

Umkrystallisieren aus Methanol weiße, verfilzte Nadeln vom Schmp. 192° bildet.

24.27 mg Sbst.: 52.30 mg CO₂, 9.47 mg H₂O.

C₁₃H₁₁O₅(O.CO.CH₃). Ber. C 58.82, H 4.57.

C₁₃H₁₀O₄(O.CO.CH₃)₂. Ber. C 58.62, H 4.59. Gef. C 58.77, H 4.36.

Mol.-Gew.: 17.1 mg Sbst. in 104.0 mg Campher: Δ = 18° (2×).

C₁₅H₁₄O₇. Ber. Mol.-Gew. 306. C₁₇H₁₀O₈. Ber. Mol.-Gew. 348. Gef. Mol.-Gew. 365.

Bei der Kuppelung mit 2 Mol. Diazobenzol in soda-alkalischer Lösung wird Methylen-bis-triacetsäure gespalten. Es entsteht ausschließlich Benzol-azo-triacetsäure vom Schmp. 188–189°. Misch-Schmp. mit einem Vergleichs-Präparat unverändert.

Benzal-bis-triacetsäure: 1 g Triacetsäure in 3 ccm Eisessig wird 15 Min. mit 1 g Benzaldehyd gekocht. Nach dem Erkalten versetzt man mit einigen Tropfen Wasser. Dadurch wird ein farbloses Öl gefällt, das bald erstarrt und aus Methanol in dicken Platten vom Schmp. 215° herauskommt.

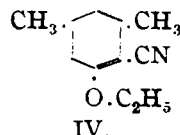
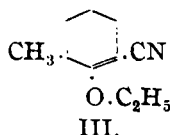
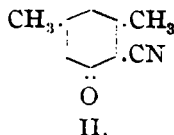
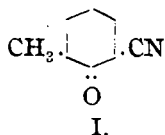
20.90 mg Sbst.: 51.43 mg CO₂, 8.08 mg H₂O.

C₁₉H₁₆O₆. Ber. C 67.06, H 4.74, Gef. C 67.12, H 4.32.

162. K. v. Auwers und F. Enbergs: Über Alkylierung hydroaromatischer Cyan-ketone.

(Eingegangen am 4. April 1932.)

Es ist seinerzeit¹⁾ mitgeteilt worden, daß bei der Einwirkung von Methyl-, Allyl- und Benzylbromid auf das Natriumsalz des 1.2-Cyan-cyclohexanon_s ganz überwiegend *C*-Derivate entstehen, während Äthyl- und Propylbromid vorzugsweise *O*-Äther liefern. Um zu prüfen, ob etwa der Verlauf der Umsetzung von Substituenten im Ring beeinflußt werden kann, haben wir ein paar entsprechende Versuche mit dem 1-Methyl-3-cyan-cyclohexanon-(2) (I) und dem 1.3-Dimethyl-4-cyan-cyclohexanon-(5) (II) angestellt. Es war denkbar, daß bei der ersten Verbindung die Bildung von *O*-Äthern, bei der zweiten die Entstehung von *C*-Derivaten erschwert und dadurch das Mengenverhältnis der beiden Arten von Umsetzungsprodukten verschoben werden würde.



Die Versuche haben das Gegenteil erwiesen, denn Äthylbromid verwandelte beide Ketone in *O*-Äther, während Benzylbromid das Keton I und Allylbromid das Keton II in die entsprechenden *C*-Derivate überführte. Von einem Einfluß der Substituenten war nichts zu spüren; im Gegenteil schienen hier die Umsetzungen einseitiger zu verlaufen als in den früher untersuchten Fällen, denn es konnte jeweils nur eins der beiden zu erwartenden

¹⁾ B. 61, 410 [1928].

