsetzung von Cinnamylchlorid mit Magnesium in Äther bei Gegenwart von Kohlendioxid unter Kühlung (G., H., *Am. Soc.* 49, 1827; *R.* 50 [1931], 1055). — Krystalle (aus Petroläther bei -10°). F: 23—24° (G., H., *Am. Soc.* 53, 3544). — Geht beim Erwärmen für sich oder mit Säuren oder Alkalien in α -Phenyl-crotonensäure (S. 408) über (G., H., *Am. Soc.* 49, 1827; 53, 3544).

6. 2-Phenyl-propen-(2)-carbonsäure-(1), β -Phenyl-vinyllessigsäure, β -Phenyl- Δ^{β} -butensäure $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_2) : CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in sehr geringer Menge neben β -Methyl-cis- und -trans-zimtsäure bei der Verseifung von β -Methyl-trans-zimtsäure-äthylester mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (JOHNSON, KON, *Soc.* 1926, 2752). — Lagert sich beim Kochen mit überschüssiger 50%iger Kalilauge in β -Methyl-trans-zimtsäure um.

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_2) : CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz der Säure (JOHNSON, KON, *Soc.* 1926, 2752). — Kp_{16} : 138°. — Gibt bei der Ozonisierung Formaldehyd und Benzoylessigsäure-methylester.

7. 1-Phenyl-propen-(1)-carbonsäure-(2), α -Benzyliden-propionsäure, α -Methyl-zimtsäure $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2H$. Bei 74° bzw. 82° schmelzende Form, α -Methyl-trans-zimtsäure (H 615; E I 255). Zur Bildung durch Einw. von Benzaldehyd auf Propionsäureester in Gegenwart von Natrium und nachfolgende Verseifung (POSNER, *J. pr.* [2] 82, 435; STOERMER, VOHT, *A.* 409, 50, 358; E I 255) vgl. noch E. ERLENMEYER, H. ERLENMEYER, *Bio. Z.* 133, 61; beim Zersetzen des entstandenen Alkalisalzes mit Salzsäure bildete sich die 74°-Form (E., E.); das Auftreten der 82°-Form (St., V.) ist auf nachträgliches Umkrystallisieren aus verd. Alkohol zurückzuführen. — Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1198,6 kcal/Mol (ROTH, v. AUWERS in *Landolt-Börnst.* H, 1605). — Geschwindigkeit der Hydrierung im Gemisch mit Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: VAVON, HUSSON, *C. r.* 176, 991; ADKINS, DIWOKY, BRODERICK, *Am. Soc.* 51, 3419; vgl. a. V., *Rev. gén. Sci. pures appl.* 35, 514; *C.* 1924 II, 2328. Liefert beim Erhitzen mit bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 100° β -Brom- β -phenyl-isobuttersäure (SIMONSEN, *Soc.* 117, 569). Geschwindigkeit der Reaktion mit Brom und Chlorbrom in Tetrachlorkohlenstoff bei 0°: HANSON, JAMES, *Soc.* 1928, 1959. — Beide Modifikationen gehen im Organismus des Hundes nach subcutaner Injektion teilweise in Benzoesäure über (KAY, RAFFER, *Biochem. J.* 18, 155).

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (H 616; E I 255). *B.* s. u. beim Nitril. — Geschwindigkeit der Hydrierung im Gemisch mit Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: VAVON, HUSSON, *C. r.* 176, 991. Gibt bei längerer Einw. von Diazomethan in Äther und nachfolgendem Erhitzen auf 200° (sterisch wahrscheinlich nicht einheitlichen) α, β -Dimethyl-zimtsäure-methylester (S. 404 Z. 11 v. u.) (v. AUWERS, CAUER, *A.* 470, 295, 309).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 616; E I 255). *B.* s. u. beim Nitril. — Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1526,8 kcal/Mol (ROTH in *Landolt-Börnst.* H, 1611). — Geschwindigkeit der Hydrierung im Gemisch mit Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: VAVON, HUSSON, *C. r.* 176, 991.

l-Menthylester $C_{20}H_{28}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ (H 616; E I 255). Monoklin domatisch (LONGCHAMBON, *Bull. Soc. franç. Min.* 48, 367; *C.* 1926 II, 555). F: 54°. D: 1,420.

Amid $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ (H 616). *B.* Aus dem Chlorid und Ammoniumcarbonat (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 178).

Nitril $C_{10}H_9N = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen des Amids mit Thionylchlorid auf dem Wasserbad (PFEIFFER, ENGELHARDT, ALFUSS, *A.* 467, 178). — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Kp_{14} : 120°. — Wird bei Siedetemperatur durch Methanol und Chlorwasserstoff zu ca. 70%, durch Alkohol und Chlorwasserstoff zu ca. 37% in die entsprechenden Ester übergeführt.

8. 1-Phenyl-propen-(2)-carbonsäure-(2), α -Benzyl-acrylsäure $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_2) : CO_2H$. *B.* Durch Umsetzung von [β -Brom-allyl]-benzol mit Magnesium

und Kohlendioxyd in Äther (v. BRAUN, KÜHN, B. 58, 2172). Beim Kochen von Methoxymethyl-benzyl-malonsäure mit ca. 20%iger Salzsäure oder von Methoxymethyl-benzyl-malonester mit einem Gemisch aus 4 Tln. konz. Salzsäure, 1 Tl. Eisessig und 2 Tln. Wasser (SIMONSEN, Soc. 117, 567). Beim Kochen von Aminomethyl-benzyl-malonsäure und analogen Verbindungen in dauernd neutral gehaltener wäßriger Lösung (MANNICH, GANZ, B. 55, 3495—3499). Durch thermische Zersetzung von Dimethylaminomethyl-benzyl-malonsäure oder von Piperidinomethyl-benzyl-malonsäure (M., G., B. 55, 3495, 3496). — Prismen (aus verd. Methanol). F: 68° (M., RITSERT, B. 57, 1117), 68—69° (S.), 73° (v. B., K., B. 58, 2172). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser (S.). — Gibt bei vorsichtiger Oxydation mit Permanganat in schwach natronalkalischer Lösung bei 0° α -Benzyl-glycerinsäure (M., G.). Liefert beim Erhitzen mit bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig im Rohr auf 100° β' -Brom- β -phenyl-isobuttersäure (S.). Bei längerer Einw. von Brom in Chloroform bildet sich α - β' -Dibrom- β -phenyl-isobuttersäure (S.; M., G.). — Bariumsals. Leicht löslich (S.).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Einw. von 30%iger Formaldehyd-Lösung auf das Diäthylaminsalz des Benzylmalonsäure-monoäthylesters (MANNICH, RITSERT, B. 57, 1117). — Kp₁₅: 134°.

9. β -o-Tolyl-acrylsäure, 2-Methyl-zimtsäure $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (H 617; E I 256). Zur Bildung aus o-Toluyaldehyd und Acetanhydrid (H 617) vgl. POSNER, SCHREIBER, B. 57, 1131. — F: 174°. 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,052—0,056 g. Thermodynamische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $3,17 \times 10^{-5}$ (aus Leitfähigkeitsmessungen) (DIPPY, PAGE, Soc. 1938, 358, 361; vgl. a. P., SCH.). — Liefert bei $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen mit 2 Mol Hydroxylamin in Methanol β -Hydroxylamino- β -o-tolyl-propionsäure (Syst. Nr. 1939) und sehr wenig β -Amino- β -o-tolyl-propionsäure; bei 10-stdg. Kochen mit 3 Mol Hydroxylamin in Alkohol entstehen β -Amino- β -o-tolyl-propionsäure, geringere Mengen 2-Methyl-acetophenon-oxim, wenig 3-o-Tolyl-isoxazonol-(5) (Syst. Nr. 4279) und sehr wenig β -Hydroxylamino- β -o-tolyl-propionsäure (P., SCH.).

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von 2-Methyl-zimtsäure mit absol. Methanol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (POSNER, SCHREIBER, B. 57, 1131). — Kp₂₀: 145—147°. — Bei der Einw. von 4 Mol Hydroxylamin in kaltem Methanol entsteht β -Hydroxylamino- β -o-tolyl-propionhydroxamsäure (Syst. Nr. 1939).

10. β -m-Tolyl-acrylsäure, 3-Methyl-zimtsäure $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (H 617). Zur Bildung aus m-Toluyaldehyd und Acetanhydrid vgl. POSNER, SCHREIBER, B. 57, 1131. — Krystalle (aus Benzol). F: 114—115°. 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,049—0,055 g. Thermodynamische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $3,62 \times 10^{-5}$ (aus Leitfähigkeitsmessungen) (DIPPY, PAGE, Soc. 1938, 358, 361; vgl. a. P., SCH.). — Liefert bei $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen mit 2 Mol Hydroxylamin in Methanol β -Hydroxylamino- β -m-tolyl-propionsäure; bei 10-stdg. Kochen mit 3 Mol Hydroxylamin in Alkohol entstehen 3-Methyl-acetophenon-oxim, β -Amino- β -m-tolyl-propionsäure, 3-m-Tolyl-isoxazonol-(5) (Syst. Nr. 4279) und wenig β -Hydroxylamino- β -m-tolyl-propionsäure (P., SCH.).

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von 3-Methyl-zimtsäure mit absol. Methanol und etwas konz. Schwefelsäure (POSNER, SCHREIBER, B. 57, 1131). — Krystalle. F: 32—33°. — Liefert bei der Einw. von 4 Mol Hydroxylamin in kaltem Methanol β -Hydroxylamino- β -m-tolyl-propionhydroxamsäure.

11. 4-Propenyl-benzoessäure $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. B. Aus 4-Propenyl-phenylmagnesiumbromid und Kohlendioxyd bei 0° (QUELET, Bl. [4] 45, 269). — Blättchen (aus Eisessig). Sublimiert von 190° an; F: 215°. — Addiert Brom nur langsam. — AgC₁₀H₈O₂-Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser.

12. β -p-Tolyl-acrylsäure, 4-Methyl-zimtsäure $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. Höher schmelzende Form (H 617; E I 256). B. Zur Bildung aus p-Toluyaldehyd und Acetanhydrid (H 617) vgl. POSNER, SCHREIBER, B. 57, 1131; SKRAUP, SCHWAMBERGER, A. 462, 150. Beim Erhitzen von p-Toluyaldehyd mit Malonsäure und wenig Piperidin in Pyridin (DUTT, J. indian chem. Soc. 1, 299; C. 1925 II, 1852). — F: 198° (D.), 197° (P., SCH.). 1 Liter der wäßr. Lösung enthält bei 20° 0,054—0,060 g (P., SCH.). Thermodynamische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $2,73 \times 10^{-5}$ (aus Leitfähigkeitsmessungen) (DIPPY, PAGE, Soc. 1938, 358, 361; vgl. a. P., SCH.). — Liefert bei $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen mit 2 Mol Hydroxylamin in Methanol β -Hydroxylamino- β -p-tolyl-propionsäure (Syst. Nr. 1939); bei 10-stdg. Kochen mit 3 Mol Hydroxylamin in Alkohol entstehen 4-Methyl-acetophenon-oxim, β -Amino- β -p-tolyl-propionsäure, 3-p-Tolyl-isoxazonol-(5) (Syst. Nr. 4279) und wenig β -Hydroxylamino- β -p-tolyl-propionsäure (P., SCH.).

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 =$ 4-Methyl-zimtsäure mit absol. B. 57, 1131). Beim Erwärmen dem Wasserbad (RAMAGE, So dem Wasserbad (RAMAGE, So Einw. von 4 Mol Hydroxylamin hydroxamsäure (Syst. Nr. 1939).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_2 =$ C. A. 452, 114). — Geschwindigkeit 30°: K., A. 452, 115; vgl. a.

13. 4-Allyl-benzoessäure phenylmagnesiumbromid und Blättchen (aus Wasser). F: AgC₁₀H₈O₂. Rosa Nadeln (a

14. 4-Isopropenyl-benzoessäure B. In geringer Menge p-Cymol in Aceton + verd. S (FICHTER, MEYER, Helv. 8, 2

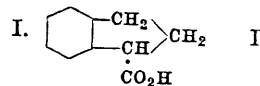
15. α -p-Tolyl-acrylsäure CO_2H .

β, β -Dichlor- α -p-tolyl-acrylsäure $C_6H_4 \cdot C(CCl_2) \cdot CO_2H$. B. In ol-(4)-essigsäure-(4), von [4-Methyl- β, β -Trichlor- α -p-tolyl-acrylsäure (v. AUWERS, JÜLICHER, B. 55, 1131). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln durch sodaalkalische Permanganatlösung.

16. Hydrinden-carbonhydrin Hydrinden-aldehyd-(1) in Alkohol (C. r. 170, 467; Bl. [4] 27, 789). C. r. 170, 467; Bl. [4] 27, 789). amalgam (T., O.). — Nadeln

1.2 (oder 2.3)-Dibromhydrin $H_2C \langle \begin{matrix} C_6H_4 \\ CHBr \end{matrix} \rangle CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ säure-(1 oder 3)-äthylester und Zersetzliche Krystalle (aus Benzol)

17. Hydrinden-carbonhydrin und Oxalylchlorid in Gegenwart von wenig (nicht näher bekannt) neben wenig (nicht näher bekannt) des 5-Brom-hydrindens in Äther (BAUM, SCHUHMAN, B. 53, 1160). des 5-Acetyl-hydrindens mit Permanganat-Lösung (BORSCHKE, hypobromit-Lösung (BORSCHKE, F: 178—179° (v. BR., K., SCH.), säure im Rohr bei 140° oder 150° (Bo., P.). Gibt mit Salpetersäure (JOHN, B. 57, 660).



Chlorid $C_{10}H_8OCl = H_2C \langle \begin{matrix} C_6H_4 \\ CH \end{matrix} \rangle$ (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, SCHUHMAN, B. 57, 660). Gibt bei der Umsetzung mit Hydroxylamin Dihydrindyl-(5.5')-keton (

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (E I 256). *B.* Durch Kochen von 4-Methyl-zimtsäure mit absol. Methanol und etwas konz. Schwefelsäure (POSNER, SCHREIBER, *B.* 57, 1131). Beim Erwärmen von *p*-Toluyaldehyd mit Methylacetat und etwas Natrium auf dem Wasserbad (RAMAGE, *Soc.* 1938, 398). — F: 57—58° (R.), 49—50° (P., SCH.). — Gibt bei der Einw. von 4 Mol Hydroxylamin in Methanol in der Kälte β -Hydroxylamino- β -*p*-tolyl-propionhydroxamsäure (Syst. Nr. 1939) (P., SCH.).

Äthylester $C_{13}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 617; E I 256). $K_{P_{23}}$: 167° (KINDLER, *A.* 452, 114). — Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 30°: K., *A.* 452, 115; vgl. a. *Ar.* 1929, 544.

13. 4-Allyl-benzoessäure $C_{10}H_{10}O_2 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Allylphenylmagnesiumbromid und Kohlendioxyd unter Kühlung (QUELET, *Bl.* [4] 45, 265). — Blättchen (aus Wasser). F: 104—105°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — $AgC_{10}H_9O_2$. Rosa Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser.

14. 4-Isopropenyl-benzoessäure $C_{10}H_{10}O_2 = CH_2 : C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (H 618; E I 257). *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der elektrolytischen Oxydation von *p*-Cymol in Aceton + verd. Schwefelsäure an einer Blei(IV)-oxyd-Anode unter Wasserkühlung (FICHTER, MEYER, *Helv.* 8, 288).

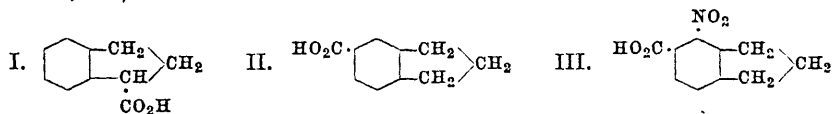
15. α -*p*-Tolyl-acrylsäure, 4-Methyl-atropasäure $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$.

β, β -Dichlor- α -*p*-tolyl-acrylsäure, β, β -Dichlor-4-methyl-atropasäure $C_{10}H_8O_2Cl_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:CCl_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 1-Methyl-1-trichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(4)-essigsäure-(4), von [4-Methyl-4-trichlormethyl-2²-5-cyclohexadienyliden]-essigsäure-äthylester oder von β, β -Trichlor- α -*p*-tolyl-propionsäure mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (v. AUWERS, JÜLICHER, *B.* 55, 2173, 2187). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 118,5—120°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Petroläther. — Wird durch sodaalkalische Permanganat-Lösung zu *p*-Tolylsäure oxydiert.

16. Hydrinden-carbonsäure - (1) $C_{10}H_{10}O_2$, Formel I. *B.* Beim Behandeln von Hydrinden-aldehyd-(1) in Alkohol mit Silbernitrat und Barytwasser (TIFFENEAU, ORECHOW, *C. r.* 170, 467; *Bl.* [4] 27, 789). Durch Reduktion von Inden-carbonsäure-(1 oder 3) mit Natrium-amalgam (T., O.). — Nadeln (aus Petroläther). F: 59—60°.

1.2 (oder 2.3)-Dibrom-hydrinden-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{12}H_{12}O_2Br_2 = H_2C \begin{matrix} C_6H_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CHBr \end{matrix} CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ oder $BrHC \begin{matrix} C_6H_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CHBr \end{matrix} CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Inden-carbonsäure-(1 oder 3)-äthylester und Brom in Chloroform (WISLIGENUS, MAUTHE, *A.* 436, 33). — Zersetzliche Krystalle (aus Benzol). F: 86°.

17. Hydrinden-carbonsäure - (5) $C_{10}H_{10}O_2$, Formel II (H 620). *B.* Aus Hydrinden und Oxalylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff unter Eiskühlung, neben wenig (nicht näher beschriebener) Hydrinden-carbonsäure-(4) (?) (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, SCHUHMAN, *B.* 53, 1160). Durch Einw. von Kohlendioxyd auf die Magnesiumverbindung des 5-Brom-hydrindens in Äther (BORSCHKE, BODENSTEIN, *B.* 59, 1914). Bei der Oxydation von 5-Acetyl-hydrinden mit Permanganat (v. BR., K., SCH., *B.* 53, 1164) oder besser mit Natriumhypobromit-Lösung (BORSCHKE, POMMER, *B.* 54, 107). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 178—179° (v. BR., K., SCH.), 183° (Bo., P.; Bo., B.). — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure im Rohr bei 140° oder mit alkal. Permanganat-Lösung Trimellitsäure (v. BR., K., SCH.; Bo., P.). Gibt mit Salpeterschwefelsäure bei -10° 4-Nitro-hydrinden-carbonsäure-(5) (BORSCHKE, JOHN, *B.* 57, 660).



Chlorid $C_{10}H_9OCl = H_2C \begin{matrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{matrix} C_6H_3 \cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und Phosphorpentachlorid (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, SCHUHMAN, *B.* 53, 1160). — $K_{P_{12}}$: 140—142° (v. BR., K., SCH.). — Gibt bei der Umsetzung mit Hydrinden in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff Dihydrindyl-(5.5')-keton (BORSCHKE, JOHN, *B.* 57, 660).

Amid $C_{10}H_{11}ON = H_2C \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln des Chlorids mit Ammoniak (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, SCHUHMAN, *B.* 53, 1160). — Krystalle. *F*: 137—138° (v. B., K., SCH.). Schwer löslich in Alkohol (v. B., K., SCH.). — Liefert beim Erwärmen mit Natriumhypobromit-Lösung 5-Amino-hydrinden (BORSCHKE, JOHN, *B.* 57, 658).

