

cyclohexanons-5 läßt sich zur Säure verseifen, wenn auch vielleicht weniger glatt. Dagegen haben wir uns ohne jeden Erfolg bemüht, das Oxynitril aus dem 1-Methyl-cyclohexanon-2 in die Säure überzuführen, obwohl wir die Versuchsbedingungen in mannigfacher Weise abänderten. Wohl bildete sich bei verschiedenen Versuchen Salmiak, aber die Reaktionsprodukte bestanden regelmäßig aus Gemischen indifferenter Substanzen, in erster Linie wohl aus unverändertem Keton und dessen Kondensationsprodukten. Die Blausäure scheint daher aus diesem Nitril sehr leicht wiederabgespalten zu werden, und ähnlich werden sich vermutlich auch andere Cyanhydrine mit *ortho*-ständigen Substituenten verhalten.

Übrigens verlieren die Oxynitrile, die durch saure Medien in normaler Weise verseift werden, unter dem Einfluß von Alkali gleichfalls Blausäure. So scheidet sich beispielsweise sofort Cyankalium aus, wenn man das Cyanhydrin aus Cyclohexanon zu einer absolut-alkoholischen Kalilauge gibt.

Ein weiteres Hindernis auf dem Wege zu den ungesättigten Säuren bildet die große Beständigkeit der Oxsäuren gegen wasserabspaltende Mittel. Es war allerdings schon von früheren Versuchen her bekannt, daß die gesättigten hydroaromatischen α -Oxy-carbonsäuren weit weniger zur Wasserabspaltung neigen als die entsprechenden aliphatischen Verbindungen oder die ungesättigten cyclischen Oxsäuren. Aber die Widerstandsfähigkeit dieser Substanzen gegen wasserentziehende Mittel aller Art erwies sich bei unseren Versuchen doch noch größer, als wir erwartet hatten. Weder Kalumbisulfat, noch Chlorzink, Ameisensäure, Essigsäureanhydrid, Phosphorpentoxyd, Phosphoroxychlorid oder Thionylchlorid bewirkten eine glatte Wasserentziehung, obwohl die Versuchsbedingungen vielfach verändert wurden. Zwar wurden bei manchen Versuchen die ungesättigten Säuren oder deren Ester gewonnen, aber die Ausbeute und Reinheit der Präparate ließ in der Regel sehr zu wünschen übrig. So kann man z. B. die Ester der Cyclohexanolcarbonsäure und der Cyclopentanolcarbonsäure durch Erhitzen mit Kalumbisulfat allmählich in die ungesättigten Säuren überführen, aber der Prozeß verläuft — namentlich bei dem Cyclohexanderivat — so langsam, daß bei der langen Dauer des Erhitzens das ungesättigte Produkt mehr oder weniger polymerisiert wird.

In anderen Fällen verhindern Nebenreaktionen die Reindarstellung der Präparate. Beispielsweise läßt sich der Cyclohexanolcarbonsäure-äthylester durch Phosphorpentachlorid ziemlich glatt in den ungesättigten Ester verwandeln, aber die Präparate sind nicht völlig chlorfrei, so daß dieses Verfahren wohl für präparative Zwecke anwendbar ist, nicht aber zur Herstellung von völlig reinen Verbindungen, wie wir sie für unsere Zwecke brauchten.

Verhältnismäßig die besten Erfahrungen haben wir mit konzentrierter Schwefelsäure als wasserentziehendem Mittel gemacht. Die freien Oxsäuren werden allerdings dadurch in Keton und Ameisensäure gespalten, aber bei Verwendung der Ester bekommt man die ungesättigten Säuren in recht reinem Zustande. Wie hoch sich dabei die Ausbeute steigern läßt, können wir nicht angeben, da wir keine systematischen Versuche darüber ange stellt haben.

Da die Cyanhydrine im allgemeinen leicht zu erhalten sind, lag es nahe zu versuchen, diese in ungesättigte Nitrile zu verwandeln und dann diese Verbindungen zu verseifen. Jedoch verliefen diese Versuche noch weniger befriedigend, denn selbst im günstigsten Fall wurden nur kleine Mengen der ungesättigten Säuren gewonnen. Einige Einzelheiten sind im experimentellen Teil angegeben.

