

0.1204 g Sbst. brauchten zur Neutralisation 7.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge
(ber. für $C_9H_5O_3$ 7.34 ccm).

Das durch Verseifung von Phenylglycidsäureäthylester erhaltene Kaliumsalz liefert Phenylglycidsäure vom gleichen Schmp. 83–84° und ein saures Kaliumsalz, dem nach der Titration die gleiche Zusammensetzung wie dem oben beschriebenen zukommt.

0.1201 g Sbst. brauchten zur Neutralisation 3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kaliilauge
(ber. für $C_9H_7O_3K + C_9H_5O_3 + 2H_2O$ 2.99 ccm).

Hrn. Dr. E. Gmelin danke ich bestens für seine eifrige Mitarbeit an den in dieser und der vorangehenden Mitteilung beschriebenen Versuchen.

162. W. Sobecki: Beiträge zur Kenntnis einiger Δ^1 -Cyclohexen-Derivate.

(Eingegangen am 1. April 1910.)

Das Ziel, welches ich verfolgte, war der Ersatz eines Bromatoms im 1.4-Dibrom-cyclohexan durch die Amidogruppe, um so zu einem 1.4-Amino-brom-cyclohexan zu gelangen. Ermutigt durch die Vermutung v. Baeyers, daß Anilin auf das 1.4-Dibromcyclohexan substituierend¹⁾ einwirke, glaubte ich zum Ziele zu kommen, indem ich Phthalimidkalium auf das Dibromid einwirken ließ. Dieses wurde nach den Angaben v. Baeyers (loc. cit.) hergestellt.

Einwirkung von Phthalimidkalium auf 1.4-Dibrom-cyclohexan. 3 Teile Dibromid wurden mit 1 Teil Phthalimidkalium 6–8 Stdn. auf 180–190° erhitzt, nach welcher Zeit die silberglänzenden Blättchen des Phthalimidkaliums verschwunden waren. Die flüchtigen Reaktionsprodukte wurden mit Wasserdampf abgeblasen. Der Kolbenrückstand wurde mit Wasser gut ausgewaschen und aus Alkohol, in dem er sich schwer löste, umkrystallisiert. Die ausgeschiedenen Krystalle waren halogenfrei. Nach dem Umkrystallisieren aus 40-proz. Essigsäure zeigte das Produkt den Schmp. 227–228° des Phthalimids (228–229°) und wies überhaupt alle Eigenschaften des letzteren auf. Bei der Zersetzung einer größeren Menge des ungereinigten Produkts (von der Verarbeitung von etwa 200 g Dibromid herrührend) durch konzentrierte Natronlauge in der Hitze konnte außer einer reichlichen Menge Ammoniak keine organische Base gefaßt werden; Substitution ist mithin gar nicht eingetreten.

Die bei der Einwirkung von Phthalimidkalium auf das 1.4-Dibromcyclohexan gebildeten, resp. unverändert gebliebenen, mit Wasserdampf flüchtigen Bestandteile wurden dem wäßrigen Destillat mittels

¹⁾ Ann. d. Chem. **278**, 91 [1894].

Äther entzogen und getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Nach dreimaligem Fraktionieren erhielt ich einen einheitlich bei 54—54.5° bei 15 mm siedenden Körper, dessen Analyse auf ein Brom-cyclohexen stimmt, aus dessen Bildungsweise eindeutig hervorgeht, daß es das Δ^3 -Derivat sein muß.

0.1862 g Sbst.: 0.3020 g CO₂, 0.1026 g H₂O. — 0.2485 g Sbst.: 0.2891 g AgBr.

C₆H₉Br. Ber. C 44.70, H 5.64, Br 49.66.

Gef. » 44.24, » 5.86, » 49.51.

Da das Δ^3 -Bromcyclohexen bei höherer Temperatur vom Luftsauerstoff leicht verharzt wird, so wurde seine Darstellung folgendermaßen modifiziert: es wurde 1 Teil Phthalimidkalium mit 3 Teilen 1.4-Dibromcyclohexan in einer evakuierten, zugeschmolzenen Glasbirne 20 Stunden lang auf 160—165° erhitzt, im übrigen aber wie oben verfahren. Es wurden aus 75 g Dibromid und 25 g Phthalimidkalium unter Wiedergewinnung von 48 g Dibromcyclohexan nur 9 g des ungesättigten Bromids erhalten.