Nitril, 5-Cyan-hydrinden $C_{10}H_9N = H_2C \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > C_6H_5 \cdot CN$. *B.* Aus Hydrinden und Bromcyan in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BORSCHKE, POMMER, *B.* 54, 106 Anm. 1). — Öl. $K_{P_{15}}$: 105°.

4-Nitro-hydrinden-carbonsäure-(5) $C_{10}H_9O_4N$, Formel III auf S. 411. *B.* Beim Behandeln von Hydrinden-carbonsäure-(5) mit Salpeterschwefelsäure bei -10° (BORSCHKE, JOHN, *B.* 57, 660). — *F*: ca. 140°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure und nachfolgenden Destillation mit Ätzkalk erhält man 4-Amino-hydrinden.

Amid $C_{10}H_{10}O_3N_2 = H_2C \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > C_6H_2(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen (aus Benzol). Zersetzt sich bei 194° (BORSCHKE, JOHN, *B.* 57, 660).

3. Carbonsäuren $C_{11}H_{12}O_2$.

1. 4-Phenyl-buten-(3)-carbonsäure-(1), γ -Benzyliden-buttersäure, δ -Phenyl- Δ^{γ} -pentensäure $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

Chlorid $C_{11}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Beim Kochen der Säure (E I 258) mit Thionylchlorid in Petroläther (STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* 56, 710). — $K_{P_{0,15}}$: 100—105°.

2-Brom-4-phenyl-buten-(3)-carbonsäure-(1), β -Brom- γ -benzyliden-buttersäure $C_{11}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (vgl. E I 258). *B.* Neben α -Brom-cinnamylidenessigsäure vom Schmelzpunkt 182—183° beim Behandeln von Cinnamylidenessigsäure (*F*: 165°) mit Brom in Schwefelkohlenstoff + Äther und Aufbewahren oder Erhitzen des Reaktionsgemisches (v. AUWERS, MÜLLER, *A.* 434, 175). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). *F*: 135° bis 136°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Ozonisieren in Chloroform bei -5° und Erhitzen des erhaltenen Ozonids mit Wasser Benzaldehyd und Benzoesäure. Beim Behandeln mit Sodalösung bei 60° entstehen Cinnamylidenessigsäure und ein ungesättigter Kohlenwasserstoff.

1.2-Dibrom-4-phenyl-buten-(3)-carbonsäure-(1)-methylester, α,β -Dibrom- γ -benzyliden-buttersäure-methylester, α,β -Dibrom- β -styryl-propionsäure-methylester $C_{12}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Das H 621 unter dieser Formel beschriebene Produkt vom Schmelzpunkt 126° ist ein Gemisch aus Cinnamylidenessigsäure-methylester und dessen Tetra-bromid gewesen (v. AUWERS, MÜLLER, *A.* 434, 170). — *B.* Aus Cinnamylidenessigsäure-methylester und Brom in Schwefelkohlenstoff im Sonnenlicht (v. AU., M., *A.* 434, 178). — Würfel (aus Benzin). *F*: 80—81°. — Gibt bei der Einw. von Ozon in Essigester und Spaltung des erhaltenen Ozonids mit Wasser neben anderen Produkten Benzoesäure und Benzaldehyd. Beim Behandeln einer Lösung in Aceton mit der berechneten Menge 1n-Natronlauge entsteht der Methylester der bei 194° schmelzenden α -Brom-cinnamylidenessigsäure.

1.2.3-Tribrom-4-phenyl-buten-(3)-carbonsäure-(1), α,β,γ -Tribrom- γ -benzyliden-buttersäure $C_{11}H_9O_2Br_3 = C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus γ -Brom-cinnamylidenessigsäure und Brom in Chloroform (v. AUWERS, MÜLLER, *A.* 434, 184). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). *F*: 146—147°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Benzin. — Zersetzt sich bei der Einw. von Natronlauge oder Sodalösung sowie beim Erwärmen mit organischen Lösungsmitteln. Gibt bei der Ozonspaltung Benzaldehyd und halogenhaltige saure Produkte.

2. 4-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1), γ -Benzyl-vinylessigsäure, δ -Phenyl- Δ^{β} -pentensäure, „Hydrocinnamylacrylsäure“ $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (H 621; E I 258). Zur Konstitution vgl. LOWRY, BURGESS, *Soc.* 123, 2117. — *B.* Entsteht in sehr guter Ausbeute beim Kochen von 4-Phenyl-buten-(2)-dicarbonsäure-(1.1) (vgl. H 621) mit Wasser (STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* 56, 708; vgl. QUICK, *J. biol. Chem.* 80, 517). — Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: BHIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 96; *C.* 1926 I, 80. — Beim Verfüttern an Hunde treten im Harn Benzoylglucuronsäure und Hippursäure auf (QUICK).

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und Alkohol (STAUDINGER, SCHNEIDER, *B.* 56, 709). — $K_{P_{11}}$: 154—156°.

Chlorid $C_{11}H_{11}OCl =$ Thionylchlorid in Benzol $K_{P_{12}}$: 139—140°; $K_{P_{0,2}}$

3. 4-Phenyl-buten

Δ^{α} -pentensäure $C_{11}H_{12}O_2$. Kochen von 4-Phenyl-buten mit geringen Mengen Wasser (B. 56, 708). — Geschwindigkeit bei 25°: BHIDE, SUDBOROUGH, an Hunde treten im Harn (B. 80, 519).

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2$. Alkohol oder aus der Säure $K_{P_{13}}$: 156—159°.

Chlorid $C_{11}H_{11}OCl =$ Thionylchlorid auf die Säure

4. 3-Phenyl-buten

essigsäure (?) $C_{11}H_{12}O_2$. β -Benzoyl-propionsäure-äthylester, und Zersetzung des Esters (B. 56, 1430). — Blättchen. Gegenwart von Palladiumn-Valeriansäure.

5. 1-Phenyl-buten-3-carbonsäure $C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot CO_2H$. Ester mit alkoh. Kalilauge

Benzylester $C_{13}H_{16}O_2$. Natriumamid auf Phenylacetat. Druck und Umsetzung des Esters (1586). — Öl. $K_{P_{25}}$: 210—215°.

Amid, Allyl-phenyl-acetonitril durch Hydrolyse mit Natriumamid (A. ch. [10] 8, 272). — Nadeln. Äther, schwer in Petroläther und Alkohol β -Allyl- β -phenylacetat

Nitril, Allyl-phenyl-acetonitril (H 622). *B.* Neben α -Allyl-phenylacetat je 1 Mol Natriumamid und Natriumcyanid (E 272). — $K_{P_{15}}$: 131—133° (E 272).

6. 2-Methyl-3-phenyl-vinylessigsäure, β -Benzyliden-essigsäure

Bei 80—81° schmelzend. α -Phenyl-isopropyl-kalium (Reaktionsgemisch (ZIEGLER, LIEFER, LIEFER) bei der Hydrierung von β -Benzyliden-essigsäure. — $AgC_{11}H_{11}O_2$

7. 1-Phenyl-buten-3-carbonsäure

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:CH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$

3-Chlor-1-phenyl-buten-3-carbonsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:CCl \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ beim Behandeln von α -Benzyliden-essigsäure mit PCl_5 und Verfeinern des entstandenen Reaktionsgemisches (SCHEIBLER, TOPOUZADA, SCHNEIDER) durch Krystallisation aus Wasser

8. 2-Phenyl-buten-(1)-carbonsäure

$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$. Bei 95° schmelzend. *B.* Beim Kochen von $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ mit CO_2 (E 259).

1) Bei 111—113° schmelzend

Chlorid $C_{11}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COCl$. B. Beim Kochen der Säure mit Thionylchlorid in Benzol oder Petroläther (STAUDINGER, SCHNEIDER, B. 56, 709). — Flüssigkeit. Kp_{12} : 139—140°; $Kp_{0,2}$: 98—100°.

3. **4-Phenyl-buten-(1)-carbonsäure-(1), γ -Benzyl-crotonsäure, δ -Phenyl- Δ^{α} -pentensäure** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ (H 621; E I 258). B. Beim Kochen von 4-Phenyl-buten-(2)-dicarbonsäure-(1.1) mit 5%iger wäßriger Pyridin-Lösung, neben geringen Mengen 4-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1) (STAUDINGER, SCHNEIDER, B. 56, 708). — Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: BIDE, SUDBOROUGH, *J. indian Inst. Sci.* [A] 8, 96; C. 1926 I. 80. — Beim Verfüttern an Hunde treten im Harn Benzoylglucuronsäure und Hippursäure auf (QUICK, *J. biol. Chem.* 80, 519).

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus dem Chlorid und Alkohol oder aus der Säure und alkoh. Schwefelsäure (STAUDINGER, SCHNEIDER, B. 56, 709). — Kp_{13} : 156—159°.

Chlorid $C_{11}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot COCl$. B. Durch Einw. von überschüssigem Thionylchlorid auf die Säure (STAUDINGER, SCHNEIDER, B. 56, 708). — Kp_{15} : 149—150°.

4. **3-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1)(?), γ -Methyl- γ -phenyl-vinyl-essigsäure(?)** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (?). B. Durch Umsetzung von β -Benzoyl-propionsäure-äthylester mit Methylmagnesiumjodid in Äther, zuletzt auf dem Wasserbad, und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis und Schwefelsäure (MAYER, STAMM, B. 56, 1430). — Blättchen (aus Petroläther). F: 75—78°. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium(II)-chlorid und Tierkohle in neutraler wäßriger Lösung γ -Phenyl-n-valeriansäure.

5. **1-Phenyl-buten-(3)-carbonsäure-(1), Allyl-phenyl-essigsäure** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot CO_2H$. Inaktive Form (H 622). B. Durch Verseifung des Benzylesters mit alkoh. Kalilauge (RAMART, HALLER, C. r. 178, 1586). — Kp_{12} : 130—135°.

Benzylester $C_{18}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Einw. von Natriumamid auf Phenyllessigsäure-benzylester in Äther oder Benzol bei 0° unter vermindertem Druck und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Allylbromid (RAMART, HALLER, C. r. 178, 1586). — Öl. Kp_{25} : 210—212°.

Amid, Allyl-phenyl-acetamid $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. B. Aus dem Nitril durch Hydrolyse mit alkoh. Kalilauge oder 85%iger Schwefelsäure (RAMART, AMAGAT, A. ch. [10] 8, 272). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 60°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β -Allyl- β -phenyl-äthylalkohol (R., A., A. ch. [10] 8, 289).

Nitril, Allyl-phenyl-acetonitril, α -Allyl-benzylcyanid $C_{11}H_{11}N = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ (H 622). B. Neben überwiegenden Mengen Diallyl-phenyl-acetonitril bei der Einw. von je 1 Mol Natriumamid und Allylbromid auf Benzylcyanid (RAMART, AMAGAT, A. ch. [10] 8, 272). — Kp_{15} : 131—133° (Höchster Farbw., D.R.P. 389948; C. 1924 II, 889; *Frdl.* 14, 1257).

6. **2-Methyl-3-phenyl-propen-(2)-carbonsäure-(1), β -Methyl- γ -phenyl-vinyl-essigsäure, β -Benzyliden-buttersäure** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Bei 80—81° schmelzende Form¹⁾. B. Durch Umsetzung von β , β -Dimethyl-styrol mit α -Phenyl-isopropyl-kalium (Syst. Nr. 2357) in Äther und Einleiten von Kohlendioxyd in das Reaktionsgemisch (ZIEGLER, Mitarb., A. 473, 24). — Krystalle (aus Benzin). F: 80—81°. — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Bariumsulfat in Alkohol β -Benzyl-buttersäure. — $AgC_{11}H_{11}O_2$.

7. **1-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(2), α -Benzyl-crotonsäure** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C : (CH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

3-Chlor-1-phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(2), β -Chlor- α -benzyl-crotonsäure $C_{11}H_{11}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C : (CCl \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. B. Neben einer nicht rein erhaltenen stereoisomeren Form beim Behandeln von α -Benzyl-acetessigsäure-äthylester mit Phosphorpentachlorid in Benzol und Verseifen des entstandenen β -Chlor- α -benzyl-crotonsäure-chlorids mit rauchender Salzsäure (SCHEIBLER, TOPOUZADA, SCHULZE, *J. pr.* [2] 124, 23). Läßt sich von dem Stereoisomeren durch Krystallisation aus Wasser trennen. — Nadeln (aus Ligroin). F: 103°.

8. **2-Phenyl-buten-(1)-carbonsäure-(1), β -Äthyl-zimtsäure** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5) : CH \cdot CO_2H$. Bei 95° schmelzende Form, β -Äthyl-trans-zimtsäure (H 624; E I 259). B. Beim Kochen von β -Oxy- β -phenyl-n-valeriansäure mit Acetanhydrid (JOHNSON, KON,

¹⁾ Bei 111—113° schmelzende Form s. H 622; E I 258.

Soc. 1926, 2753). Eine weitere Bildung s. unten bei 2-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Propiophenon und Oxalsäure. Lagert sich beim Kochen mit 50%iger Kalilauge zu ca. 70% in 2-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1) um; daneben entstehen geringe Mengen Propiophenon. Dieselbe Umlagerung erfolgt auch teilweise beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure; hierbei entstehen außerdem α -Äthyl-styrol und wenig β -Phenyl- γ -valerolacton (?) (Syst. Nr. 2463).

Äthylester $C_{15}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 259). *B.* Aus dem Chlorid und Alkohol (JOHNSON, KON, Soc. 1926, 2754). — $K_{p_{14}}$: 145°. D_{20}^{25} : 1,0234. n_D^{25} : 1,5283. — Gibt bei der Ozonspaltung Propiophenon und Glyoxylsäure.

Chlorid $C_{11}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5) : CH \cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen der Säure mit überschüssigem Thionylchlorid (JOHNSON, KON, Soc. 1926, 2754). — $K_{p_{18}}$: 142°. — Lagert sich beim Erhitzen auf 140–160° teilweise in 2-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1)-chlorid um. Gibt beim Behandeln mit Wasser β -Äthyl-trans-zimtsäure und 10–14% 2-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1). Bei der Umsetzung mit Methylzinkjodid in Benzol + Äthylacetat unter Kühlung bildet sich 3-Phenyl-hexen-(3)-on-(5).

9. **2-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1)** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(:CH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β -Oxy- β -phenyl-n-valeriansäure-äthylester beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat oder besser beim Kochen mit Phosphoroxchlorid in Benzol und Verseifen des entstandenen Estergemisches mit Kalilauge, neben β -Äthyl-trans-zimtsäure; man trennt die Isomeren über die basischen Kupfersalze (JOHNSON, KON, Soc. 1926, 2753). — Flüssigkeit. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Acetaldehyd, Essigsäure und Benzoesäure. Lagert sich beim Kochen mit 50%iger Kalilauge zu ca. 25% in β -Äthyl-trans-zimtsäure um; daneben entsteht etwas Propiophenon. Teilweise Umlagerung in β -Äthyl-trans-zimtsäure erfolgt auch beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure; hierbei entstehen außerdem α -Äthyl-styrol und wenig β -Phenyl- γ -valerolacton (?) (Syst. Nr. 2463).

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(:CH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und Alkohol (JOHNSON, KON, Soc. 1926, 2754). — $K_{p_{14}}$: 143°. D_{20}^{25} : 1,0285. n_D^{25} : 1,5295. — Gibt bei der Ozonspaltung Acetaldehyd, Spuren von Propiophenon und etwas Acetophenon.

Chlorid $C_{11}H_{11}OCl = C_6H_5 \cdot C(:CH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Beim Erwärmen der Säure mit überschüssigem Thionylchlorid (JOHNSON, KON, Soc. 1926, 2754). — $K_{p_{18}}$: 140°. — Lagert sich beim Erhitzen auf 140–160° teilweise in β -Äthyl-trans-zimtsäure-chlorid um. Gibt beim Behandeln mit Wasser 2-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1) und 10–14% β -Äthyl-trans-zimtsäure. Liefert mit Methylzinkjodid in Benzol + Äthylacetat unter Kühlung 3-Phenyl-hexen-(2)-on-(5).

10. **3-Phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(2), α,β -Dimethyl-zimtsäure** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CO_2H$.

a) **Feste α,β -Dimethyl-zimtsäure** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CO_2H$ (E I 260). Ultraviolett-Absorptionsspektrum in Alkohol: LEX, RINKE, *B.* 56, 773. — Geschwindigkeit der Hydrierung im Gemisch mit Pinen bei Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig: VAVON, HUSSON, *C. r.* 176, 991; vgl. a. V., *Rev. gén. Sci. pures appl.* 35, 514; *C.* 1924 II, 2328.

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (E I 260). *B.* Durch Umsetzung von Acetophenon mit dl- α -Brom-propionsäure-äthylester bei Gegenwart von Zink in Benzol, Destillation im Vakuum und nachfolgendes Erhitzen mit Kaliumdisulfat auf 150° (v. BRAUN, *A.* 451, 47). — $K_{p_{18}}$: 133°. — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Platin α,β -Dimethylhydrozimtsäure-äthylester. Liefert beim Behandeln mit Alkali Acetophenon, Propionsäure und nur wenig α,β -Dimethyl-zimtsäure.

b) **Derivat einer α,β -Dimethyl-zimtsäure** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CO_2H$, dessen sterische Einheitlichkeit fraglich ist.

Methylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch längere Einw. von Diazomethan auf α -Methyl-zimtsäure-methylester in Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 200° (v. AUWERS, CAUER, *A.* 470, 295, 309). — Farbloses Öl. $K_{p_{17}}$: 134°. D_{15}^{25} : 1,0493. n_D^{25} : 1,5277; n_D^{20} : 1,5338; n_D^{22} : 1,5471; n_D^{23} : 1,5597.

11. **2-p-Tolyl-propen-(1)-carbonsäure-(1), β -p-Tolyl-crotonsäure, 4- β -Dimethyl-zimtsäure** $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$. Höherschmelzende Form (H 624; E I 260). Liefert bei der Hydrierung in 80%igem Alkohol in Gegenwart von Nickel inakt. 4- β -Dimethylhydrozimtsäure (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 664).

Äthylester $C_{13}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (H 624; E I 261). *B.* Beim Kochen von β -Oxy- β -p-tolyl-buttersäure-äthylester mit 85%iger Ameisensäure (RUPE, WIEDERKEHR, *Helv.* 7, 664).

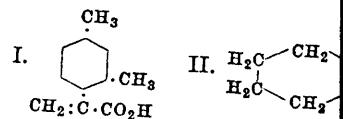
12. **α -[2.4-Dimethyl- β -Chlor- α -[2.4-dimethyl- β -**

$C_{11}H_{12}O_2$, Formel I.
 $= (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(:CHCl) \cdot CO_2H$
 propionsäure-äthylester mit
 425, 294). — Tafeln (aus Petro
 Lösungsmitteln.

13. **1-Benzyl-cyclopropan-**

(E I 261). Vgl. dazu noch H
 Amid $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot C$
A. ch. [9] 17, 33.

14. **5.6.7.8-Tetrahydro- α -**
säure-(5), 5.6.7.8-Tetrahydro-
säure $C_{11}H_{12}O_2$, Formel II (v.
 BORDT (*B.* 22, 629) ist wahrsche
 gilt für eine von RANEDO, LEÓN
 Hydrierung von α -Naphthoesäure
 bis 135°, deren Amid bei 176–
 Oxydation von Tetralin-aldehyd
 rung von α -Naphthoesäure in G
españ. 25, 429; *C.* 1928 I, 1185)
 auf 120° (v. B., *B.* 55, 1704). F
 mit Alkohol in Gegenwart von K
 Nadeln (aus Eisessig). F: 146°



Chlorid $C_{11}H_{11}OCl = C_{10}H_{11}$
C. 1928 I, 1185).