Spektrochemisch verhalten sich die Oxsäuren und ihre Ester völlig normal. Liegen Gemische von Oxyderivaten und den zugehörigen ungesättigten Verbindungen vor, so findet man zu hohe Werte für die Molrefraktion, wenn man sie auf den Oxykörper, zu niedrige, wenn man sie auf das ungesättigte Derivat berechnet. Man kann daher aus dem Grad der Abweichung ungefähr die Zusammensetzung derartiger Gemische ermitteln und die fortschreitende Wasserabspaltung am raschesten und einfachsten auf diese Weise verfolgen. Genaus ist die Methode in diesem Fall freilich nicht, da der Einfluß der etwa eingetretenen Polymerisation nicht in Rechnung gestellt werden kann.

Experimentelles.

Cyanhydrin und Oxsäure aus Cyclohexanon.

Daß man aus Cyclohexanon nach der alten Methode mit naszierender Blausäure unter Umständen Nitril und Oxsäure in vor trefflicher Ausbeute gewinnen kann, hat Bucherer¹⁾ gezeigt, der bei einem Versuch 90% der Theorie an Säure erhielt. Bucherer²⁾ hebt aber selber hervor, daß man hierbei sehr vom Zufall abhängig ist, denn bei scheinbar gleicher Ausführung der Versuche waren die Ausbeuten mitunter sehr schlecht.

Ähnliches gilt anscheinend für ein von Tarbouriech³⁾ angewandtes Verfahren, der aus dem Keton und sehr konzentrierter Cyankaliumlösung ein Kaliumderivat des Oxynitrils bereitete und dieses verseifte. Wenigstens hatten wir bei der Nacharbeitung keinen Erfolg.

¹⁾ B. 27, 1230 [1894]. ²⁾ Vergl. Dissertation, Leipzig 1894, S. 22.

³⁾ C. 1909, II, 1869.

Dagegen lieferte uns die Ultée'sche Methode ausnahmslos vorzügliche Ausbeuten. Als beispielsweise das aus 15 g Keton und 5 g wasserfreier Blausäure entstandene braungelbe Öl $\frac{1}{2}$, Stde. mit 50 g konzentrierter Salzsäure gekocht worden war, erstarrte beim Erkalten das Ganze zu einem Brei, der aus Salmiak und Oxsäure bestand. Man zog mit Äther aus und verdampfte zur Trockne. Die hinterbliebene Cyclohexanol-1-carbonsäure-1 schmolz nach dem Waschen mit Petroläther bei 106—107° und wog 21 g, statt theoretisch 22 g. Die Ausbeute betrug also rund 95% der Theorie:

Durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Benzin, aus dem sich die Substanz in farblosen, fettglänzenden Blättchen abscheidet, ließ sich der Schmelzpunkt auf 108—109° erhöhen. Auch Aloy und Rabaut¹⁾ fanden den Schmelzpunkt bei 108°, während Bucherer ihn zu 106—107° angibt.

Aus dem Cyanhydrin kann an Stelle der freien Säure deren Äthylester gewonnen werden, wenn man in alkoholischer Lösung mit Salzsäure versetzt.

Bei einem Versuch löste man das aus 65 g Keton bereitete Nitril in 400 ccm absolutem Alkohol, sättigte die Lösung unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff und ließ sie über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Als die Flüssigkeit darauf unter Rückfluß gekocht wurde, schied sich bald Salmiak ab. Nach etwa 5 Stdn. filtrierte man, destillierte den Alkohol ab und gab zum Rückstand Wasser. Das abgeschiedene dunkelrote Öl nahm man in Äther auf und schüttelte die Lösung mit konzentrierter wässriger Pottasche durch, wobei der ätherische Auszug eine hellgelbe Farbe annahm. Nun wurde über Natriumsulfat getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Man erhielt so gegen 60 g Ester, der unter 13 mm Druck zwischen 93° und 98° überging. Bei der zweiten Destillation siedete die Hauptmenge unter dem gleichen Druck bei 96—97°. Tabouriech (a. a. O.) fand den höheren Siedepunkt $Sdp._{10} = 111^\circ$.

Der Ester stellte zuerst ein farbloses Öl dar, das im Gegensatz zum Äthylester der entsprechenden Cyclopentanolcarbonsäure sich nicht mit Wasser in jedem Verhältnis mischt. Während der Weihnachtsferien erstarrte das Präparat und konnte aus stark gekühltem niedrigsiedendem Petroläther in farblosen, langen, dünnen, seideglänzenden Nadeln gewonnen werden. Schmp. 20—22°.

Später wurde beobachtet, daß der Ester beim Erstarren zunächst lange, glasglänzende, durchsichtige, derbe Prismen bildet, die sich

¹⁾ C. 1913, II, 239.

beim Stehen allmählich in die oben beschriebenen, oft haarfeinen Kry-
stalle verwandeln, die dabei weit in den Raum hineinwachsen.

