

Das Phenylurethan des Alkohols wurde als Öl erhalten, das langsam erstarrte. Aus wäbr. Alkohol umkrystallisiert, schmolz es bei 94—95° und gab mit Bornyl-phenylurethan (Schmp. 131°) eine deutliche Depression.

2.299 mg Sbst.: 0.117 ccm N (25°, 755 mm).

$C_{17}H_{23}O_2N$. Ber. N 5.1. Gef. N 5.8.

Oxydation des Alkohols: 0.5 g des Alkohols wurden in 20 ccm 1.5-proz. Kalilauge suspendiert und allmählich, unter Schütteln mit 1.5 g Kaliumpermanganat in 75 ccm Wasser versetzt. Danach wurde 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Der Braunstein wurde abfiltriert, die Lösung eingengt und angesäuert. Nach einiger Zeit fielen Krystalle aus, die, aus verd. Methanol umkrystallisiert, bei 201—202° schmolzen und durch Mischschmelzpunkt mit *d, l*-Camphersäure identifiziert wurden. Der Alkohol ist demnach identisch mit *d, l*-Epiborneol oder *d, l*-Epi-isoborneol¹⁷⁾.

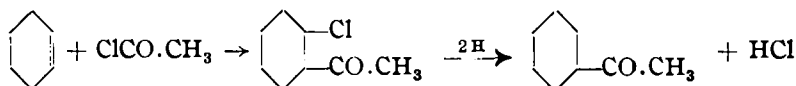
328. Costin D. Nenitzescu und Ecaterina Ciorănescu: Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, XV. Mitteil.: Über die Darstellung gesättigter Ketone durch Anlagerung von Säurechloriden an Olefine und Hydrierung mittels Aluminiumchlorids.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Bukarest.]

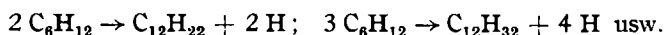
(Eingegangen am 22. Juni 1936.)

Wie in einer früheren Arbeit¹⁾ angedeutet, lassen sich β -Chlor-ketone durch Behandlung mit einem gesättigten Kohlenwasserstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid glatt zu den entsprechenden gesättigten Ketonen hydrieren. Es wurden zu diesem Zweck die nach Wieland und Bettag²⁾ erhaltenen Anlagerungsprodukte von Säurechloriden an Olefine in Form ihrer Molekülverbindungen mit Aluminiumchlorid verwendet.

Die jetzige Arbeitsweise weicht von der früheren dadurch ab, daß statt Schwefelkohlenstoff der Wasserstoff liefernde Kohlenwasserstoff (Cyclohexan) selbst als Lösungsmittel benutzt wird. Bei tiefer Temperatur findet nur Addition statt, bei höherer Temperatur setzt dann die Hydrierung ein, z. B. für Acetylchlorid und Cyclohexen:



Die Wasserstoff liefernden Reaktionen sind:



¹⁷⁾ Nach Bredt und Perkin (Journ. prakt. Chem. [2] 89, 254 [1914]) schmilzt Epiborneol, dargestellt aus aktivem Epicampher, bei 179—181°, dessen Phenylurethan bei 82°; nach M. Lipp und Bund (B. 68, 249 [1935]) schmilzt aktives Epi-isoborneol bei 195°, dessen Phenylurethan bei 94—98°.

¹⁾ IX. Mitteil.: A. 510, 269 [1934].

²⁾ B. 55, 2246 [1922]; Darzens, Compt. rend. Acad. Sciences 150, 710 [1910].

Eine direkte Kondensation des Cyclohexans mit den Säurechloriden ist unter diesen Bedingungen nicht zu befürchten. Während die früher studierte Kondensation von gesättigten Kohlenwasserstoffen mit Säurechloriden auch zu gesättigten Ketonen führt, aber (mit Ausnahme des Cyclopentans) unter Isomerisierung der Kohlenstoffkette verläuft, bleibt hier die im Olefin vorhandene Anordnung der Kohlenstoffatome erhalten. Nach der früheren Arbeitsweise entstehen z. B. aus Cyclohexan 1-Methyl-2-acyl-cyclopentane³⁾ und aus den einfachen normalen Paraffinen die Ketone mit den entsprechenden Isoparaffin-Ketten⁴⁾, dagegen erhält man nach der jetzt beschriebenen Reaktion aus Cyclohexen die Ketone mit Cyclohexan-Ring. Dadurch sind auch die gesättigten Ketone mit einem 6-Ring und allgemein mit derselben Kette wie das angewandte Olefin nach der Aluminiumchlorid-Methode zugänglich geworden, was von präparativer Bedeutung ist.

Die Reaktion läßt sich, wie im Versuchsteil gezeigt wird, auch auf höhere Säurechloride ausdehnen.

Beschreibung der Versuche.

Methyl-cyclopentyl-keton.

Als Reaktionsgefäß diente ein Dreihalskolben mit Rührer und Quecksilberschluß; an einem seitlichen Hals saß ein Rückflußkühler, der mit einer Waschflasche für das HCl-Gas verbunden war. Der andere seitliche Hals war durch einen Gummischlauch mit einem, das Aluminiumchlorid enthaltenden kleinen Kolben verbunden, der das Eintragen des Aluminiumchlorids in kleinen Mengen gestattete.