Amid $C_{11}H_{13}ON = C_{10}H_{11} \cdot CO$
 (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ.*

Nitril, 5-Cyan-tetralin, Tetra-
 Das Präparat von BAMBERGER,
B. 55, 1704). — *B.* Die Ausbeu
 (ar. Tetrahydro- α -naphthylamin) r
 beträgt ca. 20% (v. B.). — Gelblic
 und Alkohol zu 5-Amino-methyl-t
 Nickel in Tetralin bei 110–130°
 methyl]-amin (v. B., BLESSING, Z
 säure im Rohr auf 120° in Tetra

15. **1.2.3.4-Tetrahydro-**
säure-(1), 1.2.3.4-Tetrahydro-
thoesäure $C_{11}H_{12}O_2$, Formel III.
 4-Äthoxy-naphthoesäure-(1) mit 1
 Kohlendioxyd (KAMM, McCLUGA
Soc. 39 [1917], 1247). — Liefert b
 Dekahydro- α -naphthoesäure (S. 48

16. **5.6.7.8-Tetrahydro- α -**
säure-(6), 5.6.7.8-Tetrahydro-
thoesäure $C_{11}H_{12}O_2$, Formel IV
 von Aluminiumchlorid in Schwefel
 1161). Durch Oxydation von Tetr
 oder von 6-Chloracetyl-tetralin m
 2015). Durch Hydrierung von β -1

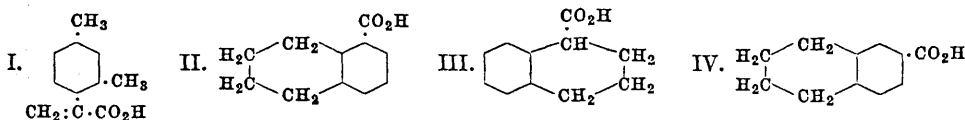
12. α -[2.4-Dimethyl-phenyl]-acrylsäure, 2.4-Dimethyl-atropasäure $C_{11}H_{12}O_2$, Formel I.

β -Chlor- α -[2.4-dimethyl-phenyl]-acrylsäure, β -Chlor-2.4-dimethyl-atropasäure $C_{11}H_{11}O_2Cl$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(:CHCl) \cdot CO_2H$. B. Beim Kochen von β , β -Dichlor- α -[2.4-dimethyl-phenyl]-propionsäure-äthylester mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge (v. AUWERS, ZIEGLER, A. 425, 294). — Tafeln (aus Petroläther). F: 111°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

13. 1-Benzyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) $C_{11}H_{12}O_2$ = $\begin{matrix} H_2C \\ | \\ H_2C \end{matrix} C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$
(E I 261). Vgl. dazu noch HALLER, BENOIST, A. ch. [9] 17, 33.

Amid $C_{11}H_{13}ON$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_3H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 261). Vgl. dazu noch HALLER, BENOIST, A. ch. [9] 17, 33.

14. 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(1), Tetralin-carbonsäure-(5), 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoesäure-(1), ar. Tetrahydro- α -naphthoesäure $C_{11}H_{12}O_2$, Formel II (vgl. H 625). Das bei 128° schmelzende Präparat von BAMBERGER, BORDT (B. 22, 629) ist wahrscheinlich nicht einheitlich gewesen (v. BRAUN, B. 55, 1704). Dasselbe gilt für eine von RANEDO, LEÓN (An. Soc. españ. 25, 430; C. 1928 I, 1185) bei der katalytischen Hydrierung von α -Naphthoesäure als Nebenprodukt erhaltene Säure vom Schmelzpunkt 134° bis 135°, deren Amid bei 176—177° schmilzt. — B. Tetralin-carbonsäure-(5) entsteht bei der Oxydation von Tetralin-aldehyd-(5) mit Permanganat (v. BRAUN, B. 55, 1708). Durch Hydrierung von α -Naphthoesäure in Gegenwart von Platinoxid in Eisessig (RANEDO, LEÓN, An. Soc. españ. 25, 429; C. 1928 I, 1185). Beim Erhitzen des Nitrils mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 120° (v. B., B. 55, 1704). Beim Erhitzen von diazotierter 6-Amino-tetralin-carbonsäure-(5) mit Alkohol in Gegenwart von Kupferpulver (v. B., A. 451, 29). — Krystalle (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Eisessig). F: 146° (R., L.), 150° (v. B., B. 55, 1704; A. 451, 29).



Chlorid $C_{11}H_{11}OCl$ = $C_{10}H_{11} \cdot COCl$. $K_{P_{55}}$: 190° (RANEDO, LEÓN, An. Soc. españ. 25, 429; C. 1928 I, 1185).

Amid $C_{11}H_{13}ON$ = $C_{10}H_{11} \cdot CO \cdot NH_2$ (H 625). Krystalle (aus verd. Methanol). F: 181—182° (RANEDO, LEÓN, An. Soc. españ. 25, 429; C. 1928 I, 1185).

Nitril, 5-Cyan-tetralin, Tetralyl-(5)-cyanid $C_{11}H_{11}N$ = $C_{10}H_{11} \cdot CN$ (vgl. H 625; E I 261). Das Präparat von BAMBERGER, BORDT (B. 22, 628) ist nicht einheitlich gewesen (v. BRAUN, B. 55, 1704). — B. Die Ausbeute bei der Umsetzung von diazotiertem 5-Amino-tetralin (ar. Tetrahydro- α -naphthylamin) mit Kaliumkupfer(I)-cyanid-Lösung auf dem Wasserbad (H 625) beträgt ca. 20% (v. B.). — Gelbliche Krystalle. F: 48°; $K_{P_{15}}$: 153° (v. B.). — Wird von Natrium und Alkohol zu 5-Amino-methyl-tetralin reduziert (v. B.); bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Tetralin bei 110—130° und 20 Atm. entsteht außerdem sehr wenig Bis-[tetralyl-(5)-methyl]-amin (v. B., BLESSING, ZOBEL, B. 56, 2000). Geht beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 120° in Tetralin-carbonsäure-(5) über (v. B.).

15. 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(1), Tetralin-carbonsäure-(1), 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthoesäure-(1), ac. Tetrahydro- α -naphthoesäure $C_{11}H_{12}O_2$, Formel III. Inakt. Form (H 626; E I 261). B. Durch Reduktion von 4-Äthoxy-naphthoesäure-(1) mit Natriumamalgam in alkal. Lösung unter Durchleiten von Kohlendioxid (KAMM, MCCLUGAGE, Am. Soc. 38 [1916], 429; K., MCC., LANDSTROM, Am. Soc. 39 [1917], 1247). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxid in Eisessig Dekahydro- α -naphthoesäure (S. 48) (RANEDO, LEÓN, An. Soc. españ. 25, 432; C. 1928 I, 1185).

16. 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2), Tetralin-carbonsäure-(6), 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoesäure-(2), ar. Tetrahydro- β -naphthoesäure $C_{11}H_{12}O_2$, Formel IV (H 626). B. Aus Tetralin und Oxalylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, SCHUEHMANN, B. 53, 1161). Durch Oxydation von Tetralin-aldehyd-(6) mit Permanganat (v. BRAUN, B. 55, 1709) oder von 6-Chloracetyl-tetralin mit alkal. Natriumhypochlorit-Lösung (SCHROETER, B. 57, 2015). Durch Hydrierung von β -Naphthoesäure oder von x,x-Dihydro- β -naphthoesäure vom

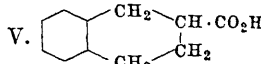
Schmelzpunkt 132—133° in Gegenwart von Platinoxid in Eisessig (LEÓN, CHARRO, *An. Soc. españ.* 26, 427, 428; C. 1929 I, 2049). Beim Verkochen von diazotierter 7-Amino-tetralin-carbonsäure-(6) mit Alkohol (v. B., A. 451, 30). — Krystalle (aus Alkohol). F: 153° (v. B., A. 451, 30; L., CH.). Kp_{14} : 216° (v. B., K., SCH.). — Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure im Rohr Trimellitsäure (v. B., K., SCH.). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Äthylalkohol Dekahydro- β -naphthoesäure A und C (S. 49), bei der Reduktion mit Natrium und Isoamylalkohol bei 150° Dekahydro- β -naphthoesäure B und sehr wenig Dekahydro- β -naphthoesäure D (KAT, STUART, *Soc.* 1926, 3040; vgl. a. v. B., K., SCH.).

Chlorid $C_{11}H_{11}OCl = C_{10}H_{11} \cdot COCl$. B. Aus der Säure und Phosphorpentachlorid (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, SCHUHMAN, B. 53, 1161). — Kp_{50} : 196—197° (LEÓN, CHARRO, *An. Soc. españ.* 26, 428; C. 1929 I, 2049); Kp_{13} : 162° (v. B., K., SCH.).

Amid $C_{11}H_{13}ON = C_{10}H_{11} \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus dem Chlorid und Ammoniak (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, SCHUHMAN, B. 53, 1161). — Blättchen (aus Alkohol + Petroläther). F: 137° bis 138° (v. B., K., SCH.), 139° (LEÓN, CHARRO, *An. Soc. españ.* 26, 428; C. 1929 I, 2049). Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther (v. B., K., SCH.). — Liefert bei der Behandlung mit Brom und Alkali 6-Amino-tetralin (v. B., K., SCH.).

Nitril, 6-Cyan-tetralin, Tetralyl-(6)-cyanid $C_{11}H_{11}N = C_{10}H_{11} \cdot CN$. B. Beim Behandeln von diazotiertem 6-Amino-tetralin mit Kupfersulfat und Kaliumcyanid in wäbr. Lösung (v. BRAUN, B. 55, 1706). — Nicht unangenehm riechende Flüssigkeit. Erstartet in der Kälte; F: 20—21° (v. B.). Kp_{11} : 151—152° (v. B.). — Wird von Natrium und Alkohol zu 6-Aminomethyl-tetralin reduziert (v. B.); bei der Hydrierung in Gegenwart von Nickel in Tetralin bei 110—130° und 20 Atm. entsteht außerdem Bis[tetralyl-(6)-methyl]-amin (v. B., BLESSING, ZOBEL, B. 56, 2000).

17. **1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2), Tetralin-carbonsäure-(2), 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthoesäure-(2), ac. Tetrahydro- β -naphthoesäure** $C_{11}H_{12}O_2$, Formel V. Inakt. Form (H 627; E I 262). B. Beim Schmelzen von Tetralin-dicarbonsäure-(2.2) (v. BRAUN, ZOBEL, B. 56, 2151). Aus Tetralon-(4)-carbonsäure-(2) durch Reduktion nach CLEMMENSEN (v. B., B. 61, 443). Bei der Einw. von Natrium in Cyclohexanol auf die Enolform des Tetralon-(4)-carbonsäure-(2)-äthylesters bei 190—200°, neben anderen Produkten (HÜCKEL, GOTH, B. 57, 1289). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 97—98° (v. B., Z.). Kp_{15} : 168—170° (v. B.). — Liefert bei der Hydrierung in Gegenwart von Platinoxid in Eisessig Dekahydro- β -naphthoesäure in wahrscheinlich sterisch nicht einheitlicher Form (LEÓN, CHARRO, *An. Soc. españ.* 26, 428; C. 1929 I, 2049).



18. **3-Methyl-hydrinden-carbonsäure-(1)** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH(CH_3) \\ CH(CO_2H) \end{array} \right\rangle CH_2$.

1.2 (oder 2.3)-Dibrom-3-methyl-hydrinden-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{13}H_{14}O_2Br_2 = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH(CH_3) \\ CBr(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{array} \right\rangle CHBr$ oder $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CBr(CH_3) \\ CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{array} \right\rangle CHBr$. B. Aus 1(oder 3)-Methylinden-carbonsäure-(1 oder 3)-methyl-ester und Brom in Chloroform (WISLICENUS, MAUTHE, A. 436, 33). — Zersetzliche Krystalle (aus Methanol). F: 87—88°. Siedet unter 11 mm Druck bei 170—185°.

4. Carbonsäuren $C_{12}H_{14}O_2$.

1. **1-Phenyl-penten-(4)-carbonsäure-(2), Allyl-benzyl-essigsäure** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$. B. Durch aufeinanderfolgende Behandlung von Natrium-malonester mit Allylbromid und Benzylchlorid, Verseifung und Abspaltung von Kohlendioxyd (DARZENS, *C. r.* 183, 750). — Gibt bei mehrtägiger Einw. von 78%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur 1-Methyl-tetralin-carbonsäure-(3) und γ -Methyl- α -benzyl-butyrolacton (Syst. Nr. 2463) (D., *C. r.* 183, 749, 1110).

Äthylester $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$. Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Pankreaslipase in Gegenwart von Phosphatpuffer (pH 7,0) bei 37°: DAWSON, PLATT, COHEN, *Biochem. J.* 20, 534.

2. **1-Phenyl-penten-(4)-carbonsäure-(4), δ -Phenyl- α -methylen-n-valeriansäure** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot C(=CH_2) \cdot CO_2H$. B. Durch Kochen von Dimethylamino-methyl- $[\gamma$ -phenyl-propyl]-malonsäure (Syst. Nr. 1908) in dauernd neutral gehaltener wäbriger Lösung (MANNICH, GANZ, B. 55, 3494). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 45°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — $AgC_{12}H_{13}O_2$. Blättchen (aus Wasser).

3. **2-Phenyl-penten-(2)-carbonsäure-(1), γ -Äthyl- β -phenyl-vinyl-essigsäure, β -Phenyl- Δ^2 -hexensäure, β -Propyliden-hydrozimtsäure** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(=CH \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Neben höherschmelzender β -Propyl-zimtsäure durch Kochen von β -Oxy- β -propyl-hydrozimtsäure-äthylester mit Phosphoroxychlorid in Benzol und nach-

folgende Verseifung (JOHNSON, Destillation α -Propyl-styrol. Propionsäure und Benzoesäure zu 52% in höherschmelzende β - β -Propyl-zimtsäure erfolgt außerdem α -Propyl-styrol und Kupfersalz ist schwer löslich).

Methylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ auf das Natriumsulfat D_4^{25} : 1,0297. n_D^{25} : 1,5331. — Ozonids Propionaldehyd und

Chlorid $C_{12}H_{13}OCl = C_6H_5 \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COCl$ überschüssigem Thionylchlorid sich bei 3-stdg. Erhitzen zu ca. um. Bei der Zersetzung mit W.

Amid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CONH_2$ als Amid der höherschmelzenden beschrieben (JOHNSON, KON, S. 275) von PCl_5 und Ammoniak auf β -Propyl-zimtsäure (J., K., S. 275).

4. **2-Phenyl-penten-(1)-carbonsäure-(1)** $C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH \cdot CO_2H$.

a) **Höherschmelzende** (H 628; E I 263). B. Aus β -Schwefelsäure (CLUTTERBUCK, zimtsäure, durch Kochen mit (JOHNSON, KON, *Soc.* 1926, 275; F: 96,5° (J., K.), — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganat in Gegenwart von Natriumacetat beim Kochen mit 10%iger oder 20%iger (J., K.). Dieselbe Umlagerung; hierbei entstehen außerdem (J., K.). Gibt bei aufeinanderfolgender Einw. von β -Propyl-zimtsäure-(1)-amid (?) (J., K.) in kaltem Pyridin bildet sich β -Propyl-zimtsäure-(1)-anilid; die letztere bei aufeinanderfolgender Einw. (J., K.).

Methylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ auf das Natriumsulfat der D_4^{25} : 1,0017. n_D^{25} : 1,5215. Butyrolacton und Glyoxylsäure

Chlorid $C_{12}H_{13}OCl = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot COCl$ überschüssigem Thionylchlorid sich bei 3-stdg. Erhitzen zu ca. der Zersetzung mit Wasser ent-

Amid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CONH_2$ (Soc. 1926, 2750, 2756) als Am-

b) **Niedrigerschmelzende** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH \cdot CO_2H$

Amid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH \cdot CONH_2$ (Soc. 1926, 2756).

5. **3-Methyl-2-phenyl-penten-(1)-carbonsäure-(1)** $C_{12}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ durch Umsetzung von β -Propyl-zimtsäure-(1) durch Umsetzung von β -Propyl-zimtsäure-(1) durch Kochen des Reaktionsprodukts (JOHNSON, KON, *Soc.* 1926, 275) trockenen Destillation α -Isopropyl-

folgende Verseifung (JOHNSON, KON, Soc. 1926, 2755). — Flüssig. — Gibt bei der trockenen Destillation α -Propyl-styrol. Bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung erhält man Propionsäure und Benzoesäure. Lagert sich beim Kochen mit 10%iger oder 50%iger Kalilauge zu 52% in höherschmelzende β -Propyl-zimtsäure um. Teilweise Umlagerung in höherschmelzende β -Propyl-zimtsäure erfolgt auch beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure; dabei entstehen außerdem α -Propyl-styrol und wenig γ -Äthyl- β -phenyl-butyrolacton (?). — Das basische Kupfersalz ist schwer löslich in Äther.

Methylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(:CH \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz der Säure (JOHNSON, KON, Soc. 1926, 2756). — Kp_{12} : 133°. D_4^{20} : 1,0297. n_D^{20} : 1,5331. — Gibt bei der Ozonisierung und Zersetzung des kristallisierten Ozonids Propionaldehyd und Benzoylessigsäure.

Chlorid $C_{12}H_{13}OCl = C_6H_5 \cdot C(:CH \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot COCl$. B. Beim Erwärmen der Säure mit überschüssigem Thionylchlorid (JOHNSON, KON, Soc. 1926, 2755). — Kp_{40} : 159°. — Lagert sich bei 3-stdg. Erhitzen zu ca. 45% in das Chlorid der höherschmelzenden β -Propyl-zimtsäure um. Bei der Zersetzung mit Wasser entsteht bis zu 20% höherschmelzende β -Propyl-zimtsäure.

Amid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C(:CH \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Diese Konstitution wird der E I 263 als Amid der höherschmelzenden β -Propyl-zimtsäure aufgeführten Verbindung zugeschrieben (JOHNSON, KON, Soc. 1926, 2750, 2756). — B. Durch aufeinanderfolgende Einw. von PCl_5 und Ammoniak auf 2-Phenyl-penten-(2)-carbonsäure-(1) oder auf höherschmelzende β -Propyl-zimtsäure (J., K., Soc. 1926, 2755). — Nadeln (aus Äthylacetat). F: 101°.