$\text{Sdp.}_{15} = 99-101^\circ$. — $d_4^{17.0} = 1.0471$. — $d_4^{20} = 1.044$. — $n_\alpha = 1.45418$,
 $n_D = 1.45675$, $n_\beta = 1.46222$, $n_\gamma = 1.46700$ bei 17.0° . — $n_D^{20} = 1.4554$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{16}O' O''$. . .	44.55	44.74	0.66	1.08
Gef.	44.53	44.75	0.68	1.08
EM	- 0.02	+ 0.01	+ 0.02	± 0.00
$E\Sigma$	- 0.01	+ 0.01	+ 3 %	± 0 %

Bei dem oben erwähnten Versuch blieben nach der ersten Destillation des Esters 14 g eines krystallinischen Rückstandes im Kolben, der aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wurde. Die Substanz war stickstoffhaltig und wurde durch starke Kalilauge zur Cyclohexanolcarbonsäure verseift, stellte also das Amid dieser Säure dar, was durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt wurde.

0.1906 g Sbst.: 16.4 ccm N (14° , 735 mm).

$C_7H_{13}O_3N$. Ber. N 9.8. Gef. N 9.8.

Glasglänzende, farblose Nadeln aus Essigester. Schmp. 128—129° (Tabouriech: 124°). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol, Eisessig und heißem Essigester, schwer in Benzol, sehr schwer in Benzin und Petroläther.

Cyanhydrin aus 1-Methyl-cyclohexanon-2.

Als 15 g Methyl-cyclohexanon und 7 ccm wasserfreie Blausäure mit einem Tropfen Cyankaliumlösung versetzt wurden, siedete das Gemisch ebenso lebhaft auf wie bei den Versuchen mit Cyclohexanon. Um ein reines Präparat des Nitrils für die Analyse zu gewinnen, nahm man das Rohprodukt in Äther auf, entfernte die überschüssige Blausäure durch Schütteln mit Sodalösung und dann mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat und destillierte den Äther im Vakuum ab. Der Rückstand, ein schwach gelbliches Öl, wurde ohne weitere Reinigung analysiert, da sich diese Cyanhydrate im Vakuum der Wasserstrahlpumpe nicht unzersetzt destillieren lassen.

0.1832 g Sbst.: 16.4 ccm N (14° , 725 mm).

$C_8H_{13}ON$. Ber. N 10.1. Gef. N 10.1.

Wie bemerkt, blieben alle Versuche, das Nitril zur Säure oder zum Ester zu verseifen, erfolglos. Auch bei wochenlangem Stehen einer ätherischen Lösung des Nitrils mit konzentrierter Salzsäure wurde, wie bei anderen Versuchen, Salmiak abgeschieden, ohne daß eine organische Säure gebildet wurde.

Cyanhydrin und Oxysäure aus 1,3-Dimethyl-cyclohexanon-5.

Die Bildung des Cyanhydrins aus Keton und wasserfreier Blausäure verlief glatt in der üblichen Weise.

Zur Verseifung löste man das aus 6 g Keton gewonnene Nitril in 20 g konzentrierter Salzsäure und erwärme, wobei sich sofort zwei Schichten bildeten. Man kochte 1 Stunde, nahm nach dem Erkalten das Gemisch der Reaktionsprodukte in Äther auf und zog die Säure durch Schütteln mit Sodalösung aus. Im Äther blieb ziemlich viel indifferentes Öl, das inkonstant siedete und nicht weiter untersucht wurde.

Die 1,3-Dimethyl-cyclohexanol-5-carbonsäure-5 wurde aus der Sodalösung durch Salzsäure gefällt und aus Benzin umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 1.4 g reine Säure; Versuche zur Verbesserung der Ausbeute und zur Überführung des Nitrils in den Ester haben wir nicht angestellt.

Die Säure krystallisiert in farblosen, fettglänzenden Blättchen und schmilzt bei 124—125°.

0.1296 g Sbst.: 0.2990 g CO_2 , 0.1084 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 62.7, H 9.4.

Gef. » 62.9, • 9.4.

Versuche zur Abspaltung von Wasser aus der Cyclopentanol-1-carbonsäure-1 und ihrem Äthylester.

Die Oxysäure wurde nach der Vorschrift von Meerwein und Unkel (a. a. O.) dargestellt.