Ein Gemisch von 68 g (1 Mol) Cyclopenten, 78 g Acetylchlorid und 200 ccm Cyclohexan wurde auf mindestens -15° abgekühlt und unter Rühren mit 266 g (2 Mol) Aluminiumchlorid in kleinen Portionen versetzt. Das Eintragen des Aluminiumchlorids mußte so langsam erfolgen, daß keine Entwicklung von HCl stattfand. Man ließ die Temperatur langsam ansteigen und erwärmte schließlich in einem Bade von 70° , unter ständigem Rühren, bis kein HCl mehr entwich. Die untere Schicht wurde abgetrennt, mit Eis versetzt und das erhaltene Öl destilliert. Die Fraktion $55-56^{\circ}$ bei 16 mm war halogenfrei und betrug $55\text{ g} = 50\%$ d. Th. Es bildeten sich auch höhersiedende Produkte, die nicht näher untersucht wurden.

Methyl-cyclohexyl-keton.

Je 1 Mol Cyclohexen und Acetylchlorid und 2 Mole Aluminiumchlorid ergaben nach derselben Arbeitsweise 67 g Methyl-cyclohexyl-keton vom Sdp. $183-184^{\circ}$.

Dicyclopentyl-keton.

40 g Cyclopenten, 67 g Cyclopentancarbonsäure-chlorid⁵⁾, 200 ccm Cyclohexan und 160 g Aluminiumchlorid wurden wie oben angegeben behandelt. Bei der Destillation wurde eine Fraktion vom Sdp.₁₄ $108-121^{\circ}$ aufgefangen, welche bei der zweiten Destillation 50 g einer Fraktion vom Sdp.₁₄ $113-116^{\circ}$ ergab; $d_4^{20} = 0.9556$; $n_D^{20} = 1.48124$.

0.1066 g Sbst.: 0.3100 g CO₂, 0.1100 g H₂O.

C₁₁H₁₈O. Ber. C 79.52, H 10.93. Gef. C 79.35, H 11.55.

³⁾ A. 491, 189 [1931].

⁴⁾ B. 66, 969 [1933].

⁵⁾ Die Cyclopentancarbonsäure wurde aus Methyl-cyclopentyl-keton durch Oxydation mit Natriumhypobromit (A. 491, 189 [1931]) erhalten.

Semicarbazon: Schmp. 165°.

0.1210 g Sbzt.: 20.0 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{11}H_{11}ON_3$. Ber. N 18.83. Gef. N 19.05.

Der Körper ist von J. v. Braun⁶⁾ auf einem anderen Wege dargestellt worden.

Dicyclopentyl-methan.

Dargestellt aus Dicyclopentyl-keton durch Reduktion nach Clemmensen. Es ist notwendig, konz. Salzsäure und größere Mengen Zink anzuwenden. Der Kohlenwasserstoff muß aus der Säure mit Äther extrahiert werden.

Sdp. 208—210°; $d_4^{20} = 0.8710$; $n_D^{20} = 1.46974$.

0.1189 g Sbzt.: 0.3785 g CO_2 , 0.1438 g H_2O .

$C_{11}H_{10}$. Ber. C 86.78, H 13.25. Gef. C 86.85, H 13.52.

Cyclopentyl-cyclohexyl-keton.

55 g Cyclohexancarbonsäure-chlorid, 27 g Cyclopenten, 130 g Aluminiumchlorid und 200 ccm Cyclohexan wurden wie oben verarbeitet, wobei bei der ersten Destillation eine Fraktion vom Sdp.₁₁ 110—140° isoliert wurde, aus welcher das Keton mit dem Sdp.₁₀ 128° erhalten wurde. Ausbeute 30 g. $d_4^{20} = 0.9582$; $n_D^{20} = 1.48112$.

0.1254 g Sbzt.: 0.3664 g CO_2 , 0.1238 g H_2O .

$C_{13}H_{20}O$. Ber. C 79.91, H 11.18. Gef. C 79.71, H 11.05.

Semicarbazon: Schmp. 182°.

0.1229 g Sbzt.: 19.0 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{13}H_{20}ON_3$. Ber. N 17.72. Gef. N 17.98.

Cyclopentyl-cyclohexyl-methan.

Dargestellt aus dem Keton durch Reduktion nach Clemmensen. Sdp. 223—225°; $d_4^{20} = 0.8681$; $n_D^{20} = 1.47131$.

0.1308 g Sbzt.: 0.4142 g CO_2 , 0.1552 g H_2O .

$C_{13}H_{22}$. Ber. C 86.66, H 13.34. Gef. C 86.40, H 13.27.

Der Körper ist früher⁷⁾ auf einem anderen Wege dargestellt worden.

(2-Methyl-cyclopentyl)-cyclohexyl-keton.