4. **2-Phenyl-penten-(1)-carbonsäure-(1), β -Propyl-zimtsäure** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5) : CH \cdot CO_2H$.

a) **Höherschmelzende β -Propyl-zimtsäure** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5) : CH \cdot CO_2H$ (H 628; E I 263). B. Aus β -Oxy- β -propyl-hydrozimtsäure-äthylester durch Behandlung mit Schwefelsäure (CLUTTERBUCK, RAPER, Biochem. J. 19, 912) oder, neben β -Propyliden-hydrozimtsäure, durch Kochen mit Phosphoroxychlorid in Benzol und nachfolgende Verseifung (JOHNSON, KON, Soc. 1926, 2755; vgl. dazu KON, LINSTAD, WRIGHT, Soc. 1934, 599, 600). — F: 96,5° (J., K.), — Gibt bei der trockenen Destillation α -Propyl-styrol (J., K.). Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung Butyrophenon und Oxalsäure (J., K.). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht β -Propyl-hydrozimtsäure (C., R.). Lagert sich beim Kochen mit 10%iger oder 50%iger Kalilauge teilweise in 2-Phenyl-penten-(2)-carbonsäure-(1) um (J., K.). Dieselbe Umlagerung erfolgt auch teilweise beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure; hierbei entstehen außerdem α -Propyl-styrol und wenig γ -Äthyl- β -phenyl-butyrolacton (?) (J., K.). Gibt bei aufeinanderfolgender Einw. von PCl_5 und Ammoniak 2-Phenyl-penten-(2)-carbonsäure-(1)-amid (?) (J., K.). Bei aufeinanderfolgender Einw. von Thionylchlorid und Anilin in kaltem Pyridin bildet sich β -Propyl-zimtsäure-anilid (?) neben wenig 2-Phenyl-penten-(2)-carbonsäure-(1)-anilid; die letztgenannte Verbindung bildet sich als einziges Reaktionsprodukt bei aufeinanderfolgender Einw. von PCl_5 in siedendem Äther und von überschüssigem Anilin (J., K.).

Methylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz der β -Propyl-zimtsäure (JOHNSON, KON, Soc. 1926, 2756). — Kp_{12} : 135°. D_4^{20} : 1,0017. n_D^{20} : 1,5215. — Gibt bei der Ozonisierung und Zersetzung des öligen Ozonids Butyrophenon und Glyoxylsäure.

Chlorid $C_{12}H_{13}OCl = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5) : CH \cdot COCl$. B. Beim Erwärmen der Säure mit überschüssigem Thionylchlorid (JOHNSON, KON, Soc. 1926, 2755). — Kp_{40} : 160°. — Lagert sich bei 3-stdg. Erhitzen zu ca. 55% in 2-Phenyl-penten-(2)-carbonsäure-(1)-chlorid um. Bei der Zersetzung mit Wasser entstehen bis zu 20% 2-Phenyl-penten-(2)-carbonsäure-(1).

Amid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5) : CH \cdot CO \cdot NH_2$ (E I 263). Wird von JOHNSON, KON (Soc. 1926, 2750, 2756) als Amid der 2-Phenyl-penten-(2)-carbonsäure-(1) angesehen.

b) **Niedrigerschmelzende β -Propyl-zimtsäure, Allo- β -propyl-zimtsäure** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5) : CH \cdot CO_2H$.

Amid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5) : CH \cdot CO \cdot NH_2$ (vgl. E I 263). F: 101° (JOHNSON, KON, Soc. 1926, 2756).

5. **3-Methyl-2-phenyl-buten-(1)-carbonsäure-(1), β -Isopropyl-zimtsäure** $C_{12}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CO_2H$. B. Neben 3-Methyl-2-phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1) durch Umsetzung von Isobutyrophenon mit Bromessigester und Magnesium in Benzol, Kochen des Reaktionsprodukts mit Phosphoroxychlorid in Benzol und nachfolgende Verseifung (JOHNSON, KON, Soc. 1926, 2756). — Nadeln (aus Petroläther). F: 94°. — Liefert bei der trockenen Destillation α -Isopropyl-styrol. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Oxalsäure

und Isobutyrophenon. Lagert sich beim Kochen mit 50%iger Kalilauge teilweise in 3-Methyl-2-phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1) um. Dieselbe Umlagerung erfolgt auch teilweise beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure; hierbei entstehen außerdem α -Isopropyl-styrol und geringe Mengen eines Lactons (K_{p16}: 178°). Gibt bei der Einw. von Thionylchlorid in kaltem Pyridin oder von Phosphorpentachlorid in siedendem Äther und Behandlung der Reaktionsprodukte mit Anilin 3-Methyl-2-phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1)-anilid (?) und geringe Mengen β -Isopropyl-zimtsäure-anilid (?). — Basisches Kupfersalz. Ziemlich leicht löslich in Äther.

6. **3-Methyl-2-phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1), γ , γ -Dimethyl- β -phenyl-vinyllessigsäure, γ -Methyl- β -phenyl- Δ^{β} -pentensäure** C₁₂H₁₄O₂ = (CH₃)₂C:C(C₆H₅)·CH₂·CO₂H. B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln. F: 95° (JOHNSON, KON, Soc. 1926, 2756). — Bei der trockenen Destillation erhält man α -Isopropyl-styrol. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat Benzoesäure, Essigsäure und Aceton. Lagert sich beim Kochen mit 50%iger Kalilauge zu 54% in β -Isopropyl-zimtsäure um. Teilweise Umlagerung in β -Isopropyl-zimtsäure erfolgt auch beim Kochen mit 50%iger Schwefelsäure; hierbei entstehen außerdem α -Isopropyl-styrol und geringe Mengen eines Lactons (K_{p16}: 178°). — Basisches Kupfersalz. Ziemlich schwer löslich in Äther.

3-Methyl-2-phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1)-amid (?) C₁₂H₁₅ON = (CH₃)₂C:C(C₆H₅)·CH₂·CO·NH₂(?). B. Aus β -Isopropyl-zimtsäure und aus 3-Methyl-2-phenyl-buten-(2)-carbonsäure-(1) über das Chlorid (JOHNSON, KON, Soc. 1926, 2757). — Nadeln (aus Äthylacetat). F: 113°.

7. **3-p-Tolyl-buten-(2)-carbonsäure-(1), γ -Methyl- γ -p-tolyl-vinyllessigsäure** C₁₂H₁₄O₂ = CH₃·C₆H₄·C(CH₃):CH·CH₂·CO₂H (E I 263)¹. B. Durch Umsetzung von β -p-Tolyl-propionsäure-äthylester mit Methylmagnesiumbromid in Äther und nachfolgende Zersetzung mit Eis und Schwefelsäure, neben 2.2.5-Trimethyl-5-p-tolyl-tetrahydrofuran (RUPE, SCHÜTZ, Helv. 9, 994). — Gibt bei der Hydrierung in Gegenwart von Palladium-Tierkohle (MAYER, STAMM, B. 56, 1431) oder Nickel (R., SCH.) in neutraler wässriger Lösung γ -p-Tolyl-n-valeriansäure. — Magnesiumsalz. Blättchen (R., SCH.).

8. **4-Isopropyl-zimtsäure** C₁₂H₁₄O₂ = (CH₃)₂CH·C₆H₄·CH:CH·CO₂H.

Äthylester C₁₄H₁₈O₂ = (CH₃)₂CH·C₆H₄·CH:CH·CO₂·C₂H₅. B. Durch Umsetzung von Cuminaldehyd mit Bromessigsäureäthylester und Zink in siedendem Benzol, Aufbewahren des Reaktionsprodukts mit Phosphortribromid in Benzol und nachfolgendes Erhitzen mit Dimethylanilin auf 180° (RUZICKA, STOLL, Helv. 5, 933). — Öl. K_{p12}: 167—169°. — Liefert beim Erhitzen mit Natrium und Alkohol auf 120° 4-Isopropyl-hydrozimtalkohol und 4-Isopropyl-hydrozimtsäure.

Chlorid C₁₂H₁₃OCl = (CH₃)₂CH·C₆H₄·CH:CH·COCl (H 629). B. Bei der Einw. von Thionylchlorid auf 4-Isopropyl-zimtsäure (H 629) (LAMPE, Mitarb., Roczniki Chem. 9, 446, 447; C. 1929 II, 1915).

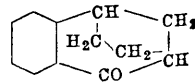
9. **1-Phenyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)** C₁₂H₁₄O₂ = $\begin{matrix} \text{H}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2 & & \text{C}_6\text{H}_5 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2 & & \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$. B.

Durch Oxydation von 1-Phenyl-1-formyl-cyclopentan mit Silberoxyd (LÉVY, SFIRAS, C. r. 187, 46; Bl. [4] 49 [1931], 1835). — F: 156—157°.

Amid C₁₂H₁₅ON = C₆H₅·C₆H₅·CO·NH₂. F: 108° (LÉVY, SFIRAS, C. r. 187, 46; Bl. [4] 49 [1931], 1835).

10. **2-Phenyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)** C₁₂H₁₄O₂ = $\begin{matrix} \text{H}_2\text{C}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ | \\ \text{H} & \text{C} & \text{CH}_2 \\ & / & \backslash \\ & \text{CH} & \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$.

Diese Konstitution schreiben v. BRAUN, KÜHN (B. 60, 2560) einer Säure zu, die sie neben anderen Produkten beim Behandeln von 2-Brom-1-phenyl-cyclopentan mit Magnesium und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd erhielten; nach BAKER, LEEDS (Soc. 1948, 976) hat dieses Präparat hauptsächlich aus 3-Phenyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (vgl. H 630) bestanden. Das hieraus durch Überführung in das Chlorid und Behandlung mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff erhaltene, als 2.3-Tri-methylen-hydrindon-(1) (E II 7, 323) aufgefaßte Keton (v. BRAUN, KÜHN, B. 60, 2561) wird von BAKER, LEEDS als 4-Oxo-1.3-äthylen-tetralin (s. nebenstehende Formel) angesehen.

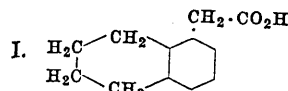


11. **5.6.7.8-Tetrahydro-naphthyl-(1)-essigsäure, Tetralyl-(5)-essigsäure, ar. α -Tetralyllessigsäure** C₁₂H₁₄O₂, Formel I. Zur Konstitution vgl. E II 6, 549 Anm. 2. — B. Beim Erhitzen von α -Naphthyl-essigsäureäthylester mit Natrium und Alkohol, neben β -[Tetralyl-(5)]-äthylalkohol (DE POMMERAU, C. r. 175, 105). — F: 131°.

¹ Ist im Ergänzungswerk I irrtümlich als γ -Methyl- γ -p-tolyl-isocrotonsäure bezeichnet worden.

Nitril, 5-Cyanmethyl-tetralyl-(5)-methylchlorid mit Kalium (GRUBER, KIRSCHBAUM, B. 55, 3674). — Nadeln. F: 69° und Alkohol β -[Tetralyl-(5)]-äthyl-

12. **1.2.3.4-Tetrahydroac. α -Tetralyllessigsäure** (1) durch Hydrierung in (GRUBER, KIRSCHBAUM, B. 55, REUTTER, B. 59, 1925); K_{p13}: mitteln (v. B., G., K.). — K_{p13} schwer in Wasser (SCH.).



Äthylester C₁₄H₁₈O₂ = C₁₀H₁₄ von Tetrahydronaphthyliden-(1)-äthylester in Gegenwart von N₂ nicht ganz rein erhalten. K_{p13} Natrium und Alkohol β -[Tetralyl-

Chlorid C₁₂H₁₃OCl = C₁₀H₁₁ REUTTER, B. 59, 1925). — K_{p13} Schwefelkohlenstoff auf dem W.

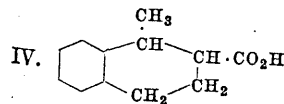
13. **2-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)-essigsäure** C₁₂H₁₄O₂, Formel III. B. Durch in Äther und nachfolgende Beh. Ar. 1929, 576). — Nadeln (aus H₂ säure im Rohr auf 180° Benzol-

Äthylester C₁₄H₁₈O₂ = CH₃·C₁₀H₁₄ BACH, Ar. 1929, 576).

Chlorid C₁₂H₁₃OCl = CH₃·C₁₀H₁₁ BACH, Ar. 1929, 576).

14. **1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)-essigsäure** C₁₂H₁₄O₂, Formel IV. B. Durch R mit Natriumamalgam in Natronlauge (aus Benzin). F: 83—84°. Leicht l. mitteln. — Entfärbt Permanganat säure im Rohr auf 180°.

15. **1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)-essigsäure** C₁₂H₁₄O₂, Formel V. B. Aus Allyl-säure bei Zimmertemperatur, neben 1110). — Krystallpulver (aus 80° mehrstündigem Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff) naphthalin-carbonsäure-(3) dehydr.

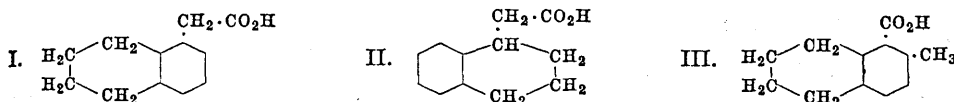


Methylester C₁₃H₁₆O₂ = CH₃·C₁₀H₁₄ 183, 750).

16. **Hydrinden- β -propionsäure** C₁₂H₁₄O₂, Formel VI. B. Durch R REUTTER, B. 59, 1924). — Krystalle Lösungsmitteln.

Nitril, 5-Cyanmethyl-tetralin $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von Tetralyl-(5)-methylchlorid mit Kaliumcyanid in wäbr. Alkohol (v. BRAUN, GRUBER, KIRSCHBAUM, *B.* 55, 3674). — Nadeln. *F*: 69—70°. *Kp*₁₀: 168—169°. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β -[Tetralyl-(5)]-äthylamin in mäßiger Ausbeute.

12. 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(1)-essigsäure, Tetralyl-(1)-essigsäure, ac. α -Tetralylessigsäure $C_{12}H_{14}O_2$, Formel II. *B.* Aus 3.4-Dihydro-naphthalin-essigsäure-(1) durch Hydrierung in Gegenwart von Palladium(II)-chlorid in alkal. Lösung (v. BRAUN, GRUBER, KIRSCHBAUM, *B.* 55, 3673). — *F*: 35—36° (v. B., G., K.). *Kp*₁₆: 195—197° (v. B., REUTTER, *B.* 59, 1925); *Kp*₁₃: 192° (SCHROETER, *B.* 58, 720). Leicht löslich in allen Lösungsmitteln (v. B., G., K.). — Kupfersalz $Cu(C_{12}H_{13}O_2)_2$. Grün. Leicht löslich in Essigsäure, schwer in Wasser (SCH.).



Äthylester $C_{14}H_{18}O_2 = C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Hydrierung eines Gemisches von Tetrahydronaphthyliden-(1)-essigsäure-äthylester und 3.4-Dihydro-naphthalin-essigsäure-(1)-äthylester in Gegenwart von Nickel bei 150° und 10 Atm. (SCHROETER, *B.* 58, 719). — Wurde nicht ganz rein erhalten. *Kp*₁₃: 160—164°. *D*₄²⁰: 1,0595. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol β -[Tetralyl-(1)]-äthylalkohol (v. BRAUN, REUTTER, *B.* 59, 1926).

Chlorid $C_{12}H_{13}OCl = C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus der Säure und Thionylchlorid (v. BRAUN, REUTTER, *B.* 59, 1925). — *Kp*₁₅: 160—162°. — Beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad entsteht 1-Oxo-3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthen.

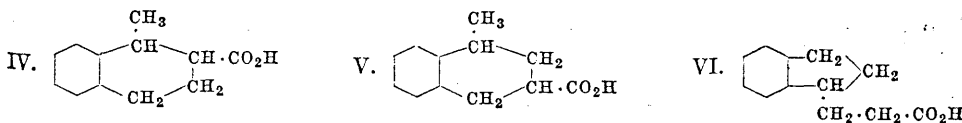
13. 2-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(1), 2-Methyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthoesäure-(1), 6-Methyl-tetralin-carbonsäure-(5) $C_{12}H_{14}O_2$, Formel III. *B.* Durch Umsetzung von 5-Brom-6-methyl-tetralin mit Magnesium in Äther und nachfolgende Behandlung mit Kohlendioxyd (MAYER, SCHÄFER, ROSENBAACH, *Ar.* 1929, 576). — Nadeln (aus Eisessig). *F*: 172—173°. — Gibt beim Erhitzen mit Salpetersäure im Rohr auf 180° Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4).

Äthylester $C_{14}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *Kp*₂₁: 194—196° (MAYER, SCHÄFER, ROSENBAACH, *Ar.* 1929, 576).

Chlorid $C_{12}H_{13}OCl = CH_3 \cdot C_{10}H_{10} \cdot COCl$. *Kp*₂₆: 170—175° (MAYER, SCHÄFER, ROSENBAACH, *Ar.* 1929, 576).

14. 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2), 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2), 1-Methyl-tetralin-carbonsäure-(2) $C_{12}H_{14}O_2$, Formel IV. *B.* Durch Reduktion von 1-Methyl-3.4-dihydro-naphthalin-carbonsäure-(2) mit Natriumamalgam in Natronlauge (v. AUWERS, MÖLLER, *J. pr.* [2] 109, 148). — Blättchen (aus Benzin). *F*: 83—84°. Leicht löslich in heißem Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln. — Entfärbt Permanganat-Lösung langsam. Verkohlt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180°.

15. 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(3), 4-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2), 1-Methyl-tetralin-carbonsäure-(3) $C_{12}H_{14}O_2$, Formel V. *B.* Aus Allyl-benzyl-essigsäure bei mehrtägiger Einw. von 78%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur, neben γ -Methyl- α -benzyl-butyrolacton (DARZENS, *C. r.* 183, 749, 1110). — Krystallpulver (aus 80%iger Essigsäure). *F*: 121°. *Kp*₂₀: 203—204°. — Wird bei mehrstündigem Erhitzen mit Schwefel auf 195—200° unter vermindertem Druck zu 1-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(3) dehydriert.



Methylester $C_{13}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_{10} \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Flüssigkeit. *Kp*₁₅: 170° (DARZENS, *C. r.* 183, 750).

16. Hydrinden - [β -propionsäure] - (1), β -[Hydrindyl - (1)] - propionsäure $C_{12}H_{14}O_2$, Formel VI. *B.* Durch Erhitzen des Nitrils mit konz. Salzsäure auf 120° (v. BRAUN, REUTTER, *B.* 59, 1924). — Krystalle (aus Petroläther). *F*: 50°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

Chlorid $C_{12}H_{13}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. $K_{P_{16}}$: 155° (v. BRAUN, REUTTER, B. 59, 1924). — Liefert beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Petroläther oder besser in Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad 5-Oxo-3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthen.

Amid $C_{12}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 90° (v. BRAUN, REUTTER, B. 59, 1924).

Nitril $C_{12}H_{13}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. B. Aus 1-[β -Brom-äthyl]-hydrinden und Kaliumcyanid in wäbr. Alkohol (v. BRAUN, REUTTER, B. 59, 1924). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. $K_{P_{16}}$: 160—162°.

5. Carbonsäuren $C_{13}H_{16}O_2$.

1. **1-p-Tolyl-penten-(4)-carbonsäure-(2), α -Allyl- β -p-tolyl-propionsäure, Allyl-[4-methyl-benzyl]-essigsäure**, Allyl-p-xylyl-essigsäure $C_{13}H_{16}O_2 = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2$. B. Durch Umsetzen der Natriumverbindung des 4-Methylbenzylmalonsäure-diäthylesters mit Allylbromid in Toluol, Verseifen des Reaktionsprodukts und anschließendes Erhitzen (DARZENS, HEINZ, C. r. 184, 34). — Viscose Flüssigkeit. $K_{P_{20}}$: 180°. — Gibt beim Aufbewahren mit 78%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur 1.7-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(3) und γ -Methyl- α -[4-methyl-benzyl]-butyrolacton.

Methylester $C_{14}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2$. $K_{P_{15}}$: 146—150° (DARZENS, HEINZ, C. r. 184, 34).

