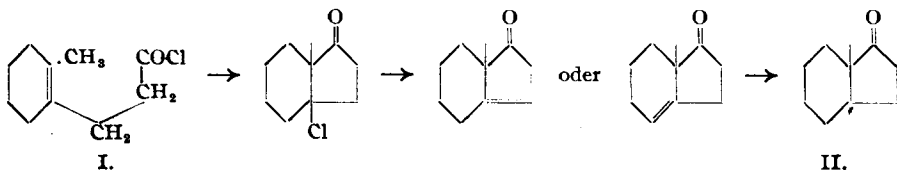


88. Costin D. Nenitzescu und Valeria Przemetzky: Durch Aluminiumchlorid katalysierte Reaktionen, XXI. Mitteil.*): Wege zum 8-Methyl-hydrindanon-(I).

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

(Eingegangen am 10. Februar 1941.)

Das in der Überschrift genannte Keton (II) ist zum ersten Male von C. K. Chuang, J. T. Tien und C. M. Ma¹⁾ durch innere Kondensation des Chlorids der [2-Methyl-cyclohexenyl]-propionsäure (I) mittels Zinnchlorids, Chlorwasserstoff-Abspaltung aus dem entstandenen Keton mittels Diäthylanilins und Hydrierung des ungesättigten Ketons, synthetisiert worden:



Die Methylcyclohexenyl-propionsäure wurde durch Umsetzung des Esters der Cyclohexanon-(2)-propionsäure-(1) mit Methylmagnesiumjodid erhalten.

Das 8-Methyl-hydrindanon ist ferner von mehreren Autoren, auf anderen, vom obigem verschiedenen und z. Tl. recht umständlichen Wegen, dargestellt worden²⁾. In Anbetracht des Interesses, welches die Angliederung eines Fünfringes an einen gesättigten Sechsring mit angularer Methyl-Gruppe bietet, nahmen wir uns vor, die bei dem ähnlichen Anbau eines Sechsringes (XIX. Mitteil. *) gemachten Erfahrungen auf diese Aufgabe anzuwenden.

Im folgenden berichten wir 1. über neue Darstellungsweisen für die Säure I und 2. über ein Verfahren zur direkten Überführung dieser Säure in das gesättigte Keton II.

Im Anschluß an eine frühere Arbeit³⁾, in welcher die Bildung des 1-[Methoxy-methyl]-2-chlor-cyclohexans (III) durch Anlagerung des Chlormethyläthers an Cyclohexen beschrieben wurde, ist nun die Reaktion des Cyclohexens mit dem Chlormethylacetat, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, ausgeführt worden. Dieser Ester des hypothetischen Chlormethanols⁴⁾ verhält sich ähnlich wie der Äther und ergibt das 1-[Acetoxy-methyl]-2-chlor-cyclohexan (IV). Auf ähnliche Weise wurde das Chlormethylacetat an das Isobutylen angelagert, unter Bildung von 2-Methyl-2-chlor-4-acetoxy-butan (V), welches als Ausgangsmaterial für Isopren dienen kann.

Im [Acetoxy-methyl]-chlor-cyclohexan ist das Chloratom außerordentlich fest gebunden: Durch längeres Kochen mit Chinolin, Diäthylanilin und alkoholischer Kalilauge, durch Erhitzen mit Kaliumacetat bei 200°, durch Reduk-

*) XX. Mitteil.: Soc. chim. Romania [2] 1, 133 [1939]; XIX. Mitteil.: B. 73, 313 [1940].