Bei der Bromwasserstoff-Abspaltung mittels Phthalimidkalium ist es mir nicht gelungen, Dihydrobenzol nachzuweisen, während bei einem Versuch mit wenig Chinolin dieses zum Hauptprodukt wurde. Das Δ^3 -Bromcyclohexen ist, frisch im Vakuum destilliert, eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit, deren Geruch demjenigen des Allylbromids ähnelt. Erst nach 2—3-wöchigem Stehen beginnt es sich braun zu färben, wodurch es sich von seinem Δ^2 -Isomeren deutlich unterscheidet¹⁾. Schwefelsaure Permanganatlösung wird rasch entfärbt. Mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine intensive Rotfärbung. Unter Atmosphärendruck siedet das Bromid unter teilweiser Zersetzung bei 160—163°, seine Dichte beträgt $d_4^{15} = 1.3772$.

Tribrom-cyclohexan.

Das Δ^3 -Bromcyclohexen addiert Brom; es werden jedoch nur die ersten Anteile momentan aufgenommen. Das Produkt, welches durch Zusammenbringen entsprechender Mengen von Brom und Bromid entsteht, ist ein Öl, das nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte und deshalb ohne weitere Reinigung der Analyse unterworfen wurde.

0.2457 g Sbst.: 0.4284 g AgBr.

C₆H₉Br₃. Ber. Br 74.73. Gef. Br 74.20.

Synthese der Δ^3 -Cyclohexen-carbonsäure (Δ^3 -Tetrahydrobenzoesäure).

Δ^3 -Bromcyclohexen und Magnesium reagieren in absolut ätherischer Lösung leicht mit einander, ohne daß Jodzusatz erforderlich ist. Die aus 8 g

¹⁾ Crossley, Journ. Chem. Soc. 85, 1403 [1904].

Bromid, 1,2 g Magnesium und 20 g Äther erhaltene Lösung von Magnesiumbromcyclohexen wurde unter 0° abgekühlt und mit einem Überschuß von festem Kohlendioxyd versetzt, wobei sich die Reaktion unter starkem Schäumen vollzog. Das mit Eiswasser und verdünnter Salzsäure versetzte Reaktionsprodukt wurde ausgeäthert und das restierende Öl in Kalilauge gelöst, die alkalionlöslichen Bestandteile mit Äther entzogen, darauf die alkalische Lösung angesäuert, das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das sauer reagierende, stark nach Baldrian riechende Öl wurde nun im Vakuum destilliert und darauf bei Atmosphärendruck der Destillation unterworfen, wobei es vollständig zwischen 236—236,5° (korrigiert nach Chinolin) überging. Ausbeute 1,2 g.

Die Eigenschaften dieser Säure stimmen überein mit denjenigen, die Perkin jun.¹⁾ für die Δ^3 -Cyclohexencarbonsäure angibt (Sdp. 237°). Beim Abkühlen mit Eis erstarrt die Säure krystallinisch und schmilzt dann im Capillarrohr bei 13—15°, übereinstimmend mit Perkins Befund »about 13°«. Die Dichte der Säure betrug $d_4^{15} = 1.081$. Gegen Luftsauerstoff ist sie beständig, zum Unterschied von der Δ^2 -Cyclohexencarbonsäure.

Das Silbersalz bildet feine, lange Nadeln, die sich am Licht etwas färben.

0.1133 g Subst. (bei 100° getrocknet): 0.0527 g Ag.

C_7H_9Ag . Ber. Ag 46.51. Gef. Ag 46.51.

Auch das Calciumsalz krystallisiert in schönen Nadeln.

Zur Überführung der Δ^3 -Cyclohexencarbonsäure in die γ, δ -Dibromhexahydrobenzoesäure wurden 0.25 g der ersteren nach der Vorschrift Perkins bromiert und das entstandene Brom-Additionsprodukt aus wasserfreier Ameisensäure umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 84—86°, so wie er von Perkin jun. für die γ, δ -Dibromhexahydrobenzoesäure angegeben wird.