2. **1'2'3'4'5'6'-Hexahydro-diphenyl-carbonsäure-(2), 2-Cyclohexylbenzoesäure** $C_{13}H_{16}O_2 = H_2C \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. COOK, HEWETT, Soc. 1936, 65, 70. — B. Durch partielle Hydrierung von Diphenyl-carbonsäure-(2) in Gegenwart von Platinschwarz in Eisessig (RANEDO, LEÓN, An. Soc. españ. 23, 113; C. 1925 I, 2557; C., H.; FUJISE, B. 71 [1938], 2464; vgl. a. R., L., An. Soc. españ. 24, 557; C. 1927 II, 1267). — F: 104° (C., H.), 102—103° (R., L.), 97,5—99,5° (F.). — Geht bei der Vakuumdestillation teilweise in 2-Phenyl-hexahydrobenzoesäure über (R., L., An. Soc. españ. 24, 554; C. 1927 II, 1267). Liefert bei weiterer katalytischer Hydrierung niedrigerschmelzende Dodekahydrodiphenyl-carbonsäure-(2) (R., L., An. Soc. españ. 23, 113; C. 1925 I, 2557).

Chlorid $C_{13}H_{15}OCl = C_6H_{11} \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. B. Beim Behandeln der Säure mit Thionylchlorid (RANEDO, LEÓN, An. Soc. españ. 24, 558; C. 1927 II, 1268). — $K_{P_{40}}$: 189°.

Amid $C_{13}H_{17}ON = C_6H_{11} \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus dem Chlorid und konz. Ammoniak (RANEDO, LEÓN, An. Soc. españ. 24, 558; C. 1927 II, 1268). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 101—103°; ein aus einer besonders gereinigten Säure dargestelltes Amid sinterte bei 110—112° und war bei 134—135° völlig geschmolzen.

3. **1.2.3.4.5.6-Hexahydro-diphenyl-carbonsäure-(2), 2-Phenyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), 2-Phenyl-hexahydrobenzoesäure** $C_{13}H_{16}O_2 =$

$H_2C \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle CH \cdot CO_2H$ (H 631). Zur Konstitution der durch Reduktion von Diphenyl-carbonsäure-(2) erhaltenen Präparate vgl. COOK, HEWETT, Soc. 1936, 65, 70. — B. Durch Hydrierung von 2-Phenyl- Δ^3 -tetrahydrobenzoesäure in Gegenwart von Palladiumschwarz in Eisessig (COOK, HEWETT). Bei der Reduktion von Diphenyl-carbonsäure-(2) mit Natrium und Isoamylalkohol (RANEDO, LEÓN, An. Soc. españ. 23, 113; C. 1925 I, 2557; C., H.; FUJISE, B. 71 [1938], 2464; vgl. a. R., L., An. Soc. españ. 24, 556; C. 1927 II, 1267). — Krystalle (aus Petroläther). F: 105—106° (F.), 105—107° (C., H.). $K_{P_{0,02-0,03}}$: 120—123° (F.).

Chlorid $C_{13}H_{15}OCl = C_6H_5 \cdot C_6H_{10} \cdot COCl$. B. Aus der Säure und Thionylchlorid (RANEDO, LEÓN, An. Soc. españ. 24, 556; C. 1927 II, 1268; COOK, HEWETT, Soc. 1936, 70). — Krystalle (aus Äther). F: 85—86° (R., L.).

Amid $C_{13}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_{10} \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus dem Chlorid und konz. Ammoniak (RANEDO, LEÓN, An. Soc. españ. 24, 557; C. 1927 II, 1268). — Krystalle (aus Aceton + Benzol). F: 137°.

4. **1'2'3'4'5'6'-Hexahydro-diphenyl-carbonsäure-(4), 4-Cyclohexylbenzoesäure** $C_{13}H_{16}O_2 = H_2C \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. B. Durch Kochen von 4-Cyclohexyl-acetophenon mit überschüssiger Natriumhypobromit-Lösung (MAYES, TURNER, Soc. 1929, 507). Beim Behandeln von diazotiertem 4-Cyclohexyl-anilin mit Natriumkupfer(I)-cyanid und Kochen des erhaltenen Nitrils mit alkoh. Kalilauge (M., T.). — Tafeln (aus Alkohol). F: 199°. — $NaC_{13}H_{15}O_2$. Nadeln.

5. **1.2.3.4.5.6-Hexahydro-carbonsäure-(1), 4-Phenyl-carbonsäure** $C_6H_5 \cdot HC \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle CH \cdot CO_2H$. Neben nicht rein erhaltener in Diphenyl-carbonsäure-(4) in Ge 21, 272; C. 1924 I, 768).

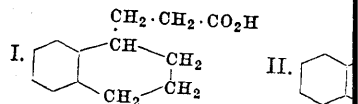
6. **3-Methyl-1-phenyl-carbonsäure** $CH_3 \cdot HC \cdot CH_2 \cdot C \langle \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ H_2C \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \rangle CO_2H$. B. I mit Silberoxyd (LÉVY, SFIRAS,

7. **β -[1.2.3.4-Tetrahydro-propionsäure** $C_{13}H_{16}O_2$, Form (v. BRAUN, REUTTER, B. 59, 1924) außer Petroläther.

Chlorid $C_{13}H_{15}OCl = C_{10}H_7 \cdot C_3H_5 \cdot COCl$. B. 59, 1926). — Liefert bei der F

Nitril $C_{13}H_{13}N = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. B. 59, 1926). — Liefert bei der F cyanid in wäbr. Alkohol (v. BRAUN, REUTTER, B. 59, 1926). — $K_{P_{12}}$: 182—184°.

8. **β -[1.2.3.4-Tetrahydro-propionsäure** $C_{13}H_{16}O_2$, Form naphthyl-(2)]-propionsäure (Syst. (v. BRAUN, BAYER, CASSEL, B. 60, 2607). Sehr schwer löslich in Wasser.



Äthylester $C_{15}H_{20}O_2 = C_{10}H_7 \cdot C_3H_5 \cdot CO_2C_2H_5$. CASSEL, B. 60, 2607). — D_{20}^{25} : 1,04 Bimsstein im Kohlendioxyd-Ström

Amid $C_{13}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. 60, 2607). Schwer löslich in Wasser

9. **1.7-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-carbonsäure-(3)** $C_{13}H_{16}O_2$, Formel III. Aufbewahren von Allyl-[4-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl]-carbonsäure-(3) bei Zimmertemperatur (DARZENS, HEINZ, C. r. 184, 34). Gibt beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff

Methylester $C_{14}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$. B. 60, 2607). — D_{20}^{25} : 1,04 Bimsstein im Kohlendioxyd-Ström

Chlorid $C_{13}H_{15}OCl = C_6H_5 \cdot [CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H]$. Liefert bei gelindem Erwärmen mit Alkalilauge "E II 7, 325) und

6. Carbonsäuren $C_{14}H_{18}O_2$.

1. **4-Phenyl-hepten-(1)-carbonsäure** $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5)(CH_2)_3 \cdot CO_2H$

Amid $C_{14}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5)(CH_2)_3 \cdot CO \cdot NH_2$. B. durch Einführung von Allyl und Propionyl in wäbr. Alkalilauge (LUMIÈRE, PERRIN, C. r. 184, 34).

5. **1.2.3.4.5.6-Hexahydro-diphenyl-carbonsäure-(4), 4-Phenyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), 4-Phenyl-hexahydrobenzoesäure** $C_{13}H_{16}O_2 =$

$C_6H_5 \cdot HC \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \cdot CH \cdot CO_2H$ (H 631). Die hochschmelzende Form (F: 200°) entsteht neben nicht rein erhaltener niedrighschmelzender Form bei der partiellen Hydrierung von Diphenyl-carbonsäure-(4) in Gegenwart von Platin in Eisessig (RANEDO, LEÓN, *An. Soc. españ. Zl.* 272; *C.* 1924 I, 768).

6. **3-Methyl-1-phenyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)** $C_{13}H_{16}O_2 =$

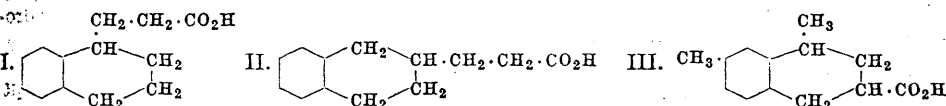
$CH_3 \cdot HC \cdot CH_2 \begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$ B. Bei der Oxydation von 3-Methyl-1-phenyl-1-formyl-cyclopentan mit Silberoxyd (LÉVY, SFIRAS, *C. r.* 187, 47; *Bl.* [4] 49 [1931], 1836). — F: 124°.

7. **β -[1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(1)]-propionsäure, β -[Tetralyl-(1)]-propionsäure** $C_{13}H_{16}O_2$, Formel I. B. Beim Erhitzen des Nitrils mit Salzsäure auf 120° (v. BRAUN, REUTTER, *B.* 59, 1926). — F: 83°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

Chlorid $C_{13}H_{15}OCl = C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. $K_{P_{14}}$: 172—174° (v. BRAUN, REUTTER, *B.* 59, 1926). — Liefert bei der Behandlung mit Aluminiumchlorid 1.8-Trimethylen-tetralon-(4).

Nitril $C_{13}H_{15}N = C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. B. Aus 1-[β -Brom-äthyl]-tetralin und Kaliumcyanid in wäbr. Alkohol (v. BRAUN, REUTTER, *B.* 59, 1926). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. $K_{P_{12}}$: 182—184°.

8. **β -[1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(2)]-propionsäure, β -[Tetralyl-(2)]-propionsäure** $C_{13}H_{16}O_2$, Formel II. B. Durch Reduktion von β -[4-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-propionsäure (Syst. Nr. 1296) mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure (v. BRAUN, BAYER, CASSEL, *B.* 60, 2607). — F: 73°. Unter vermindertem Druck destillierbar. Sehr schwer löslich in Wasser.



Äthylester $C_{15}H_{20}O_2 = C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. $K_{P_{14}}$: 188—190° (v. BRAUN, BAYER, CASSEL, *B.* 60, 2607). — D_4^{20} : 1,040. n_D^{20} : 1,5133. — Liefert beim Destillieren über Bleioxyd-Bimsstein im Kohlendioxyd-Strom bei schwacher Rotglut Naphthalin.

Amid $C_{13}H_{17}ON = C_{10}H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. F: 130° (v. BRAUN, BAYER, CASSEL, *B.* 60, 2607). Schwer löslich in Wasser.

9. **1.7-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(3), 4.6-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(2), 1.7-Dimethyl-tetralin-carbonsäure-(3)** $C_{13}H_{16}O_2$, Formel III. B. Neben γ -Methyl- α -[4-methyl-benzyl]-butyrolacton beim Aufbewahren von Allyl-[4-methyl-benzyl]-essigsäure mit 78%iger Schwefelsäure bei Zimmer-temperatur (DARZENS, HEINZ, *C. r.* 184, 34). — Krystalle (aus Eisessig). F: 142—144°. — Gibt beim Erhitzen mit Schwefel im Vakuum 1.7-Dimethyl-naphthalin-carbonsäure-(3).

Methylester $C_{14}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_{10}H_9 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. $K_{P_{15}}$: 172° (DARZENS, HEINZ, *C. r.* 184, 34).

10. **γ -[Hydrindyl-(1)]-buttersäure** $C_{13}H_{16}O_2$, Formel IV auf S. 422. B. Bei längerem Erwärmen von β -Hydrindyl-(1)-äthyl-malonsäure-diäthylester mit wäbrig-alkoholischer Alkalilauge und anschließendem Erhitzen im Vakuum (v. BRAUN, RATH, *B.* 60, 1184). — Krystalle. F: 92°. $K_{P_{11}}$: 198°. Riecht schwach nach Buttersäure.

Chlorid $C_{13}H_{15}OCl = C_9H_9 \cdot [CH_2]_3 \cdot COCl$. $K_{P_{12}}$: 172° (v. BRAUN, RATH, *B.* 60, 1184). — Liefert bei gelindem Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff „6-Homotetraphthenketon“ (E II 7, 325) und andere Produkte.

6. Carbonsäuren $C_{14}H_{18}O_2$.

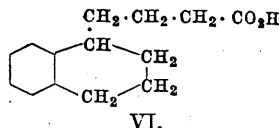
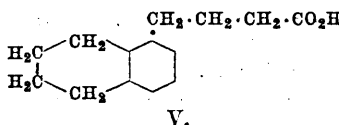
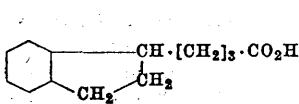
1. **4-Phenyl-hepten-(1)-carbonsäure-(4), Propyl-allyl-phenyl-essigsäure** $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5)(CH_2 \cdot CH \cdot CH_2) \cdot CO_2H$.

Amid $C_{14}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5)(CH_2 \cdot CH \cdot CH_2) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus Benzylcyanid durch Einführung von Allyl und Propyl und nachfolgende Verseifung mit wäbrig-alkoholischer Alkalilauge (LUMIÈRE, PERRIN, *C. r.* 183, 618). — F: 55°. — Wirkt in großer Dosis hypnotisch.

2. **3-Methyl-1.2.3.4.5.6-hexahydro-diphenyl-carbonsäure-(4'), 4-[3-Methyl-cyclohexyl]-benzoesäure** $C_{14}H_{18}O_2 = H_2C \begin{matrix} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

Nitril, 1-Methyl-3-[4-cyan-phenyl]-cyclohexan $C_{14}H_{17}N = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot C_6H_4 \cdot CN$. Links-drehende Form. B. Beim Diazotieren von aktivem 1-Methyl-3-[4-amino-phenyl]-cyclohexan und nachfolgenden Behandeln mit Kupfer(I)-cyanid (v. BRAUN, A. 472, 86). — Flüssigkeit. Kp_{14} : 166—168°. D_4^{20} : 1,0058. $[\alpha]_D^{20}$: -1,62°.

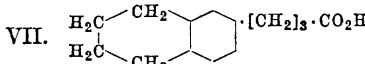
3. **γ -[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthyl-(1)]-buttersäure, γ -[Tetralyl-(5)]-buttersäure** $C_{14}H_{18}O_2$, Formel V. B. Durch Kochen von β -[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoyl-(1)]-propionsäure mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure unter mehrmaligem Einleiten von Chlorwasserstoff (SCHROETER, B. 57, 2028). — Nadeln (aus Ligroin). F: 94—95°; Kp_{12} : 219—222° (SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Chloroform, schwerer in Essigester und Ligroin (SCH.). — Liefert beim Erwärmen mit PCl_5 und nachfolgenden Destillieren unter vermindertem Druck 1-Oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-phenanthren (SCH.; vgl. J. D. RIEDEL, D. R. P. 397150; C. 1924 II, 1405; *Frdl.* 14, 461).



4. **γ -[1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(1)]-buttersäure, γ -[Tetralyl-(1)]-buttersäure** $C_{14}H_{18}O_2$, Formel VI. B. Beim Verseifen von β -Tetralyl-(1)-äthyl-malonsäure-diäthylester und anschließenden Erhitzen im Vakuum (v. BRAUN, RATH, B. 60, 1185). — Geruchlose Krystalle. Kp_{12} : 212°.

Chlorid $C_{14}H_{17}OCl = C_{10}H_{11} \cdot [CH_2]_3 \cdot COCl$. Kp_{16} : 195° (v. BRAUN, RATH, B. 60, 1185). — Liefert beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff „Homo-hexahydro-benz-naphthenketon“ (E II 7, 328).

5. **γ -[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthyl-(2)]-buttersäure, γ -[Tetralyl-(6)]-buttersäure** $C_{14}H_{18}O_2$, Formel VII. B. Durch Reduktion von β -[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthoyl-(2)]-propionsäure mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (KROLLPEIFFER, SCHÄFER, B. 56, 628; SCHROETER, B. 57, 2017). — Krystalle (aus Alkohol oder Ameisensäure). F: 49—50° (K., SCH.), 50—52° (SCHR.). Kp_{15} : 218—220° (SCHR.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser (SCHR.). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 1-Oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-anthracen (K., SCH.); bei Behandlung mit PCl_5 bei 60—80° und nachfolgender Vakuumdestillation entsteht außerdem 4-Oxo-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-phenanthren (SCHR.).



6. **Eudesmiasäure** $C_{14}H_{18}O_2 = C_{13}H_{17} \cdot CO_2H$. V. Findet sich als Amylester im äther. Öl von Eucalyptus aggregata (SMITH, *Pr. roy. Soc. N. S. Wales* 34 [1900], 75; *Ber. Schimmel* April 1901, S. 29; C. 1901 I, 1007). — Prismen (aus Wasser). F: 160°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Benzol, Benzin und Schwefelkohlenstoff. — Gibt ein Dibromid vom Schmelzpunkt 102—103°.

7. Carbonsäuren $C_{15}H_{20}O_2$.

1. **1-Phenyl-octen-(1)-carbonsäure-(1), β -n-Hexyl- α -phenyl-acrylsäure, Önanthyliden-phenylessigsäure** $C_{15}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CO_2H) \cdot CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$.

Nitril $C_{15}H_{19}N = C_6H_5 \cdot C(CN) \cdot CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. B. Bei der Kondensation von Önanthylaldehyd mit Phenylacetonitril in Natriumäthylat-Lösung bei -10° (McRAE, MANSKE, *Soc.* 1928, 490). — Kp_{13} : 168—170°. — Über Anlagerung von Blausäure vgl. McR., M.; McR., McGINNIS, *Canad. J. Res.* 18 B, 90; *Chem. Abstr.* 34 [1940], 4064.

2. **1.1.2-Trimethyl-2-phenyl-cyclopentan-carbonsäure-(5) (?)** $C_{15}H_{20}O_2 = H_2C \begin{matrix} CH(CO_2H) \\ C(CH_3)_2 \end{matrix} C(CH_3)_2 \cdot C_6H_5$ (H 632). Zur Konstitution vgl. a. SALMON-LEGAGNEUR, A. ch. [10] 8, 35. — B. Beim Erhitzen des Nitrils mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 125° bis 130° (S.-L., C. r. 182, 791; A. ch. [10] 8, 33). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 140°.

Nitril, 1.1.2-Trimethyl-2-phenyl-5-cyan-cyclopentan (?) $C_{15}H_{19}N = C_6H_5 \cdot C_2H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$. B. Aus dem Chlorid der α -Camphernitrilsäure und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid

(SALMON-LEGAGNEUR, C. r. Geruch. $Kp_{3,5}$: 153—155°.

8. Carbonsäuren $C_{17}H_{24}$

1.2.2-Trimethyl-3- β -phenyl-cyclohexyl-cyclopentan-carbonsäure-chlorid $C_{17}H_{23}OCl = d$ -campholsäure (E I 264) 167—169°.

1.2.2-Trimethyl-3- β -campholsäure, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2$ auch der H 7, 399 als 3- α -campholsäure (vgl. PALFRAY, C. r. 178, 101).

9. Carbonsäuren $C_{18}H_{26}O_2$

4.8-Dimethyl-1-phenyl-cyclohexyl-cyclopentan-carbonsäure $C_{18}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ drehende Form. B. Beim Erhitzen mit PCl_5 (Helv. 8, 186). — Sirup. Kp_{10} : 192—193° (dispersion: B).

Methylester $C_{19}H_{28}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$ methylalkoholischer Salzsäureester. $Kp_{20,0,01}$: 104°. Schwer löslich in Wasser.

Äthylester $C_{20}H_{30}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ Helv. 8, 187). — Kp_9 : 192—193°.