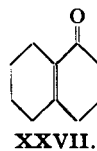
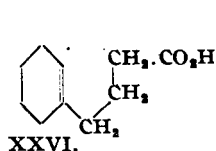
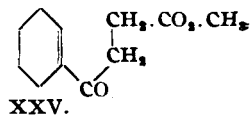
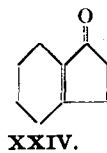
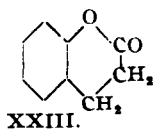
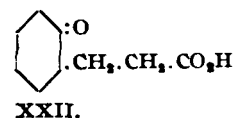
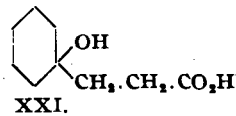
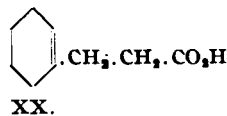
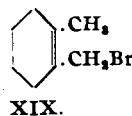
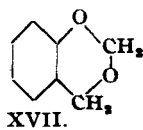
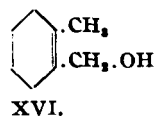
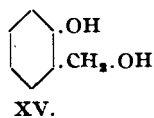
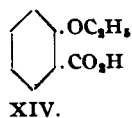
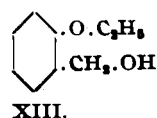
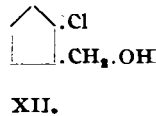
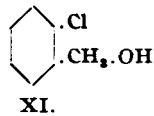
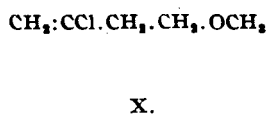
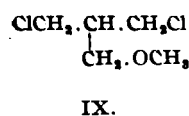
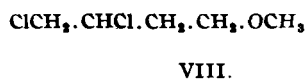
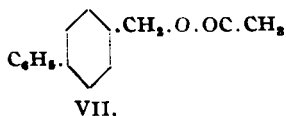
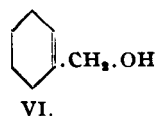
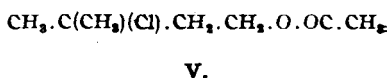
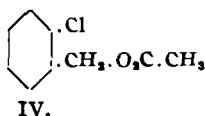
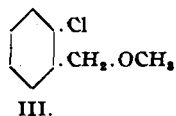
¹⁾ B. 69, 1494 [1936].

²⁾ G. A. B. Kon, R. P. Linstead u. C. Simons, Journ. chem. Soc. London 1937, 814; R. Robinson u. J. Walker, ebenda 1937, 1160; R. P. Linstead, A. F. Millidge u. A. L. Walpole, ebenda 1937, 1140; R. P. Linstead u. G. H. Elliott, ebenda 1938, 660.

³⁾ C. D. Nenitzescu u. V. Przemetzky, B. 69, 2706 [1936].

⁴⁾ M. Descudé, Compt. rend. Acad. Sciences 132, 1568 [1901]; L. Henry, ebenda 133, 973 [1901].

tion mit Zink bzw. Eisen und Salzsäure, mit Natriumamalgam und mit katalytisch angeregtem Wasserstoff war keine Reaktion zu erzwingen. Nur durch Verschmelzen mit festem Kaliumhydroxyd im Kupferkolben bei 160° konnte eine Chlor-Abspaltung erzielt werden, wobei das Cyclohexenylmethanol (VI) entstand.



Die geringe Reaktionsfähigkeit des Chlors in der Verbindung IV und auch in III hängt mit seiner γ -Stellung zum Sauerstoffatom zusammen. Dies erscheint besonders klar nach dem Verlauf der Addition des Chlor-methyläthers an Allylchlorid, welche leicht erfolgt und zu einer einheitlichen Verbindung führt. Für diese kommt die Formel VIII oder IX in Betracht. Die beiden Chloratome sind nicht gleichwertig, sondern eines läßt sich mittels 10-proz. Natronlauge und auch durch Behandeln mit Natriummalonester

leicht abspalten, wobei die Verbindung C_6H_9OCl entsteht, welche einen stark ungesättigten Charakter zeigt. Da in der Formel IX beide Chloratome gleichwertig sind, kommt wohl dem Anlagerungs-Produkt von Chlormethyläther an Allylchlorid die Formel VIII und dem ungesättigten chlorierten Äther die Formel X zu.