Reaktionsprodukte festgestellt werden. Kleine Mengen der isomeren Verbindungen können trotzdem entstanden sein, da die früher benutzte Trennungsmethode: Abscheidung der gebildeten Ketone in Form ihrer Semicarbazone hier versagte. Während nämlich die Stammketone sich mit Semicarbazid ohne Schwierigkeit umsetzen, wirkt dieses Reagens unter den einzuhaltenden Bedingungen auf ihre *C*-Derivate entweder gar nicht oder so langsam ein, daß es als Trennungsmittel nicht in Betracht kommt. Die Menge der etwa entstandenen Nebenprodukte kann jedoch, wie aus den Angaben im exper. Teil ersichtlich, jeweils nur unbedeutend gewesen sein. Der Verlauf der Reaktion hängt somit bei diesen Körpern lediglich von der Natur des Bromids ab; sterische Momente spielen darnach keine Rolle.

Daß sich solche bei der Bildung der Semicarbazone geltend machen, ist nach mancherlei Analogien nicht überraschend²⁾. Auffallend ist dagegen, daß sie anscheinend auch bei der Verseifung der *O*-Äther auftreten. Während diese Substanzen im allgemeinen durch Säuren leicht gespaltet werden, sind die sich von jenen beiden Ketonen ableitenden *O*-Äthyläther so widerstandsfähig, daß man sie anfänglich für *C*-Derivate ansah. Erst die spektrochemischen Konstanten, die mit dieser Auffassung unvereinbar waren, klärten über den Charakter dieser Verbindungen auf, die sich dann auch durch langes Kochen mit verd. alkohol. Schwefelsäure verseifen ließen. Die relative Beständigkeit des Äthers III ist allenfalls verständlich, wogegen für die schwierige Verseifbarkeit der Verbindung IV kein Grund ersichtlich ist.

Bemerkenswert ist auch die Langsamkeit, mit der sich diese Enoläther bilden, denn man mußte die Natriumsalze der Enole in alkoholischer Aufschwemmung 30–40 Stdn. mit Äthylbromid kochen, bis die Umsetzung vollendet war, während für die Bildung der *C*-Benzyl- oder Allyl-Derivate unter gleichen Bedingungen nur 2–3 Stdn. erforderlich waren.

Beschreibung der Versuche.

Bei den Alkylierungen wurden stets 5 g des betreffenden Natriumsalzes mit der $1\frac{1}{2}$ -fach molekularen Menge Bromid in 25 ccm absol. Alkohol unter Quecksilber-Verschuß bis zur neutralen Reaktion gekocht. Die Aufarbeitung geschah in der früher angegebenen Weise³⁾.

I-Methyl-2-äthoxy-3-cyan-cyclohexen-(2) (III): Nach 30-stdg. Kochen reagierte das Gemisch neutral. Das ölige Reaktionsprodukt ging in rohem Zustande unter 11 mm Druck bei 114–120° über. Nach der Behandlung mit essigsäurem Semicarbazid, das nicht einwirkte, siedete die Substanz unter gleichem Druck konstant bei 116°. Farbloses Öl, das sich an der Luft rasch bräunt.

0.1286 g Sbst.: 9.6 ccm N (17°, 747 mm). — $C_{10}H_{15}ON$. Ber. N 8.5. Gef. N 8.5.
 $d_{4}^{19.6} = 0.9866$. — $n_D^{20} = 1.48137$, $n_D^{25} = 1.48486$, $n_D^{30} = 1.49324$, $n_D^{35} = 1.50077$ bei 19.6°.

	M_a	M_{11}	$M_{\beta}-M_{\alpha}$	$M_{\gamma}-M_{\alpha}$
Ber. für $C_{10}H_{15}O^{\delta}N^{\delta}C_{\equiv}C_{\parallel}$ (165.13)	46.81	47.05	0.80	1.29
Gef.	47.66	47.96	1.00	1.63
EM	+0.85	+0.91	+0.20	+0.34
EΣ	+0.51	+0.55	+25%	+26%

²⁾ vergl. z. B. Kötze u. Michels, A. **350**, 208 [1906].