Nitril $C_{18}H_{25}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ cyanid in absol. Äther unlöslich (Helv. 8, 185). — Kp_{10} : 191—192°.

10. Carbonsäuren $C_{20}H_{30}O_2$

Literatur über Coniferenharzsäuren und Terpene und Campherarten vgl. L. M. B. 3. Aufl., Bd. 1 [Berlin 1933] products related to phenanthrene (VÈZES, *Monit. scient.* [5] 16 [1935], 1; PALKIN, *J. chem. Educ.* 12 [1935], 133; 524 [1936], 1; LOMBARDI, *Chim. Ind.* [1936], 428; ZEISS, *Chem. Reviews* [1936], 428).

Die Coniferenharzsäuren sind durch physikalische oder chemische Einwirkungen (Helv. 35, 1210, 1212). Die auf Coniferenharzsäuren bezügliche Literatur, weisen zahlreiche Verarbeitungen der Ausgangsmaterialien (vgl. D., *Bl.* [4] 35, 1212; 1936).

1) Coniferenharze lassen sich in 1. „Physiologische Harze des Kambiums bilden. Bei der Destillation der Balsame (Rohterpentin, franko-cambium) usw. gewonnenen gereinigten Campher, ställischen Ausscheidungen oder Wasserdampf-Destillation (englisch rosin) (vgl. DUPONT, *Chim. Ind.* Bd. 2 [Berlin 1935], S. 479, 480) oder in 2. *Chimie*, 2. Aufl., Bd. 2 [Berlin

(SALMON-LEGAGNEUR, *C. r.* 182, 791; *A. ch.* [10] 8, 32). — Bewegliches Öl von durchdringendem Geruch. $K_{p_{3,5}}$: 153—155°. $[\alpha]_D^{20}$: +21,2° (absol. Alkohol; $c = 13$).

8. Carbonsäuren $C_{17}H_{24}O_2$.

1.2.2-Trimethyl-3- β -phenäthyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-chlorid, Benzyl-d-camphol-säure-chlorid $C_{17}H_{23}OCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2$
 $\begin{matrix} | \\ H_2C \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > C(CH_3) \cdot COCl$. B. Aus Benzyl-d-campholsäure (E I 264) und Thionylchlorid (RUPE, SULGER, *Helv.* 6, 263). — Öl. $K_{p_{12}}$: 167—169°.

1.2.2-Trimethyl-3-[β -brom- β -phenyl-äthyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1), Hydrobromid der Benzalcampholsäure, Bromphenylhomocampholsäure $C_{17}H_{23}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2$
 $\begin{matrix} | \\ H_2C \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > C(CH_3) \cdot CO_2H$ (H 632; E I 264). Diese Konstitution kommt auch der H 7, 399 als 3-[α -Brom-benzyl]-d-campher beschriebenen Verbindung zu (HAL-LEB, PALFRAY, *C. r.* 178, 1648).

9. Carbonsäuren $C_{18}H_{26}O_2$.

4.8-Dimethyl-1-phenyl-nonen-(7)-carbonsäure-(1), Citronellyl-phenyl-essigsäure $C_{18}H_{26}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3)_2$. Rechts-drehende Form. B. Beim Kochen des Nitrils mit wäbrig-alkoholischer Kalilauge (BECHERER, *Helv.* 8, 186). — Sirup. $K_{p_{0,01}}$: 145—147°. D_4^{20} : 0,9823. $[\alpha]_D^{20}$: +6,98° (unverdünnt); Rotationsdispersion: B.

Methylester $C_{19}H_{28}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C_{10}H_{19}$. B. Beim Behandeln der Säure mit methylalkoholischer Salzsäure unter Kühlung (BECHERER, *Helv.* 8, 186). — K_p : 190—191°; $K_{p_{0,01}}$: 104°. Schwer löslich in Äther.

Äthylester $C_{20}H_{30}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_{10}H_{19}$. B. Analog dem Methylester (BECHERER, *Helv.* 8, 187). — K_p : 192—193°; siedet im Hochvakuum bei 105°.

Nitril $C_{18}H_{25}N = C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot C_{10}H_{19}$. B. Durch Einw. von Natriumamid auf Benzylcyanid in absol. Äther und nachfolgende Umsetzung mit Citronellylbromid (BECHERER, *Helv.* 8, 185). — $K_{p_{10}}$: 191—192°; $K_{p_{0,01}}$: 99°. [DELITZSCH]

10. Carbonsäuren $C_{20}H_{30}O_2$.

Literatur über Coniferen-Harzsäuren $C_{20}H_{30}O_2$: M. VÉZES, G. DUPONT, Résines et Térébenthines [Paris 1924], S. 400—438, 527—529; O. ASCHAN, Naphthenverbindungen, Terpene und Campherarten [Leipzig 1929], S. 251—319; A. TSCHIRCH, E. STOCK, Die Harze, 3. Aufl., Bd. 1 [Berlin 1933], Band 2 [Berlin 1935]; L. F. FIESER, The chemistry of natural products related to phenanthrene [New York 1936], S. 49—70; ältere Literatur s. ferner bei VÉZES, *Monit. scient.* [5] 16 [1902], 339, 426; DUPONT, *Bl.* [4] 35, 1209—1270; neuere Literatur: PALKIN, *J. chem. Educ.* 12 [1935], 35; EMDE, *Cellulosech.* 16 [1935], 17; KRAFT, *A.* 520 [1935], 133; 524 [1936], 1; LOMBARD, CHÉNE, *Chim. et Ind.* 56 [1946], 271; Lo., *Bl.* [5] 13 [1946], 428; ZEISS, *Chem. Reviews* 42 [1948], 163; BARTON, *Quart. Reviews* 3 [1949], 36.

Die Coniferenharzsäuren bilden den Hauptbestandteil der nativen und der durch Hitze oder chemische Einwirkungen veränderten Harze der Coniferen¹⁾ (vgl. z. B. DUPONT, *Bl.* [4] 35, 1210, 1212). Die auf Coniferenharzsäuren bezüglichen Angaben, namentlich die der älteren Literatur, weisen zahlreiche Widersprüche auf, die auf Verschiedenheit der Herkunft und Verarbeitung der Ausgangsmaterialien sowie auf mangelnde Einheitlichkeit zurückzuführen sind (vgl. D., *Bl.* [4] 35, 1212; KÖHLER, *J. pr.* [2] 85 [1911], 561; A. TSCHIRCH, E. STOCK, Die

¹⁾ Coniferenharze lassen sich nach ihrer Entstehung in folgende Gruppen einteilen:

1. „Physiologische Harze des primären Harzflusses“, die bereits im unverletzten Baum vorhanden sind. 2. „Pathologische Harze des sekundären Harzflusses“, die sich bei Verletzungen des Kambiums bilden. Bei letzterer Gruppe unterscheidet man: a) die nativen Harze oder Balsame (Rohterpentin, französisch gemme), b) den daraus durch Schmelzen, Dekantation usw. gewonnenen gereinigten Terpentin (térébenthine), c) die durch Abpressen isolierten kristallinen Ausscheidungen des Rohterpentins (Galipot), d) den Rückstand der Destillation oder Wasserdampf-Destillation des Terpentins bei ca. 150° (Kolophonium, französisch colophane, englisch rosin) (vgl. DUPONT, *Bl.* [4] 35, 1209, 1210; A. TSCHIRCH, E. STOCK, Die Harze, 3. Aufl., Bd. 2 [Berlin 1935], S. 479, 480; vgl. a. F. UNGER in F. ULLMANN'S Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 2 [Berlin-Wien 1928], S. 87; H. WOLFF, ebenda, Bd. 6 [1930], S. 122).

Harze, 3. Aufl., Bd. 1 [Berlin 1933], S. 242; Bd. 2 [Berlin 1935], S. 479). Dazu kommt die Leichtigkeit, mit der die meisten Coniferenharzsäuren sich umlagern oder an der Luft Sauerstoff aufnehmen (vgl. z. B. FAHRION, *Z. ang. Ch.* 14 [1901], 1207; 15 [1902], 84; ASCHAN, *B.* 54, 869; ROUIN, *Bl. Inst. Pin* 1927, 97), und die Neigung zur Bildung von Mischkrystallen (DUF. FOUR, *C. r.* 175, 109).

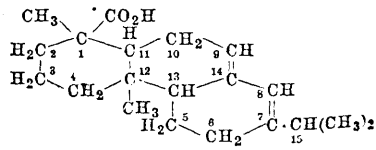
Geschichtliches. Die ersten Angaben über krystallisierte Säuren aus Coniferenharzen stammen von RIESS (*Jahrbücher des polytechnischen Instituts in Wien*, Bd. 1 [1824], S. 435), BAUP (*A. ch.* [2] 31 [1826], 108) und UNVERDORBEN (*Ann. Phys.* [1] 11 [1827], 27, 230, 393; vgl. TROMMSDORFF, *A.* 13 [1835], 169, 174). Der von BAUP eingeführte Name Abietinsäure (*acide abiétique*) wurde von MALY (*Sber. Akad. Wien* [II] 44 [1861], 127; *J. pr.* [1] 86 [1862], 114) auf ein Säurepräparat aus amerikanischem Kolophonium übertragen; der Name Sylvinsäure (UNVERDORBEN) wird auch in neuerer Zeit wieder für Abietinsäure-Präparate benutzt (vgl. z. B. WIENHAUS, RITTER, SANDERMANN, *B.* 69 [1936], 2200 Anm. 8).

LAURENT (*A. ch.* [2] 72 [1839], 383; *A.* 34 [1840], 272) isolierte aus französischem Galipot eine als Pimarsäure bezeichnete Säure; aus diesem Gemisch konnte VESTERBERG (*B.* 18 [1885], 3331; 19 [1886], 2167; 20 [1887], 3248; vgl. CALLIOT, *Bl.* [2] 21 [1874], 387) die linksdrehende Lävopimarsäure (S. 432) und die stark rechtsdrehende Dextropimarsäure (S. 433) abtrennen.

Über die qualitative und quantitative Zusammensetzung genuiner Roh-Harze, die bei der Gewinnung keiner thermischen oder chemischen Behandlung ausgesetzt waren, hat man erst in neuerer Zeit größere Klarheit erhalten. SANDERMANN (*B.* 71 [1938], 2005) sowie FLECK, PALKIN (*Ind. eng. Chem. Anal.* 14 [1942], 146) bestimmten den Lävopimarsäure-Gehalt verschiedener Harze. Nach HARRIS (*Am. Soc.* 70 [1948], 3673) setzen sich die ursprünglichen Harzsäuren von *Pinus palustris* aus etwa 30–35% Lävopimarsäure, 15–20% Neoabietinsäure, 15–20% Abietinsäure, je 8% Dextropimarsäure und Isodextropimarsäure und je 4% Dehydroabietinsäure und Dihydroabietinsäure zusammen. Die Proabietinsäure von KRAFT (*A.* 524 [1936] 1) ist nicht einheitlich (HARRIS, SPARKS, *Am. Soc.* 70 [1948], 3674). Auch die früher als ursprüngliche Bestandteile der Coniferenharze angesehenen Sapinsäuren (KLASON, KÖHLER, *J. pr.* [2] 73 [1906], 344; Kö., *J. pr.* [2] 85 [1912], 539, 543; DUPONT, *Bl.* [4] 35, 1221, 1233, 1256; *Chim. et Ind.* 19 [1928], Sonder-Nr., S. 555; RUZICKA, SCHINZ, *Helv.* 6, 669; VOCKE, *A.* 508 [1933], 11; PALKIN, HARRIS, *Am. Soc.* 55 [1933], 3677) wurden als wechselnd zusammengesetzte Gemische von Lävopimarsäure (und Umlagerungsprodukten) und Dextropimarsäure erkannt (KRAFT, *A.* 520 [1935], 133; HASSELSTROM, BOGERT, *Am. Soc.* 57 [1935], 2118). Ähnliche Produkte haben in den von PISCHTSCHIMUKA (*Z. obšč. Chim.* 5, 738; *C.* 1936 I, 1239) beschriebenen Harzsäuren aus frischem Harz von *Pinus silvestris*, in der Densipimarsäure aus japanischen Kiefernharzen (SUZUKI, *C.* 1925 I, 2383; 1935 II, 234) und der Laricinsäure (Laricinolsäure) aus dem Harz von *Larix decidua* Mill. (TROST, *C.* 1936 I, 1436; vgl. TSCHIRCH, WEIGEL, *Ar.* 238 [1900], 399) vorgelegen (K., *A.* 524, 8 Anm. 1).

Pinabietinsäure aus Tallöl (VIRTANEN, *B.* 53, 1882; *A.* 424, 150; ASCHAN, *A.* 424, 117, 133; *B.* 55, 2944; A., LEVY, *B.* 60, 1923; A., *A.* 483, 124) ist ein Gemisch, das außer Abietinsäure noch Dehydroabietinsäure, Dihydroabietinsäure und vielleicht Dextropimarsäure enthält (HASSELSTROM, MCPHERSON, HOPKINS, *Paper Trade J.* 110, Nr. 4, S. 41; *C.* 1940 I, 2553). Ölsylvinsäure von SCHULZ (*Ch. Z.* 35 [1911], 1181; 41 [1917], 667) war ein Gemisch aus Abietinsäure und Dextropimarsäure (BALAŠ, *Č. ěsl. Lékárn.* 7, 333; *C.* 1929 I, 2531; B., HAZUKOVÁ, *Collect. Trav. chim. Tchecosl.* 1, 401, 408; *C.* 1929 II, 2183). α -Pimarabietinsäure, Pineinsäure und Aleppinsäure (Aleppabietinsäure) von DUPONT (*C. r.* 172, 1373; *Bl.* [4] 29, 727; 35, 881, 890; DUP., DUBOURG, *Bl.* [4] 39, 1029) sind ebenfalls als Gemische anzusehen (vgl. KRAFT, *A.* 524 [1936], 9).

1. 1.12-Dimethyl-7-isopropyl-1.2.3.4.5.6.10.11.12.13-dekahydro-phenanthren-carbonsäure - (1), Abietinsäure, l-Abietinsäure, (-)-Abietinsäure, Sylvinsäure, β -Pimarabietinsäure $C_{20}H_{30}O_2$, s. nebenstehende Formel¹⁾. Für die von Abietinsäure abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch die in nebenstehender Formel angegebene Stellungsbezeichnung gebraucht (vgl. dazu RUZICKA, MEYER, *Helv.* 5, 585; LOMBARD, *Bl.* [5] 13 [1946], 429; vgl. a. FIESER, CAMPBELL, *Am. Soc.* 60 [1938], 159; ZEISS, *Chem. Reviews* 42 [1943], 164); eine etwas davon abweichende Bezifferung findet sich bei COX, *Am. Soc.* 66 [1944], 866. — Literatur und Geschichtliches s. o. und S. 423.



¹⁾ Eine als stereoisomer angesehene Isoabietinsäure (F: 172°; $[\alpha]_D^{25}$: +21) wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks II [I. I. 1930] von SANDERMANN (*B.* 76 [1943], 1265; vgl. a. FIESER, CAMPBELL, *Am. Soc.* 60 [1938], 167) beschrieben.

Die Formel 239) sicher bewiesen (120); infolge der 129 [1864], 94; FIELD, BAGLEY, vgl. a. KLASON,

Die Einheit anerkannt (s. z. SANDERSON, *Am. Soc.* 60 [1936], 2200) gehörender Säure weniger rasch zu Präparate über; erfolgen; die Eigenschaft bei der Behandlung bei dessen technischer Anwendung wurde 5, 320; R., SCHMIDT [1917], 667). Ähnlichkeit und scharfe (vgl. dazu z. B.

Das Phenanthren und die des Isopimarsäure in der führung in *Revue Am. Soc.* 60 [1936], 2200) Ru., Mitarb., *Helv.* 5, 585) des Carboxyls an [1913], 147; Ru. Mitarb., *Helv.* 5, 585) *Soc.* 1932, 2718; 1937, 258. Die (B. 40 [1907], 3) WIENHAUS, *Z. anorg. Chem.* 670). Zur Lage der Carboxylgruppe FRANK, *Helv.* 5, 585) Ru., BACON, *J. Am. Chem. Soc.* 55, 1023) of natural products *Collect. Trav. chim. Tchecosl.* 1, 401, 408) Ann. 3; Ru., *Soc.* 60 [1936], 2200) B. 71 [1938], 2005) 1023; Ru., *St. Am. Soc.* 64 [1938], 159) STERNBACH, *Helv.* 6, 669) B. 76 [1943],

V. Abietin Mengen in Coniferenharzen wurden (vgl. z. B. 69 [1936], 2) wurde sie jedoch — B. Entsteht 85 [1912], 549; *C. r.* 172, 1373; (D., *Bl.* [4] 35, ca. 1%iger alkalischer Säure auf Nesslerung; SANDERMANN, *B.* 76 [1943], 1265) Säure-Präparate Mill.; vgl. C. V.

¹⁾ Die the bei ca. 250°; 1 höher erhitzt v als neuere Ha

Zusammensetzung, Einheitlichkeit und Konstitution.

Die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ wurde zuerst von FAHRION (*Z. ang. Ch.* 14 [1901], 1206; 17 [1904], 239) sicher bewiesen (vgl. a. LEVY, *Z. ang. Ch.* 18 [1905], 1739; VESTERBERG, *B.* 40 [1907], 120); infolge der leicht eintretenden Autoxydation fanden frühere Autoren (z. B. MALY, *A.* 129 [1864], 94; MACH, *M.* 14 [1893], 190; TSCHIRCH, STUDER, *Ar.* 241 [1903], 495; EASTERFIELD, BAGLEY, *Soc.* 85 [1904], 1238) zu niedrige Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff (F.; vgl. a. KLASON, KÖHLER, *J. pr.* [2] 73 [1906], 350; RUZICKA, SCHINZ, *Helv.* 6, 670 Anm. 2).

Die Einheitlichkeit der Abietinsäure ist auch in neuerer Zeit nicht ganz ohne Vorbehalt anerkannt (s. z. B. RUZICKA, STERNBACH, *Helv.* 24 [1941], 492 Anm. 4; vgl. indessen HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70 [1948], 334). Die genuinen Harzsäuren (mit Ausnahme der Dextropimarsäure) gehen durch Erhitzen bis auf 250° oder durch Behandeln mit Säuren mehr oder weniger rasch zunächst in linksdrehende, in der Literatur meist als Abietinsäure bezeichnete Präparate über; beim Erhitzen bis auf 300° kann weitere Umlagerung in rechtsdrehende Säuren erfolgen; die Eigenschaften der Abietinsäure-Präparate hängen also wesentlich von der Vorbehandlung der Ausgangsmaterialien ab und lassen sich z. B. bei der Isolierung aus Kolophonium, bei dessen technischer Herstellung in der Vergangenheit sehr verschiedene Temperaturen angewandt wurden, nicht immer einwandfrei reproduzieren (vgl. dazu RUZICKA, MEYER, *Helv.* 5, 320; R., SCHINZ, *Helv.* 6, 664; R., Mitarb., *Helv.* 14 [1931], 551; vgl. a. SCHULZ, *Ch. Z.* 41 [1917], 667). Ältere Präparate sind wahrscheinlich auch bei kristallographischer Einheitlichkeit und scharfem Schmelzpunkt praktisch untrennbare Gemische isomorpher Säuren gewesen (vgl. dazu z. B. R., SCH., *Helv.* 6, 672; DUPONT, *Bl.* [4] 35, 1211, 1234, 1244).