Ohne Verdünnungsmittel wirkt Phosphorpentoxyd beim Erwärmen zu heftig auf die Säure ein; in siedendem Äther findet keine Umsetzung statt. Als dagegen die Oxysäure mit dem halben Gewicht Pentoxyd in benzolischer Lösung erhitzt wurde, entstand die gewünschte Cyclopentencarbonsäure, jedoch betrug die Ausbeute an reiner Säure nur etwa 10 % der Theorie.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid konnte aus der Oxysäure kein Wasser abgespalten werden.

Als der Äthylester der Säure 4 Stunden mit der 1½-fachen Menge Kaliumbisulfat auf 150—160° erhitzt worden war, zeigte die Untersuchung der physikalischen Konstanten des Reaktionsproduktes, daß es noch viel unveränderten Ester enthielt. Es wurde daher weiter 5—6 Stunden auf 170—180° erhitzt. Jetzt war die größte Menge in den Cyclopenten-1-carbonsäureäthylester-1 umgewandelt, doch war die Reaktion immer noch nicht vollendet.

Der noch nicht beschriebene Äthylester der Cyclopentanolcarbonsäure wurde aus der freien Säure mit Alkohol und Schwefel-

säure gewonnen und stellt eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit dar, die ebenso wie der Methylester, mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar ist. Er siedet unter 20 mm Druck bei 99°.

63.23 mg Sbst.: 140.2 mg CO_2 , 52.0 mg H_2O^1 .

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$. Ber. C 60.8, H 8.8.

Gef. > 60.5, > 9.2.

$d_4^{16.1} = 1.0603$; daraus $d_4^{16.4} = 1.0604$. — $d_4^{20} = 1.057$. — $n_a = 1.44897$, $n_D = 1.45160$, $n_\beta = 1.45693$, $n_\gamma = 1.46171$ bei 16.0°. — $n_D^{20} = 1.4498$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}'\text{O}'\text{O}''$	39.95	40.12	0.59	0.97
Gef.	39.98	40.18	0.61	0.98
EM	+ 0.03	+ 0.06	+ 0.02	+ 0.01
EΣ	+ 0.02	+ 0.04	+ 3 %	+ 1 %

Auch der schon bekannte Methylester wurde optisch untersucht.

Sdp.₁₆ = 85°; Meerwein und Unkel²⁾: Sdp.₁₆ = 84°. — $d_4^{17.4} = 1.1043$; daraus $d_4^{17.0} = 1.1047$. — $d_4^{20} = 1.102$. — $n_a = 1.45445$, $n_D = 1.45672$, $n_\beta = 1.46297$, $n_\gamma = 1.46707$ bei 17.0°. — $n_D^{20} = 1.4554$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}'\text{O}'\text{O}''$	35.35	35.50	0.52	0.86
Gef.	35.36	35.51	0.53	0.84
EM	+ 0.01	+ 0.01	+ 0.01	- 0.02
EΣ	+ 0.01	+ 0.01	+ 2 %	- 2 %

Versuche zur Abspaltung von Wasser aus Cyclohexanol-1-carbonsäure-1 und ihrem Äthylester.

1. Kaliumbisulfat entzieht bei 170—180° dem Äthylester der Säure viel schwerer Wasser als dem entsprechenden Cyclopentanderivat. Gleichzeitig polymerisiert sich das Reaktionsprodukt während des Erhitzen erheblich stärker, so daß eine glatte Bildung des Cyclohexencarbonsäureesters auf diesem Wege nicht zu erzielen ist.

2. Chlorzink ist bei 150° fast ohne Einwirkung auf den Ester der Oxsäure.

3. Phosphorpenoxyd reagiert heftig mit dem Ester, so daß man anfangs kühlen muß; später kann das Gemisch auf dem Wasserbade erhitzt werden. Aus dem Reaktionsprodukt konnte reiner, ungesättigter Ester nicht isoliert werden.

4. Besser wirkt Phosphoroxychlorid; doch verharzt ein beträchtlicher Teil des Reaktionsproduktes, so daß auch dieses Mittel nicht zu empfehlen ist.

¹⁾ Diese Mikroanalyse wurde von anderer Seite ausgeführt.

²⁾ A. 376, 157 [1910].

5. Ein Versuch, der nach Darzens¹⁾ mit Thionylchlorid in Pyridin ausgeführt wurde, lieferte nach der Aufarbeitung ein Gemisch von etwa gleichen Teilen Cyclohexanol- und Cyclohexen-carbonsäure.

