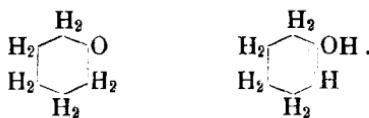


244. C. Mannich: Ueber Tautomerie des Cyclohexanons.

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. April 1906.)

Während Tautomerie an cyclischen Triketonen und Diketonen eine längst festgestellte Erscheinung ist, wofür das Phloroglucin (Cyclohexantrion) und Dihydroresorcin (Cyclohexandion) als Beispiele dienen mögen, sind Thatsachen, die eine Tautomerie an cyklischen Monoketonen erweisen, bisher kaum bekannt geworden. Ich habe deshalb einen typischen Vertreter dieser Körperklasse, das Cyclohexanon, auf Tautomerieerscheinungen hin geprüft und durch Darstellung eines durch directe Acetylierung erhaltenen Essigsäureesters nachweisen können, dass auch das Cyclohexanon nach zwei tautomeren Formen zu reagiren im Stande ist, als Keton und als hydrirtes Phenol (Δ' -Tetrahydrophenol):



Das verwendete Cyclohexanon war aus der Bisulfitverbindung durch Zersetzen mit Natronlauge gewonnen worden, destillirte constant bei 153° und gab bei der Analyse folgende Werthe:

0.1509 g Sbst.: 0.4069 g CO_2 , 0.1393 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$. Ber. C 73.39, H 10.30.

Gef. » 73.54, » 10.35.

Eine Reinigung des Cyclohexanons über die Bisulfitverbindung ist für die folgenden Versuche unbedingt erforderlich, da das käufliche Präparat gegen 30 pCt. Cyclohexanol enthält.

10 g Cyclohexanon wurden mit 30 g frisch destillirtem Essigsäureanhydrid und 6 g Natriumacetat 50 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dann wurde das braune Reactionsproduct in Wasser gegossen, bis zur Lösung des Essigsäureanhydrids geschüttelt, die Säure mit Kalilauge neutralisiert, das Oel isolirt und mit 2-procentiger Sodalösung gewaschen. Sodann wurde es mit der fünffachen Menge Natriumbisulfitlösung längere Zeit geschüttelt, um unverändertes Keton zu entfernen. Es wurden 5 g Natriumbisulfitverbindung erhalten. Der sich an Bisulfit nicht bindende Theil des Oeles wurde mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt, getrocknet und destillirt. Die Hauptmenge ging bis 184° über, ca. 2 g verblieben als schmieriges Oel im Kolben. Bei der zweiten Destillation wurde die bei $180-182^{\circ}$ siedende Fraction (Gewicht 5.5 g) besonders aufgefangen. Sie bildete ein farbloses, angenehm fruchtätherartig riechendes Oel.

0.1498 g Sbst.: 0.3753 g CO₂, 0.1150 g H₂O. — 0.1525 g Sbst.: 0.3821 g CO₂, 0.1196 g H₂O.

C₈H₁₂O₂. Ber. C 68.51, H 8.64.

Gef. • 68.33, 68.34, • 8.59, 8.77.

Die Verbindung trägt den Charakter eines Esters, denn sie lässt sich glatt durch halbstündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseifen.

0.6096 g erforderten zur Verseifung 246.4 mg KOH. Daraus ergibt sich die Verseifungszahl 404, während sich für CH₃.CO.OC₈H₉ 401 berechnet.

Bei der Verseifung wird Cyclohexanon zurückgebildet, wie sich aus folgendem Versuche ergiebt. 0.5 g Acetylverbindung, 0.5 g Semicarbazidchlorhydrat und 0.5 g Kalihydrat wurden in einer genügenden Menge verdünntem Alkohol gelöst und 3 Tage stehen gelassen. Darauf wurde die Flüssigkeit im Vacuum concentrirt, wobei sich eine reichliche Krystallisation abschied. Nach dem Umkristallisiren lag der Schmelzpunkt bei 166—167°; die Verbindung erwies sich als identisch mit dem Semicarbazon des Cyclohexanons, das zum Vergleich noch besonders dargestellt wurde.

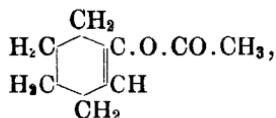
Durch Oxydationsmittel wird der Essigsäureester sehr leicht angegriffen. Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung wird fast augenblicklich reducirt, bis 6 Atome Sauerstoff verbraucht sind. Dabei entsteht glatt Adipinsäure, die durch den Schmp. 149.5° und das Silbersalz charakterisiert wurde.

0.244 g Sbst.: 0.1459 g Ag.

C₆H₁₀O₄Ag₂. Ber. Ag 59.66. Gef. Ag 59.79.

Der Effect ist also der nämliche, als ob man Cyclohexanon oxydirt hätte.

Aus dieser Untersuchung ergiebt sich, dass die durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid aus dem Cyclohexanon erhaltene Verbindung vom Sdp. 180—182° der Acetylester des *Δ¹*-Tetrahydrophenols ist von der Constitution:



womit der tautomere Charakter des Cyclohexanons erwiesen ist. Ich hoffe, in einiger Zeit weitere experimentelle Belege für Tautomerie an cyclischen Ketonen erbringen zu können.