Nach Angaben eines Patents der I. G. Farbenindustrie A.-G.⁵⁾, welches uns im Herbst 1937 nach Ausführung der angegebenen Versuche bekannt wurde, entstehen beim Behandeln der einfachen Olefine mit einer mit Salzsäure gesättigten Formaldehyd-Lösung, in Gegenwart von Zinkchlorid, die um ein Kohlenstoffatom reicheren Chloralkohole, z. B. aus Äthylen das 3-Chlor-propanol-(1). Der sich addierende Bestandteil der salzsauren Formaldehyd-Lösung ist also Chlormethanol. Durch Anwendung dieses Verfahrens auf Cyclohexen und Cyclopenten wurden [2-Chlor-cyclohexyl-(1)]-methanol (XI) und [2-Chlor-cyclopentyl-(1)]-methanol (XII) mit guter Ausbeute erhalten. Auf ähnlichem Wege wurde auch [2-Brom-cyclohexyl-(1)]-methanol dargestellt.

Die Abspaltung von Salzsäure aus der Verbindung XI gelang auch hier nur durch Erwärmen mit Kaliumhydroxyd auf 160° und führte zum Cyclohexenylmethanol (VI). Gegen amalgamiertes Zink unter den Bedingungen der Clemmensen-Reaktion erwies sich dieses Chloratom beständig. Nur bei der Reduktion mit Natrium im feuchten Äther konnte es durch Wasserstoff ersetzt werden, und es entstand Cyclohexylmethanol⁶⁾. Durch Behandeln des Chlor-alkohols XI mit Natrium in alkoholischer Lösung bildete sich das [2-Äthoxy-cyclohexyl]-carbinol (XIII), welches sich zur 2-Äthyl-cyclohexancarbonsäure-(1) (XIV) oxydieren ließ. Beim Versuch, das Cyclohexenylcarbinol (VI) in den entsprechenden ungesättigten Aldehyd, durch Dehydrierung über Kupfer bei 300° überzuführen, entstand nur der gesättigte Cyclohexylaldehyd durch intramolekularen Wasserstoffausgleich.

Ein anderes Verfahren, um zu ungesättigten Alkoholen vom Typus des Cyclohexenylmethanols zu gelangen, wird in einem Patent der Usines du Rhone-Poulenc⁷⁾ beschrieben und besteht in der Umsetzung des Cyclohexens mit Polyoxymethylen in Essigsäure-Lösung bei Gegenwart von Schwefelsäure. Es entsteht ein Gemisch aus dem Acetat des ungesättigten Alkohols VI und des Glykols XV. Aus letzterem erhielten wir durch alkalische Verseifung das freie Glykol, welches durch Destillation mit *p*-Toluol-sulfonsäure in den ungesättigten Alkohol VI überging. Durch Anwendung dieser Reaktion auf Methylcyclohexen wurde das [2-Methyl-cyclohexen-(1)]-methanol (XVI) erhalten. Dieses Verfahren erwies sich unter allen versuchten als das beste für die Darstellung der ungesättigten Alkohole.

Es wurde ferner versucht, die Kondensation von Cyclohexen mit Formaldehyd unter Verwendung von Schwefelsäure allein in Abwesenheit von Essigsäure zu erreichen. Statt des erwarteten Cyclohexenyl-methanols (VI) wurde dabei eine gegen Brom praktisch vollkommen gesättigte, um ein C-Atom reichere Verbindung erhalten, deren Elementaranalyse leidlich auf die Formel eines cyclischen Acetals XVII des Glykols XV stimmte. Die

⁵⁾ Franz. Pat. 812293; Engl. Pat. 465467 (C. 1937 II, 1445).

⁶⁾ L. Bouveault u. G. Blanc, *Compt. rend. Acad. Sciences* **137**, 61 [1903]; N. D. Zelinsky, *Bull. Soc. chim. France* [3] **39**, 574 [1904].

⁷⁾ Franz. Pat. 717712 (C. 1932 II, 771); vergl. J. Matti, *Bull. Soc. chim. France* [4] **51**, 974 [1932].