Synthese des Δ^3 -Cyclohexen-aldehyds (Δ^3 -Tetrahydro-benzaldehyds).

Dieser Aldehyd wurde nach der Methode von Bodroux²⁾ dargestellt. Wegen seiner überaus großen Polymerisierbarkeit waren die Ausbeuten sehr schlecht, von vier ausgeführten Versuchen gab der folgende das beste Resultat: Zu der aus 8 g Δ^3 -Bromcyclohexen, 1,2 g Magnesium und 20 g absolutem Äther erhaltenen Organomagnesiumverbindung wurden 7 g über Natrium getrocknetes Toluol zugegeben und der Äther darauf aus dem Wasserbade abdestilliert; 6 g Orthoameisensäureester wurden nun zu der auf dem Wasserbade erhitzten Masse tropfenweise zugesetzt, wobei sich eine ziemlich heftige

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 85, 431 [1904].

²⁾ Compt. rend. 138, 92, 700 [1904].

Reaktion kundgab. Nach der Zersetzung der komplexen Magnesiumsalze mit Salzsäure wurde das Toluol im Vakuum auf dem Wasserbade möglichst vollständig abdestilliert. Das zurückgebliebene rohe Acetal wurde nun 5—10 Minuten lang mit verdünnter Schwefelsäure 1:4 am Rückflußkühler gekocht. Durch die Einwirkung der Schwefelsäure geht dabei wohl der größte Teil des Aldehyds infolge von Polymerisation verloren. Die Reinigung des Aldehyds geschah durch die Bisulfitverbindung, aus der er mittels verdünnter Sodalösung freigemacht und mit Äther aufgenommen wurde. Das Trocknen der ätherischen Lösung geschah mit geschmolzenem Natriumsulfat nicht länger als eine halbe Stunde, da sich der Aldehyd auch in ätherischer Lösung rasch polymerisiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde die geringe Menge Aldehyd im Vakuum destilliert, wobei er unter 17 mm Druck bei etwa 58° übergang. Die Ausbeute betrug bei diesem Versuch 0.2 g; der Aldehyd wurde sofort in ein gewogenes Glaskügelchen hineingebracht und analysiert.

0.1718 g Subst.: 0.4770 g CO₂, 0.1536 g H₂O.

C₇H₁₀O. Ber. C 76.26, H 9.17.

Gef. » 75.73, » 10.00.

Die unvollkommenen Analysenzahlen sind auf das kurze Trocknen zurückzuführen. Der Δ^3 -Cyclohexenaldehyd besitzt einen äußerst unangenehmen Geruch, der zugleich an Benzaldehyd und weit mehr noch an Isovalerylaldehyd erinnert. Aus ammoniakalischer Silberlösung wird bereits in der Kälte schnell ein Silberspiegel abgeschieden. Eine Lösung von Brom in Chloroform wird beim Hinzufügen des Aldehyds momentan ohne Bromwasserstoff-Entwicklung entfärbt. Kaliumpermanganat wird sehr rasch reduziert. Die Dichte des Δ^3 -Cyclohexenaldehyds war $d_4^{15} = 0.9524$.

Der Siedepunkt wurde nach der Methode von Siwoloboff¹⁾ zu 163.5—164.5° gefunden, wobei allerdings eine geringe Polymerisation eintreten scheint.

Das Semicarbazon wurde durch Vermischen einer alkoholischen Lösung des Aldehyds mit einer konzentrierten Lösung von salzsaurem Semicarbazid unter Zusatz von Natriumacetatlösung dargestellt. Es fiel sofort aus und wurde abgesaugt, getrocknet, in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt. Schmp. 153.5—154.5°.

0.0624 g Subst.: 14.1 ccm N (16°, 748 mm). — 0.0544 g Subst.: 12.2 ccm N (18°, 750 mm).

C₈H₁₃N₃O. Ber. N 25.19. Gef. N 25.79, 25.43.

Breslau, Chem. Institut der Universität.

¹⁾ Diese Berichte 19, 795 [1886].