Diese Verbindung wurde aus 35 g Cyclohexen, 61 g 1-Methyl-cyclopentancarbonsäure-(2)-chlorid, 112 g Aluminiumchlorid und 200 ccm Cyclohexan dargestellt. Sdp.₂₀ 138—141°, Ausbeute 45 g. $d_4^{20} = 0.9502$; $n_D^{20} = 1.47819$.

0.1236 g Sbzt.: 0.3680 g CO_2 , 0.1276 g H_2O .

$C_{13}H_{20}O$. Ber. C 80.74, H 10.95. Gef. C 80.56, H 11.56.

Semicarbazon: Schmp. 190°.

0.1125 g Sbzt.: 16.5 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{14}H_{22}ON_3$. Ber. N 16.73. Gef. N 17.01.

(2-Methyl-cyclopentyl)-cyclohexyl-methan.

Der Körper wurde aus dem Keton nach Clemmensen erhalten. Sdp. 239—241°; $d_4^{20} = 0.8712$; $n_D^{20} = 1.47369$.

0.1182 g Sbzt.: 0.3742 g CO_2 , 0.1424 g H_2O .

$C_{13}H_{24}$. Ber. C 86.57, H 13.42. Gef. C 86.39, H 13.48.

⁶⁾ B. 67, 218 [1934].

⁷⁾ Zelinsky, B. 64, 183 [1931].

1-Chlor-2-isovalerianyl-cyclohexan.

In ein gerührtes und gekühltes Gemisch von 60 g Isovaleriansäure-chlorid, 41 g Cyclohexen und 100 ccm Schwefelkohlenstoff wurden 68 g Aluminiumchlorid eingetragen. Dann wurde das Gemisch 3 Stdn. auf 25° erwärmt, wobei sich kein HCl entwickelte. Nach dem Zersetzen mit Eis, Ausziehen mit Äther und 3-maligem Destillieren wurde eine Fraktion vom Sdp.₁₄ 118—120° isoliert. $d_4^{20} = 0.9963$; $n_D^{20} = 1.58186$.

0.1113 g Sbst.: 0.2791 g CO₂.

C₁₁H₁₉OCl. Ber. C 68.57. Gef. C 68.43.

Isobutyl-cyclohexyl-keton.

Der Körper wurde aus Isovaleriansäure-chlorid, Cyclohexen und Aluminiumchlorid in Cyclohexan-Lösung nach der oben angegebenen Vorschrift erhalten. Sdp. 216—219°; $d_4^{20} = 0.8867$; $n_D^{20} = 1.58155$.

0.1278 g Sbst.: 0.3691 g CO₂, 0.1368 g H₂O.

C₁₁H₂₀O. Ber. C 78.69, H 11.99. Gef. C 78.79, H 11.98.

Isoamyl-cyclohexan.

Dargestellt aus dem Keton nach Clemmensen⁸⁾. Sdp. 190—191°; $d_4^{20} = 0.8235$; $n_D^{20} = 1.58125$.

0.1313 g Sbst.: 0.4116 g CO₂, 0.1556 g H₂O.

C₁₁H₂₂. Ber. C 85.64, H 13.25. Gef. C 85.52, H 13.26.

1-Chlor-2-caproyl-cyclohexan.

67 g Caproylchlorid und 41 g Cyclohexen, gelöst in 150 ccm Schwefelkohlenstoff, wurden unter gutem Rühren und Kühlen mit 67 g Aluminiumchlorid versetzt. Nach 12-stdg. Rühren bei Zimmertemperatur wurde mit Eis zersetzt, mit Äther ausgezogen und destilliert. Bei der 3. Destillation war der Sdp.₁₅ 140—143°.

0.1043 g Sbst.: 0.3213 g CO₂, 0.0920 g H₂O.

C₁₃H₂₁OCl. Ber. C 66.51, H 9.77. Gef. C 66.76, H 9.88.

Amyl-cyclohexyl-keton.

45 g 1-Chlor-2-caproyl-cyclohexan wurden mit 150 ccm Cyclohexan und 70 g Aluminiumchlorid 6 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht, bis sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelte. Ausbeute 30 g. Sdp.₁₁ 122—125°; $d_4^{20} = 0.8938$; $n_D^{20} = 1.45842$.

0.1322 g Sbst.: 0.3834 g CO₂, 0.1458 g H₂O.

C₁₃H₂₄O. Ber. C 79.03, H 12.17. Gef. C 79.12, H 12.31.

n-Hexyl-cyclohexan.

Der Körper wurde aus dem gesättigten Keton durch Reduktion nach Clemmensen erhalten⁹⁾. Sdp. 219—221°; $d_4^{20} = 0.8239$; $n_D^{20} = 1.45222$.

0.1244 g Sbst.: 0.3918 g CO₂, 0.1634 g H₂O.

C₁₂H₂₄. Ber. C 85.61, H 14.40. Gef. C 85.92, H 14.70.

⁸⁾ vergl. Stratford, C. 1929 II, 1285; Signaigo u. Cramer, Journ. Amer. chem. Soc. 55, 3326 [1933].

⁹⁾ vergl. Bourguet, Bull. Soc. chim. France [4] 41, 1475 [1927].