³⁾ A. **441**, 84 [1925].

Die spezif. Exaltationen passen zu den früher (a. a. O.) bei ähnlichen Körpern gefundenen Werten. Für die Formel eines *C*-Derivates, das optisch normal sein müßte, würden sich dagegen große Überschüsse ergeben. Die Verbindung ist also der obengenannte *O*-Äther. Durch 4-stdg. Kochen mit verd. alkohol. Schwefelsäure wurde er verseift.

1-Methyl-3-benzyl-3-cyan-cyclohexanon-(2): Die Reaktion war nach 4 Stdn. beendet. Beim Versuch, das Rohprodukt im Vakuum zu destillieren, fing es an, sich zu zersetzen. Man nahm es daher in Alkohol auf und fügte Wasser hinzu. Es fiel ein fester Körper aus, der nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 87–88° schmolz. Aus den Mutterlaugen wurden weitere Mengen derselben Substanz gewonnen. Daneben war ein Öl in so geringer Menge entstanden, daß eine Identifizierung nicht möglich war. Das Keton bildet derbe, farblose Spieße. Sehr leicht löslich in Äther, ziemlich leicht in Alkohol und Benzin. Nach 6-stdg. Kochen in Alkohol mit Schwefelsäure war der Körper unverändert.

0.1212 g Sbst.: 6.7 ccm N (17°, 753 mm). — $C_{16}H_{17}ON$. Ber. N 6.2. Gef. N 6.3.

Das Ausgangsmaterial für die weiteren Versuche bildete das 1,3-Dimethyl-4-oxymethylen-cyclohexanon-(5)⁴⁾. Eine wäßrig-alkohol. Lösung von 24 g dieses Ketons und 11.6 g salzsaurem Hydroxylamin ließ man so lange stehen, bis kein Ausgangsmaterial mehr nachzuweisen war, dampfte dann den Alkohol unter Anwendung eines Hempelschen Aufsatzes im Vakuum bei 45–50° ab, versetzte den Rückstand mit Wasser, nahm in Äther auf, trocknete über Natriumsulfat und rektifizierte schließlich im Vakuum. Unter 11 mm Druck ging bei 102–105° ein farbloses Öl über, das ein Gemisch von α , β - und β , γ -1'.3'-Dimethyl-[tetrahydro-benzisoxazol] darstellt².

0.1498 g Sbst.: 12.1 ccm N (16°, 756 mm). — $C_9H_{13}ON$. Ber. N 9.3. Gef. N 9.3.

Mit Quecksilberchlorid gab das Produkt keinen Niederschlag.

14 g des Gemisches in 210 ccm absol. Äther versetzte man langsam unter guter Kühlung mit einer Lösung von 3.8 g Natrium in absol. Alkohol. Hierbei schied sich das gewünschte Natriumsalz des 1,3-Dimethyl-4-cyan-cyclohexanons-(5) aus. Man ließ noch über Nacht im Eisschrank stehen, saugte das Salz dann ab, wusch mit Äther und trocknete es auf dem Wasserbade. Ausbeute: 10 g.

1,3-Dimethyl-4-cyan-5-äthoxy-cyclohexen-(4) (IV): Erst nach 40 Stdn. war die Reaktion neutral. Das Rohprodukt siedete unter 10 mm Druck bei 128–135°. Nach der Behandlung mit Semicarbazid, das wiederum nicht einwirkte, und weiterer Aufarbeitung lag der Siedepunkt des farblosen Öls bei 132° (11 mm).

0.0971 g Sbst.: 6.7 ccm N (14°, 747 mm). — $C_{11}H_{17}ON$. Ber. N 7.8. Gef. N 7.9.