Das Phenanthrenskelett der Abietinsäure sowie die Stellung eines Methyls am C-Atom 1 und die des Isopropyls am C-Atom 7 wurden von VESTERBERG (*B.* 36 [1903], 4201) durch Überführung in Reten bewiesen; vgl. a. CLEMO, DICKENSON, *Soc.* 1937, 255; FIESER, CAMPBELL, *Am. Soc.* 60 [1938], 159 Anm. 5. Zur Stellung der zweiten Methylgruppe am C-Atom 12 vgl. R., Mitarb., *Helv.* 5, 582, 585; 6, 1080 Anm. 2; 14 [1931], 549; 16 [1933], 174, 842; zur Stellung des Carboxyls am C-Atom 1 vgl. FAHRION, *Z. ang. Ch.* 14 [1901], 1208; LEVY, *Z. anorg. Ch.* 81 [1913], 147; RUZICKA, MEYER, *Helv.* 5, 584, 585; R., SCHINZ, MEYER, *Helv.* 6, 1082; R., Mitarb., *Helv.* 14 [1931], 546; R., DE GRAEFF, MÜLLER, *Helv.* 15 [1932], 1301; HAWORTH, *Soc.* 1932, 2718; VOCKE, *A.* 497 [1932], 254; R., Mitarb., *Helv.* 16 [1933], 169; RYDON, *Soc.* 1937, 258. Die Anwesenheit von zwei Doppelbindungen wurde nachgewiesen durch LEVY (*B.* 40 [1907], 3659; 42 [1909], 4305; 64 [1931], 2441; *Z. anorg. Ch.* 81 [1913], 146, 148; vgl. WIENHAUS, *Z. ang. Ch.* 34, 257) und RUZICKA, MEYER (*Helv.* 5, 322; vgl. R., SCHINZ, *Helv.* 6, 670). Zur Lage der Doppelbindungen vgl. R., MEYER, PFEIFFER, *Helv.* 8, 639; R., ANKERSMIT, FRANK, *Helv.* 15 [1932], 1290; R., Mitarb., *Helv.* 16 [1933], 171; KRAFT, *A.* 520 [1935], 138; R., BACON, *J. Soc. chem. Ind.* 55 [1936], 546; *Helv.* 20 [1937], 1546; L. F. FIESER, *The Chemistry of natural products related to phenanthrene*, 2. Aufl. [New York 1936], S. 344—347; SCHULZ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 9 [1937], 542; FIESER, CAMPBELL, *Am. Soc.* 60 [1938], 159, 2631 Anm. 3; R., STERNBACH, *Helv.* 21 [1938], 565; 23 [1940], 341; RAUDNITZ, LEDERER, KAHN, *B.* 71 [1938], 1273; KRESSTINSKI, NOWAK, KOMSCHLOW, *Z. prikl. Chim.* 12, 1514; C. 1940 II, 1028; R., St., JEGER, *Helv.* 24 [1941], 508; R., St., *Helv.* 25 [1942], 1036; WOODWARD, *Am. Soc.* 64 [1942], 75; LOMBARD, *Bl.* [5] 13 [1946], 432. Zur Konfiguration vgl. RUZICKA, STERNBACH, *Helv.* 21 [1938], 573; CAMPBELL, TODD, *Am. Soc.* 64 [1942], 931; SANDERMANN, *B.* 76 [1943], 1264; LOMBARD, *Bl.* [5] 13, 432; BARTON, SCHMEIDLER, *Soc.* 1948, 1201.

Vorkommen, Bildung und Isolierung.

V. Abietinsäure findet sich nach früherer Anschauung nicht oder höchstens in geringen Mengen in Coniferenharzen, die nicht durch thermische oder chemische Behandlung verändert wurden (vgl. z. B. KRAFT, *A.* 520 [1935], 137 Anm. 1; WIENHAUS, RITTER, SANDERMANN, *B.* 69 [1936], 2200; SANDERMANN, *B.* 71 [1938], 2005). Von HARRIS (*Am. Soc.* 70 [1948], 3672) wurde sie jedoch in den ursprünglichen Harzsäuren von *Pinus palustris* (15—20%) gefunden. — B. Entsteht aus Lävopimarsäure bei der Destillation unter 0,3 mm Druck (KÖHLER, *J. pr.* [2] 85 [1912], 549; vgl. a. NORDSTRÖM, *J. pr.* [2] 121, 216ff.), beim Kochen mit Alkohol (DUPONT, *C. r.* 172, 1373; *Bl.* [4] 29, 728; 35, 1229), beim Erhitzen mit Eisessig auf 80° oder zum Sieden (D., *Bl.* [4] 35, 1229; RUZICKA, BALÁŠ, VILIM, *Helv.* 7, 469) und bei der Einw. von kalter, ca. 1%iger alkalischer Salzsäure (D., *C. r.* 172, 1373; *Bl.* [4] 29, 728; vgl. a. NORDSTRÖM; HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70 [1948], 338 Anm. 23). Bei der Einw. von Spuren starker Säure auf Neoabietinsäure (S. 433) (HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70, 336). — Abietinsäure-Präparate wurden isoliert¹⁾: aus amerikanischem Kolophonium (von *Pinus palustris* Mill.; vgl. C. WEHMER, *Die Pflanzenstoffe*, 2. Aufl. Bd. I [Jena 1929], S. 20) durch Digerieren

¹⁾ Die thermische Umlagerung der nativen Harzsäuren in Abietinsäure erfolgt optimal bei ca. 250°; hierdurch ist zu erklären, daß ältere Kolophoniumsorten, bei deren Herstellung höher erhitzt wurde (s. o.), beim Umkrystallisieren höhere Ausbeuten an Abietinsäure ergaben als neuere Handelsprodukte (RUZICKA, SCHINZ, *Helv.* 6, 664).

mit 70–80%igem Alkohol und Umkrystallisieren des Rückstandes aus 90–92%igem Alkohol (MALY, *Sber. Akad. Wien* [II] 44 [1861], 127; *J. pr.* [1] 86 [1862], 111; FLÜCKIGER, *J. pr.* [1] 101 [1867], 239; ELLINGSON, *Am. Soc.* 36 [1914], 325; vgl. M., A. 129 [1864], 101; *J. pr.* [1] 92 [1864], 7; vgl. a. PERRENOUD, *Ch. Z.* 9 [1885], 1590) oder aus Aceton (RUZICKA, SCHINZ, *Helv.* 6, 663). Aus amerikanischem Kolophonium durch Kochen mit 98%iger Essigsäure (STEELE, *Am. Soc.* 44, 1333; vgl. RUZICKA, SCHINZ, *Helv.* 6, 665), durch längere Einw. von Eisessig und nachfolgende Krystallisation aus Eisessig, Methanol und Alkohol (KNECHT, HIBBERT, *J. Soc. Dyers Col.* 35, 151; C. 1919 III, 262), durch Sättigen alkoh. Lösungen mit Chlorwasserstoff (FLÜCKIGER, *J. pr.* [1] 101 [1867], 240; vgl. MACH, *M.* 14 [1893], 191; SCHULZ, *Ch. Z.* 41, 666; RU., MEYER, *Helv.* 5, 341), durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff unter Kühlung mit Eis-Kochsalz (LEVY, *B.* 62, 2498). Aus deutschem Kolophonium bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Aceton (FONROBERT, PALLAUF, *Farben-Ztg.* 31, 1848; C. 1926 II, 199), aus Aceton und Petroläther oder besser aus Aceton und Malonester (NAGEL, *Ch. Umschau Fette* 36, 34; C. 1929 I, 1335). Aus amerikanischem Kolophonium beim Destillieren im Vakuum und Krystallisieren aus Benzin (SCHORGER, *Am. Soc.* 45, 1339). Durch Destillation von Kolophonium verschiedener Herkunft im Hochvakuum (RUZICKA, MEYER, *Helv.* 5, 328; RU., SCHINZ, *Helv.* 6, 666; vgl. EASTERFIELD, BAGLEY, *Soc.* 85 [1904], 1243; LEVY, *Z. ang. Ch.* 18 [1905], 1739; SUREDA Y BLANES, *An. Soc. españ.* 13 [1915], 177) oder mit überhitztem Wasserdampf (JOHANSSON, *Ark. Kemi* 6, Nr. 19, S. 3; C. 1918 II, 1028; WISLICENUS, *Z. ang. Ch.* 40, 1502; 41, 234; vgl. LEVY, *Z. ang. Ch.* 41, 233; vgl. a. EA., B., *Soc.* 85, 1244) und folgende Krystallisation. Aus dem Kolophonium der Rottanne durch Extraktion mit Petroläther, Destillation des Extrakts unter 20 mm Druck und Umkrystallisieren aus Petroläther und aus Eisessig (KLASON, KÖHLER, *J. pr.* [2] 73 [1906], 347; Kö., *J. pr.* [2] 85 [1912], 535). Aus Kiefernkolophonium und aus Harzsäuren des Kiefernharzes durch Erwärmen mit Eisessig unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure (LESKIEWICZ, *J. pr.* [2] 81 [1910], 415; vgl. SUZUKI, C. 1925 I, 2383). Durch Kochen von Kolophonium aus verschiedenen Kiefernharzen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (DUPONT, UZAC, *Bl.* [4] 35, 398; DU., DESALBRES, BERNETTE, *Bl.* [4] 39, 490; ROUIN, C. 1928 II, 2015). Isolierung aus den Harzen der Rottanne und der Lärche: MALY, A. 129, 101, 102; *J. pr.* [1] 92, 8; aus Stammharz von *Pinus Strobus* und von *Picea excelsa* und aus Wurzelharz von *Pinus silvestris*: PERRENOUD, *Ch. Z.* 9 [1885], 1591; aus dem Harz von *Pinus insularis* Endl.: BROOKS, *Philippine J. Sci.* [A] 5, 229; C. 1910 II, 1054; aus dem „Harzöl“ des amerikanischen Kolophoniums: KELBE, B. 13 [1880], 888; TSCHIRCH, WOLFF, *Ar.* 245 [1907], 1; SCHULZ, *Ch. Z.* 41 [1917], 667; vgl. BALAŠ, C. 1929 I, 2531; B., HAZUKOVÁ, *Collect. Trav. chim. Tchecosl.* 1, 409; C. 1929 II, 2183. Über Abietinsäure-Präparate aus den Harzen von *Pinus palustris* Mill. und von *Abies sibirica* Lebed. vgl. TSCHIRCH, KORITSCHNER, *Ar.* 240 [1902], 568, 584.

Über Vorkommen eines Abietinsäureesters (?) in Fichtennadeln vgl. KAUFMANN, FRIEDEBACH, B. 55, 1516.

Reinigung durch Umkrystallisieren aus Aceton: SCHULZ, *Ch. Z.* 41 [1917], 666; aus Alkohol unter Zusatz von Eisessig: ELLINGSON, *Am. Soc.* 36 [1914], 325; aus Alkohol unter Zusatz von Hydrochinon: DUPONT, UZAC, *Bl.* [4] 35, 398. Reinigung über das Salz $NaC_{20}H_{29}O_2$: LEVY, *Z. ang. Ch.* 18 [1905], 1740; LESKIEWICZ, *J. pr.* [2] 81 [1910], 416; LEVY, D. R. P. 221 889; C. 1910 I, 1906; *Frdd.* 10, 94; B. 61, 617; 62, 2498; über das Salz $NaC_{20}H_{29}O_2 + 3C_{20}H_{29}O_2$: DUPONT, DESALBRES, *Bl. Inst. Pin* 1926, 352; DU., DES., BERNETTE, *Bl.* [4] 39, 488; KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2398; PALKIN, HARRIS, *Am. Soc.* 56 [1934], 1936; über Salze organischer Basen: BALAŠ, *Č. sl. Lékárn.* 7 [1927], 320; C. 1929 I, 2531; PALKIN, HARRIS; HA., SANDERSON, *Am. Soc.* 70 [1948], 335; BARDYSHEW, *Chem. Abstr.* 39 [1945], 4616.

Physikalische Eigenschaften.

Dreieckige Plättchen (aus Alkohol). Monoklin sphenoidisch (GROTH, WESTERGARD, B. 39 [1906], 3043; DUFFOUR, C. r. 175, 111; *Bl.* [4] 35, 1241; MERWIN, *Am. Soc.* 44, 1335; WIDMER, *Helv.* 6, 671; *Z. Kr.* 61, 549; vgl. GRABER, *M.* 15 [1894], 629; MACH, *M.* 15, 630). Mikroaufnahmen von Abietinsäure-Krystallen: ELLINGSON, *Am. Soc.* 36 [1914], 326; WISLICENUS, *Z. ang. Ch.* 40, 1504; A. TSCHIRCH, E. STOCK, *Die Harze*, 3. Aufl., Bd. I [Berlin 1933], S. 100. Die durch Umkrystallisieren aus Aceton gereinigte Abietinsäure (SCHULZ, *Ch. Z.* 41 [1917], 666) weist die Zusammensetzung eines Hydrats $4C_{20}H_{30}O_2 + H_2O$ auf (DUPONT, DEBOURG, ROUIN, *Bl. Inst. Pin* 1927, 97; C. 1928 II, 1434; *Chim. et Ind.* 19 [1928], 270 [= 166 D]; D., D., ROURIS, *Chim. et Ind.* 19, Sonder-Nr., S. 550; ROUIN, C. 1928 II, 2722; *Bl. Inst. Pin* 1929, 133; D., D., ROURIS, C. 1937 I, 4109). An Präparaten, die als reine Abietinsäure anzusehen sind, wurde z. B. gefunden: F: 171–172°; $[\alpha]_D^{25}$: –104,2° (Alkohol; c = 10) (LESKIEWICZ, *J. pr.* [2] 81 [1910], 416, 418); F: 172–173°; $[\alpha]_{578}$: –106°; $[\alpha]_{545}$: –122,8° (Alkohol) (DUPONT, UZAC, *Bl.* [4] 35, 398–401); F: 170–171°; $[\alpha]_D^{25}$: –98,5° (Alkohol) (LEVY, B. 62, 2499); F: 171–177°; $[\alpha]_D^{25}$: –104°; $[\alpha]_{578}$: –110,5° (Alkohol; c = 1) (PALKIN, HARRIS, *Am. Soc.* 56, 1937); F: 174–175°; $[\alpha]_D^{25}$: –115,6° (Alkohol) (BARDYSHEW, *Chem. Abstr.* 39 [1945], 4616); F: 172–175°; $[\alpha]_D^{25}$: –106° (HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70 [1948], 335); $[\alpha]_D^{25}$: –103,5°

(Äther
(Cyclo
Kp.s:
(Ruzic
138; S
löslich
äther,
alkoho
4126; l
säure a
Ph. Ch

T
Erhitze
6, 836,
2722)
et Ind.

(HARR
gesetzt
lacton
disprop
59 [19
unter 1
404), 1
gasförm
spänen
85 [19
säure n
Bl. Ins
Dehydr
[1903],
KARST
Reten
Nickel-
1929 I,
36, 335

Oz
bestrah
Pr. roy
Ab
unlöslic
1203, 1
612; D
J. Soc.
von 1
2 Aton
23 [19
Kobalt
et Ind.
vgl. D
Chim. e
Helv. 1
Al
7.8-Dic
Nr. 116
639; F
LEVY,
energisi

1)
(Farbe
33 [19
säure
19, Sc

(Äther; $c = 10$), -103° (Dioxan; $c = 10$), $-81,0^\circ$ (Eisessig; $c = 5$), -70° bis -79° (Cyclohexan; $c = 10$), $-12,5^\circ$ (Benzol; $c = 10$) (SANDERMANN, *B.* 75 [1942], 177). — $K_{p_{9,5}}$: 248—250°; $K_{p_{13}}$: 255—258° (LEVY, *Z. ang. Ch.* 18 [1905], 1739); $K_{p_{0,3}}$: ca. 205° (RUZICKA, SCHINZ, *Helv.* 6, 840). Absorptionsspektrum in Alkohol: KRAFT, *A.* 520 [1935], 138; SANDERMANN, *B.* 74 [1941], 160; HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70 [1948], 335. Leicht löslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol, Methanol und Aceton, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser (LEVY, *Z. ang. Ch.* 18, 1740). Lösungen in warmem wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak erstarren beim Abkühlen gallertartig (VESTERBERG, *B.* 38 [1905], 4126; KÖHLER, *J. pr.* [2] 85, 561; vgl. MALY, *A.* 129, 96; *J. pr.* [2] 86, 111). Einfluß von Abietinsäure auf die optischen Eigenschaften krystallinisch-flüssiger Schmelzen: VORLÄNDER, JANECKE, *Ph. Ch.* 85 [1913], 697; LEHMANN, *Ann. Phys.* [4] 52 [1917], 744.

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Thermische Umlagerung und Zersetzung; Dehydrierung. Abietinsäure wird beim Erhitzen auf 300° im Kohlendioxyd-Strom (RUZICKA, MEYER, *Helv.* 5, 338; RU., SCHINZ, *Helv.* 6, 836, 841), auf 190 — 200° unter 20 mm Druck (ROUIN, *Bl. Inst. Pin* 1928, 225; *C.* 1928 II, 2722) oder auf 250° unter Luftabschluß (DUPONT, DUBOURG, *Bl. Inst. Pin* 1928, 181; *Chim. et Ind.* 19, Sonder-Nr., S. 553; *C.* 1928 II, 1434) teils in Neoabietinsäure (s. S. 433) umgelagert (HARRIS, SANDERSON, *Am. Soc.* 70 [1948], 336, 338), teils unter Bildung wechselnd zusammengesetzter Gemische aus Dehydroabietinsäure $C_{20}H_{28}O_2$ (S. 448), Oxytetrahydroabietinsäure-lacton $C_{20}H_{32}O_2$ (Syst. Nr. 2462) und wenig Tetrahydroabietinsäure („Pyroabietinsäuren“¹) disproportioniert (vgl. FIESER, CAMPBELL, *Am. Soc.* 60 [1938], 165; FLECK, PALKIN, *Am. Soc.* 59 [1937], 1593; 60, 921, 2621; 61 [1939], 247; RUZICKA, Mitarb., *Helv.* 21 [1938], 591), teils unter Bildung von 1.12-Dimethyl-7-isopropyl-dekahydrophenanthren $C_{18}H_{26}$ (Abieten; E II 5, 404), 1.12-Dimethyl-7-isopropyl-x-oktahydro-phenanthren $C_{18}H_{28}$ (Abietin; E II 5, 429) und gasförmigen Produkten zersetzt. Abieten bildet sich auch beim Erhitzen mit etwas Eisenfeilspänen oder mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 210 — 220° (EASTERFIELD, BAGLEY, *Soc.* 85 [1904], 1244, 1246; vgl. EMMERLING, *B.* 12 [1879], 1444). Beim Verschmelzen von Abietinsäure mit Zinkchlorid erhält man x-Oktahydro-reten (E II 5, 428) und andere Produkte (ROUIN, *Bl. Inst. Pin* 1929, 251; *C.* 1929 II, 2775; vgl. EMM., *B.* 12, 1443). Abietinsäure liefert bei der Dehydrierung mit Schwefel bei 260 — 270° und 20 mm Druck 8—10% (VESTERBERG, *B.* 36 [1903], 4201; LEVY, *Z. anorg. Ch.* 81 [1913], 149), mit Selen bei 280 — 340° ca. 56% (DIELS, KARSTENS, *B.* 60, 2324), mit Palladium-Tierkohle bei 300 — 330° 90% der berechneten Menge Reten (RUZICKA, WALDMANN, *Helv.* 16 [1933], 844, 847). Dehydrierung durch Erhitzen mit Nickel-Bimsstein: V., *A.* 440, 310; durch Destillation mit aktiver Kohle: TSUKAMOTO, *C.* 1929 I, 1101. Zersetzung beim Erhitzen mit Phosphorsäure: MELAMID, ROSENTHAL, *Z. ang. Ch.* 36, 335.