6. 11 g Oxsäureester wurden nach und nach mit 15 g fein gepulvertem Phosphorpentachlorid versetzt. Es fand eine lebhafte Reaktion statt, bei der reichlich Salzsäure entwich. Zum Schluß erwärme man $\frac{3}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade, fügte Eis und Salzsäure hinzu, nahm das abgeschiedene Öl in Äther auf, schüttelte mit Sodalösung durch, trocknete über Natriumsulfat, verdampfte den Äther und rektifizierte den Rückstand im Vakuum. Bei der zweiten Destillation siedete die Hauptmenge bei 91—92.5° unter 12 mm Druck und erwies sich als Cyclohexen-1-carbonsäureäthylester-1 oder Δ^1 -Tetrahydro-benzoësäureester. Die Ausbeute war ziemlich befriedigend, doch enthielt das Präparat etwas Chlor — 0.7% —, das weder durch Kochen mit Dimethylanilin, noch durch Destillation über Silberpulver entfernt werden konnte.

7. Trägt man die freie Cyclohexanol-carbonsäure in kalte konzentrierte Schwefelsäure ein, so entwickelt sich sofort in Massen Kohlenoxyd. Nach Beendigung der Reaktion besteht der Rückstand im wesentlichen aus Cyclohexanon, dem etwas Δ^1 -Tetrahydrobenzoësäure beigemengt ist.

8. 8 g Äthylester der Oxsäure wurden mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und 24 Stdn. stehen gelassen. Kohlenoxyd wurde nicht abgespalten. Beim Aufgießen auf Eis schied sich eine halbfeste Masse ab, die in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Durchschütteln mit Sodalösung hinterließ der Äther beim Verdampfen 1—2 ccm eines Öles, das im Vakuum unscharf siedete und nicht weiter untersucht wurde. Aus der Sodalösung fiel auf Zusatz von Schwefelsäure die Tetrahydro-benzoësäure erst ölig aus; nachdem sie aber in Äther über Natriumsulfat getrocknet war, konnte sie nach dem Verjagen des Äthers durch Eiskühlung zum Erstarren gebracht werden und schmolz bei etwa 36°. Bei der Destillation ging unter 11 mm Druck nach einem sehr geringen Vorlauf alles zwischen 133° und 134° über. Das Destillat erstarnte zu einer harten Krystallmasse und schmolz bei 38—39°. In der Literatur²⁾ wird der Schmelzpunkt der Säure zu 29° angegeben.

Die Ausbeute betrug etwa 2 g reiner Säure, doch wird sie sich voraussichtlich beim Arbeiten in größerem Maßstabe steigern lassen.

¹⁾ C. 1911, II, 196.

²⁾ Aschan, A. 271, 267 [1892].

Versuche zur Abspaltung von Wasser aus den Cyanhydrinen.

Das Nitril der Cyclohexanol-carbonsäure wurde der Einwirkung von Kaliumbisulfat, konzentrierter Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd und Phosphoroxychlorid unterworfen. Mit dem letzten Mittel wurden nur harzige Produkte erhalten. In den anderen Fällen wurde nach der Verseifung des Reaktionsproduktes in der Hauptsache entweder zurückgebildete Oxysäure oder ein stickstoffhaltiger Körper vom Schmp. 196—197° gewonnen. Ungesättigte Säure entstand regelmäßig nur in so geringer Menge, daß diese Methoden als Darstellungsweisen nicht in Betracht kommen konnten.

Die stickstoffhaltige Substanz entsteht besonders reichlich aus dem Nitril und kalter, konzentrierter Schwefelsäure. Sie kristallisiert aus Alkohol in glasglänzenden, farblosen Nadeln, löst sich nicht in Laugen und ist in der Kälte beständig gegen Permanganat. Kochende Laugen verändern sie nicht, dagegen wird sie durch konzentrierte Salzsäure unter Abspaltung von Ammoniak zur Cyclohexanol-carbonsäure verseift. Den Analysen zufolge enthält sie ein Stickstoffatom auf zwei Reste des Ausgangsmaterials, doch läßt sich aus den erhaltenen Zahlen keine wahrscheinliche Formel ableiten. Auf eine nähere Untersuchung wurde verzichtet.

Versuche mit dem Nitril der 1-Methyl-cyclohexanol-2-carbonsäure-2 verliefen ähnlich, nur wurde niemals eine dem eben besprochenen Körper analoge Substanz beobachtet.

Erwähnt sei, daß bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid regelmäßig ungesättigte Produkte entstanden, die Stickstoff und Chlor enthielten. Anscheinend spaltet somit das ursprüngliche Reaktionsprodukt zum Teil Salzsäure und zum Teil Blausäure ab, doch gelang es nicht, durch fraktionierte Destillation die Gemische in ihre Bestandteile zu zerlegen.

Marburg, Chemisches Institut.