$d_{4}^{19.0} = 0.9713$. — $n_D = 1.48369$, $n_{He} = 1.48729$, $n_B = 1.49603$, $n_\gamma = 1.50374$ bei 19.0°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{17}O^{\delta-}N^{\delta+}C ^{-}$ (179.15)	51.41	51.67	0.87	1.41
Gef.	52.74	53.08	1.14	1.85
EM	+1.33	+1.41	+0.27	+0.44
EΣ	+0.74	+0.79	+31%	+31%

⁴⁾ A. 444, 204 [1925].

Durch mehrstündiges Kochen mit verd. alkohol. Schwefelsäure wurde der Körper völlig verseift.

1.3-Dimethyl-4-allyl-4-cyan-cyclohexanon-(5): Das Gemisch von Natriumsalz, Allylbromid und Alkohol wurde 3 Stdn. gekocht. Das Rohprodukt ging unter 12 mm Druck zwischen 116° und 128° über und erstarrte zum größten Teil. Man saugte die feste Substanz ab und krystallisierte sie aus Alkohol um. Schmp. 88.5°. Das Öl wurde in der üblichen Weise mit Semicarbazid behandelt, jedoch wurde dabei nur noch etwas von demselben festen Körper gewonnen. Aus der letzten Mutterlauge erhielt man eine geringe Menge Öl, das bei der Destillation im Vakuum verharzte. Das Keton krystallisiert in derben Prismen und ist in Äther und Methylalkohol leicht löslich.

0.0677 g Subst.: 4.5 ccm N (17°, 748 mm). — C₁₂H₁₇ON. Ber. N 7.3. Gef. N 7.5.
5-stdg. Kochen mit verd. alkohol. Schwefelsäure hielt die Verbindung aus.

Marburg, Chem. Institut.

163. K. v. Auwers: Berichtigungen.

(Eingegangen am 3. April 1932.)

I. Verseifung von Dimethyl-fumarsäure-estern.

Vor 3 Jahren wurde hier mitgeteilt¹⁾, daß bei dem genannten Prozeß als Endprodukt regelmäßig Pyrocinchonsäure-anhydrid erhalten wurde. Dieser Konfigurationswechsel mußte bei der Einwirkung des Alkalis auf den Ester eingetreten sein, denn versetzte man auf andere Weise dargestellte Alkalisalze der Dimethyl-fumarsäure mit überschüssiger Mineralsäure, so fiel nie etwas anderes als diese Säure aus.

Da jene Beobachtung recht auffallend war, ließ ich sie bei Gelegenheit anderer Versuche durch Hern. F. König nochmals nachprüfen. Diesmal verlief alles normal, denn mochte die Verseifung durch alkohol. Kalilauge in der Hitze oder in der Kälte ausgeführt werden, das Verseifungsprodukt war reine Dimethyl-fumarsäure. Daß die frühere Angabe auf einem Irrtum beruht, ist ausgeschlossen. Es wurden damals 1 Präparat des Diäthylesters und 2 des Dimethylesters untersucht; von letzteren war eins aus der Säure, Methylalkohol und Schwefelsäure, das andere aus dem Silbersalz und Jodmethyl dargestellt worden; dieses wurde 2-mal verseift. Zur Verseifung diente regelmäßig alkohol. Kalilauge. Hierbei schied sich ein schwerlösliches Kaliumsalz aus, das beim Verreiben mit Mineralsäure Pyrocinchonsäure-anhydrid vom Schmp. 95° oder 94–96° lieferte. Auch die Mischprobe erwies dessen Identität.

Da man damals gleichzeitig mit den Estern der Pyrocinchonsäure arbeitete, wäre es an sich denkbar, daß die flüssigen Diäthylester der beiden Säuren miteinander verwechselt worden wären. Diese Möglichkeit kommt aber für die Dimethylester nicht in Betracht, da der Ester der Dimethyl-fumarsäure im Gegensatz zum *cis*-Isomeren fest ist. Es müssen also bei

¹⁾ Auwers u. Harres. B. 62, 1685 [1929].