Oxydation. Abietinsäure, die in Gegenwart von Sauerstoff mit ultraviolettem Licht bestrahlt wurde, schwärzt die photographische Platte (HAMANO, *Bio. Z.* 163, 441; vgl. RUSSELL, *Pr. roy. Soc.* [B] 80, 381; *C.* 1908 II, 1846).

Abietinsäure nimmt beim Aufbewahren an der Luft unter Bildung eines in Petroläther unlöslichen Produkts Sauerstoff auf (MALY, *A.* 161 [1872], 117; FAHRION, *Z. ang. Ch.* 14 [1901], 1203, 1222, 1227; 17 [1904], 239; 20 [1907], 356; SHAW, SEBRELL, *Ind. eng. Chem.* 18 [1926], 612; DUPONT, DUBOURG, *Bl. Inst. Pin* 1928, 205; *C.* 1928 II, 2355; vgl. KNECHT, HIBBERT, *J. Soc. Dyers Col.* 38 [1922], 221; *C.* 1923 I, 194). Die Reaktion verläuft bis zur Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff mit zunehmender Geschwindigkeit und kommt nach Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff zum Stillstand (DU., LÉVY, *C. r.* 189, 765; *Bl.* [4] 47, 60; *Chim. et Ind.* 23 [1930], Sonder-Nr., S. 493); sie wird durch Phenole verzögert, durch Metalle, besonders Kobalt, beschleunigt (DU., L., *C. r.* 189, 920, 921; *Bl.* [4] 47, 149, 942; DU., ALLARD, *Chim. et Ind.* 27 [1932], Sonder-Nr., S. 667, 673). Über den Mechanismus der Sauerstoffaufnahme vgl. DU., L., ALLARD, *C. r.* 190 [1930], 1302; DU., A., *C. r.* 190, 1419; *Bl.* [4] 47, 1216; *Chim. et Ind.* 27 [1932], Sonder-Nr., S. 661. Ozonisierung von Abietinsäure: RUZICKA, MEYER, *Helv.* 5, 330; RU., M., PFEIFFER, *Helv.* 8, 642, 647.

Abietinsäure liefert bei vorsichtiger Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung bei 0° 7.8-Dioxy-7.8-dihydro-abietinsäure (Syst. Nr. 1109), γ -Tetraoxytetrahydroabietinsäure (Syst. Nr. 1161) und Isobuttersäure (RUZICKA, MEYER, *Helv.* 6, 1100; RU., M., PFEIFFER, *Helv.* 8, 639; RU., STERNBACH, *Helv.* 21 [1938], 575; 23 [1940], 334, 337; ST., *C.* 1939 I, 4773; vgl. LEVY, *B.* 42 [1909], 4305; 61, 618; ROUIN, *Bl. Inst. Pin* 1928, 197; *C.* 1928 II, 2555). Bei energischer Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung (12—24 Atome Sauerstoff auf 1 Mol

¹ Produkte ähnlicher Zusammensetzung haben auch in der von FONROBERT, PALLAUF (*Farben-Ztg.* 31, 1848; *C.* 1926 II, 199; vgl. EMMERLING, *B.* 12 [1879], 1443; ENDEMANN, *Am.* 33 [1905], 524) durch Erhitzen von Abietinsäure mit Acetanhydrid erhaltenen, als Abietinsäureanhydrid angesehenen Substanz vorgelegen (DUPONT, DUBOURG, ROURIS, *Chim et Ind.* 19, Sonder-Nr., S. 549; *C.* 1928 II, 1434).

Abietinsäure) erhält man 1.3-Dimethyl-cyclohexan-tricarbonsäure-(1.2.3) und 1.3-Dimethyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3)-essigsäure-(2) (RU., Mitarb., *Helv.* 14 [1931], 547, 554). Über weitere Produkte der Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung vgl. RU., M., *Fr.*, *Helv.* 8, 643; RU., WALDMANN, *Helv.* 16 [1933], 845; SCHULZ, *Collect. Trav. chim. Tchécosl.* 9, 548; C. 1938 I, 2959; EMMERLING, B. 12 [1879], 1445; MACH, M. 15 [1894], 637; FAHRION, Z. ang. Ch. 14 [1901], 1230; FREJKA, BALÁŠ, C. 1925 II, 1353; ROUIN, C. 1928 II, 2555. Zur Einw. von Permanganat in saurer Lösung vgl. ENDEMANN, Am. 33 [1905], 525; C. 1905 II, 251. Abietinsäure liefert beim Kochen mit Braunstein und 57%iger Schwefelsäure Trimellitsäure, Pyromellitsäure und Benzol-tetracarbonsäure-(1.2.3.4) (RU., SCHINZ, M., *Helv.* 6, 1083, 1094). Beim Kochen mit Chromsäuregemisch erhält man Essigsäure und geringe Mengen Trimellitsäure (EMMERLING, B. 12 [1879], 1445; vgl. RUZICKA, PFEIFFER, *Helv.* 8, 635). Bei längerem Erwärmen von Abietinsäure mit anfänglich verdünnter (D: 1,18), später konzentrierter Salpetersäure oder mit Gemischen aus konzentrierter und rauchender Salpetersäure entstehen 1.3-Dimethyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.3)-essigsäure-(2), 1.3-Dimethyl-cyclohexan-tricarbonsäure-(1.2.3) und geringe Mengen 2.2-Dinitro-propan (LEVY, B. 62, 2499; vgl. L., Z. anorg. Ch. 81 [1913], 151); die Angabe von RUZICKA, PFEIFFER (*Helv.* 8, 636), wonach bei dieser Reaktion Trimellitsäure entsteht, konnte LEVY nicht bestätigen. Nitrierung s. unten. Über Geschwindigkeit der Oxydation von Abietinsäure durch Benzopersäure vgl. RUZICKA, HUYSER, SEIDEL, B. 47, 368. Oxydation mit Natriumhypobromit-Lösung: MACH, M. 15 [1894], 639; VESTERBERG, B. 40 [1907], 121. Beim Kochen mit Quecksilber(II)-acetat in Eisessig entsteht eine Säure $C_{20}H_{28}O_4$ (Nadeln; F: 198—200°; $[\alpha]_D^{20}$: +29,8° in Alkohol) (ROUIN, *Bl. Inst. Pin* 1930, 155; C. 1931 I, 3464; vgl. SCHULZ, LANDA, *Bl.* [4] 31, 1353; C. 1929 I, 2303).

Reduktion. Bei der Hydrierung von Abietinsäure (F: 158°; $[\alpha]_D^{20}$: -69° in Alkohol) in Gegenwart von Platinschwarz in Alkohol wurde eine Dihydroabietinsäure vom Schmelzpunkt 167—168° (S. 374) erhalten; bei der Hydrierung in Diisocamyläther bei 80° entsteht ein Gemisch, das neben viel Tetrahydroabietinsäuren wenig Dihydroabietinsäuren enthält; hydriert man Abietinsäure in Gegenwart von Platinschwarz in Essigester bei Zimmertemperatur und anschließend in Eisessig bei 60°, so erhält man Tetrahydroabietinsäure vom Schmelzpunkt 167—169° (S. 71); Hydrierung in Eisessig bei ca. 80° ergibt ein unscharf schmelzendes Gemisch von Tetrahydroabietinsäuren (RUZICKA, MEYER, *Helv.* 5, 324, 331, 334, 335; vgl. SUREDA y BLANES, *An. Soc. españ.* 13 [1915], 179; *Soc.* 108 [1915], 493; MADINAVEITIA, *An. Soc. españ.* 20 [1922], 186; *Chem. Abstr.* 17 [1923], 288; JOHANSSON, *Ark. Kemi* 6, Nr. 19, S. 6; C. 1918 II, 1028). Reduktion mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure: LIEBERMANN, B. 17 [1884], 1885; HALLER, B. 18 [1885], 2167. Abietinsäure wird durch Natriumamalgam nicht verändert (LEVY, B. 40 [1907], 3659). Bei der Destillation eines Abietinsäure-Präparats mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom erhielt CLAMICIAN (B. 11 [1878], 269) Toluol, 1-Methyl-3-äthyl-benzol, Naphthalin, 2-Methyl-naphthalin(?) und andere Kohlenwasserstoffe.

Weitere Umsetzungen. Abietinsäure addiert Chlorwasserstoff in Eisessig bei -10° unter Bildung von Abietinsäuredihydrochlorid (S. 71) (LEVY, B. 64 [1931], 2442; vgl. RAO, SIMONSEN, *Indian Forest Rec.* 11 [1925], 211; *Chem. Abstr.* 19, 2387) und reagiert analog mit Bromwasserstoff in Eisessig bei Zimmertemperatur (LEVY, Z. anorg. Ch. 81 [1913], 148; B. 64, 2442; RUZICKA, MEYER, *Helv.* 5, 344; ROUIN, C. 1928 II, 2015; *Chem. Abstr.* 23 [1929], 603). Umlagerung eines bei 158° schmelzenden Abietinsäure-Präparats durch Chlorwasserstoff in Eisessig bei Wasserbadtemperatur: RU., M., *Helv.* 5, 342. Über Einw. von Chlor auf „Abietinsäure“ vgl. MALY, *Sber. Akad. Wien* [II] 44 [1861], 130; *J. pr.* [1] 86 [1862], 116. Einw. von Brom in Chloroform: ENDEMANN, C. 1908 I, 1861. Abietinsäure gibt mit Natriumnitrit und Salzsäure in Benzol ein Nitrosit (S. 430, mit Äthylnitrit und konz. Salzsäure in Eisessig ein Nitrosochlorid (S. 430), mit Isoamylnitrit und Salpetersäure (D:1,4) in Eisessig ein Nitrosat (S. 430) (ASCHAN, B. 55, 2957). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf Abietinsäure in siedendem Alkohol oder in Eisessig erhält man eine Verbindung $C_{19}H_{26}O_6N_2$ (S. 430) und gelbe amorphe, stickstoffhaltige Produkte (DUBOURG, *Bl. Inst. Pin* 1927, 241; 1929, 138; C. 1928 I, 341; GOLDBLATT, LOWY, BURNETT, *Am. Soc.* 52 [1930], 2133). Eine von JOHANSSON (*Ark. Kemi* 6, Nr. 19, S. 13; C. 1918 II, 1028; vgl. a. VIRTANEN, A. 424, 186) beschriebene Dinitroabietinsäure $C_{20}H_{28}O_6N_2$ ¹⁾ konnte von DUBOURG (*Bl. Inst. Pin* 1927, 241; C. 1928 I, 342) nicht wieder erhalten werden; dagegen erhielt DUBOURG beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,42) in Tetrachlorkohlenstoff eine Trinitroabietinsäure(?) $C_{20}H_{27}O_8N_3$ (Kristalle; F: 177—178°; $[\alpha]_{578}^{20}$: -95°; $[\alpha]_{546}^{20}$: -125°), mit rauchender Salpetersäure ein gelbes explosives Polynitroderivat. Oxydation durch Salpetersäure und durch Quecksilber(II)-acetat s. oben. Abietinsäure gibt bei der Einw. von Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid und Vakuumdestillation des entstandenen Chlorids Abietin (H 5, 528; E II 5, 429) (LEVY, B. 39 [1906], 3045). Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 25°: KAILAN, ANTROPP, M. 52, 326. Einw. von Acetanhydrid s. S. 427 Anm.

¹⁾ Nach FIESER, CAMPBELL (*Am. Soc.* 60 [1938], 165) war diese Verbindung 6.8-Dinitrodehydroabietinsäure (S. 448) und aus beigemengter Dehydroabietinsäure entstanden.

Übergang in den Harn bei Menschen und Kaninchen: MALY, *A.* 129 [1864], 102; *J. pr.* 92 [1864], 8. Wirkung auf das Wachstum von Hefen und Milchsäurebakterien: EFFRONT, *r.* 136 [1903], 1556; *C.* 1905 II, 1377.

Analytisches.

Lösungen von Abietinsäure (F: 158°; $[\alpha]_D^{25}$: -75,5° in Alkohol) geben mit Acetanhydrid und 95%iger Schwefelsäure je nach der Konzentration der Lösung rötlichviolette bis blaue Färbungen, die über violette, grüne oder blaue Zwischentöne in Braun übergehen (LA LANDE, *Am. Soc.* 55 [1933], 1536; vgl. LIEBERMANN, *B.* 17 [1884], 1885; ASCHAN, *B.* 55, 2958 Anm.); die Reaktion ist nicht spezifisch (EMDE, *Cellulosech.* 16 [1935], 17). Acetanhydrid läßt sich auch durch andere Säureanhydride ersetzen; bei Anwendung von Säurechloriden, besonders Benzoylchlorid, erhält man grünlichbraune, über Blau und Violett in Braun oder Rötlichbraun übergehende Färbungen (LA L.). Über Farbreaktionen von Abietinsäure-Präparaten vgl. *ferner* MALY, *J. pr.* [1] 86 [1862], 117; MACH, *M.* 15 [1894], 632; NEUBERG, RAUCHWERGER, *C.* 1904 II, 1434; ASCHAN, EKHOLM, *C.* 1919 I, 285; STEINLE, KAHLENBERG, *J. biol. Chem.* 67, 462; WHITBY, *Biochem. J.* 17, 7 Anm. 1. — Bestimmung auf Grund der Bildung von Quecksilber(I)-acetat bei der Umsetzung mit Quecksilber(II)-acetat in essigsaurer Lösung: SCHULZ, *LANDA, Bl.* [4] 31, 1353. Jodzähl von Abietinsäure (F: 165°) nach WILS: 181,9, nach HÜBL: 119,4 (FRICKE, *Allg. Öl- u. Fett-Ztg.* 24 [1927], 45); zur Bestimmung der Jodzähl vgl. a. FAHRION, *Z. ang. Ch.* 14 [1901], 1208, 1227; MACLEAN, THOMAS, *Biochem. J.* 15, 322, 329; MARGOSCHES, FUCHS, *B.* 60, 991; M., F., RUZICKA, *C.* 1928 I, 2884; 1929 I, 2978.

Salze der Abietinsäure.

Löslichkeit verschiedener Salze in organischen Lösungsmitteln: ELLINGSON, *Am. Soc.* 36 [1914], 333. — Ältere Angaben über Salze der Abietinsäure: SIEWERT, *Ztschr. f. d. ges. Naturwiss.* 14 [1859], 330; *J.* 1859, 510; MALY, *Sber. Akad. Wien* [II] 44 [1861], 125; *J. pr.* [1] 86 [1862], 112; 92 [1864], 5; *A.* 129 [1864], 99.

Saures Ammoniumsulfat $\text{NH}_4\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2 + \text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 163° bis 165° (DUPONT, DUBOURG, ROURIS, *Chim. et Ind.* 19, Sonder-Nr., S. 551; *C.* 1928 II, 1434). Leicht löslich in warmem Alkohol und Äther (MACH, *M.* 15 [1894], 635). — Neutrales Ammoniumsulfat $\text{NH}_4\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2$. Prismen. F: 121–122° (DUP., DUB., R.). $[\alpha]_{578}$: -90° (Alkohol) (DUP., DESALBRES, *Bl.* [4] 39, 493). Zieht an der Luft schnell Wasser an und wird gallertartig (DUP., DUB., R.). — Saures Natriumsulfat $\text{NaC}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2 + 3\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Nadeln (aus Wasser). Brechungsindizes der Krystalle: KEENAN, *Am. Soc.* 56 [1934], 1936. F: 170–175° (DUP., DES., BERNETTE, *Bl.* [4] 39, 488), 177° (KESLER, LOWY, FARAGHER, *Am. Soc.* 49, 2900), 205–208° (PALKIN, HARRIS, *Am. Soc.* 56, 1936). $[\alpha]_{578}$: -80° (Wasser; c = 2,5) (DUP., DES., B.); $[\alpha]_D$: -97°; $[\alpha]_{578}$: -102,5° (Alkohol; c = 1) (P., H.). Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser (DUP., DES., B.). — Neutrales Natriumsulfat $\text{NaC}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2$. B. Aus Abietinsäure beim Behandeln mit Natrium-methylat- oder Natriumäthylat-Lösung (LEVY, *Z. ang. Ch.* 18 [1905], 1740; D.R.P. 221889; *C.* 1910 I, 1906; *Frdl.* 10, 94; *B.* 61, 618; 62, 2499; vgl. LESKIEWICZ, *J. pr.* [2] 81 [1910], 416). Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, sehr schwer in Äther (LEVY). — Ultramikroskopische Untersuchungen an wäßr. Lösungen des Natriumsalzes: DARKE, MCBAIN, SALMON, *Pr. roy. Soc.* [A] 98, 403; *C.* 1922 II, 159. Lösungsvermögen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes für verschiedene organische Verbindungen: TAMBA, *Bio. Z.* 145, 421. — Saures Kaliumsulfat $\text{KC}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2 + 3\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Nadeln. F: 180° (DUPONT, DESALBRES, *Bl.* [4] 39, 493), 183° (MACH, *M.* 14 [1893], 199). In organischen Lösungsmitteln, besonders in Alkohol, und in Wasser leichter löslich als das Natriumsulfat (DUP., DES.). $[\alpha]_{578}$: -90° (Alkohol) (DUP., DES.). — Neutrales Kaliumsulfat $\text{KC}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2$. B. Beim Kochen von Abietinsäure mit Kaliumcarbonat in Alkohol + Äther (MACH, *M.* 15 [1894], 633). Aus Abietinsäure und Kaliumäthylat in Alkohol (LESKIEWICZ, *J. pr.* [2] 81, 417). Nadeln (aus Alkohol) (L.). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (M.).

Kupfersalz. Hellblaues Pulver (ELLINGSON, *Am. Soc.* 36 [1914], 333; vgl. SIEWERT, *Ztschr. f. d. ges. Naturwiss.* 14 [1859], 335); grünes Pulver (DUPONT, DESALBRES, *Bl.* [4] 39, 494). Sehr leicht löslich in Äther, spurenweise löslich in Methanol, unlöslich in überschüssigem Ammoniak (COHN, *Ch.* Z. 40 [1916], 791); Löslichkeit und Leitfähigkeit in organischen Lösungsmitteln: GATES, *J. phys. Chem.* 15 [1911], 99. — Silbersalz $\text{AgC}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2$. Farbloses amorphes Pulver. Zersetzt sich rasch am Licht (LEVY, *Z. ang. Ch.* 18 [1905], 1740).

Saures Calciumsalz $\text{Ca}(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2)_2 + 4\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Pulver. F: ca. 190° (Zers.) (DUPONT, DESALBRES, *Bl.* [4] 39, 494). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol. — Neutrales Calciumsalz $\text{Ca}(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2)_2$. Löslich in Äther (LEVY, *Z. ang. Ch.* 18 [1905], 1740). — Saures Strontiumsulfat $\text{Sr}(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2)_2 + 4\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Pulver. F: 155° (DUP., DES.). Löslich in heißem Alkohol und in kaltem Benzol. — Neutrales Bariumsulfat $\text{Ba}(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2)_2$. Zersetzt sich bei ca. 200° (DUP., DES.). Unlöslich in Alkohol, löslich in Benzol. — Zinksalz $\text{Zn}(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2)_2$.