Substanz konnte trotz wiederholter Destillation nicht ganz frei von tiefer- und hochsiedenden Beimengungen erhalten werden. Möglicherweise enthielt sie auch den cyclischen Vierring-Äther, welchen A. Rupe und O. Klemm⁸⁾ aus dem auf anderem Wege erhaltenem Glykol (XV) durch Wasserabspaltung mittels Schwefelsäure gewonnen hatten. Das Acetal XVII konnte durch Überleiten über Aluminiumoxyd bei 400° und durch Erhitzen mit verd. Säuren im Einschmelzrohr bei 150° nicht aufgespalten werden. Nur durch Sättigen mit Bromwasserstoff in der Kälte und Erwärmen der Lösung im Einschmelzrohr bei 160° entstand das Brommethyl-cyclohexan (XVIII).

Dieser Körper und sein Homologes XIX entstehen indessen leichter durch die Umsetzung der ungesättigten Alkohole VI und XVI mit Phosphortribromid. Aus den beiden Brom-Derivaten wurden durch Malonester-Synthese die Cyclohexenylpropionsäure (XX) und die 2-Methyl-cyclohexenyl-propionsäure (I) erhalten.

Ein anderer Weg, um zu Cyclohexenylpropionsäuren zu gelangen, schien in der Umsetzung von β -Halogen-propionsäureester mit Magnesium und Cyclohexanon oder den entsprechenden Methylcyclohexanon nach Art der Reformatskischen Reaktion möglich zu sein⁹⁾. Dabei war die Entstehung einer Oxysäure XXI zu erwarten, deren Überführung in die ungesättigte Säure XX leicht erschien. Da sich das Magnesium als zu wenig reaktionsfähig erwies, wurde es durch Lithium ersetzt, welches ziemlich leicht in Reaktion trat. Es wurde dabei festgestellt, daß nur etwa die Hälfte des Metalls verbraucht wurde, und das erhaltene Reaktionsprodukt hatte nicht die erwartete Zusammensetzung, sondern war um zwei Wasserstoffatome ärmer als die Säure XXI. Durch Schmelzpunkt und Schmelzpunkt des Semicarbazons wurde dann diese Verbindung mit der β -[Cyclohexanon-(2)]-propionsäure (XXII) identifiziert, welche von Haworth und Mavin¹¹⁾ durch Umsetzung von Cyclohexanon-(2)-carbonsäureester mit β -Brom-propionsäure zum ersten Male dargestellt worden war. Es hatte also nicht eine Reformatskische Reaktion stattgefunden, sondern es bildete sich wahrscheinlich intermediär eine Lithium-Verbindung des cyclischen Ketons, welche mit dem Halogen-Derivat weiter reagierte nach Art der von A. Haller¹¹⁾ untersuchten Alkylierungen der Ketone über die Natrium-Verbindungen. Als in der Umsetzung des Cyclohexanons mit β -Chlor-propionsäureester an Stelle von Lithium, Natrium bzw. Kalium angewandt wurde, entstand dasselbe Reaktionsprodukt jedoch in geringer Menge.

Die Cyclohexanon-propionsäure XXII wurde mit Natriumamalgam in die entsprechende Oxysäure bzw. ihr Lacton (XXIII) übergeführt.

Der Ringschluß des [2-Methyl-cyclohexenyl]-propionsäurechlorids (I) wurde nach dem früher *) für das nächsthöhere Homologe angegebenen Verfahren mit Aluminiumchlorid in Cyclohexan-Lösung durchgeführt. Der für die Reduktion des intermediär sich bildenden Chlorketons nötige Wasserstoff wird bei dieser Arbeitsweise von dem als Lösungsmittel dienenden Kohlenwasserstoff

⁸⁾ Helv. chim. Acta **21**, 1538 [1938].

⁹⁾ Vergl. G. Haberland u. E. Heinrich, B. **72**, 1222 [1939]; Fr. V. Przemetzky, Dissertat., Bukarest 1939.

¹⁰⁾ R. D. Haworth u. C. R. Mavin, Journ. chem. Soc. London **1933**, 1015; J. W. Cook u. C. A. Lawrence, ebd. **1937**, 817.

¹¹⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **31**, 1070 [1922].

geliefert. Das sich bildende Keton war uneinheitlich und wurde durch Destillation in mehreren Fraktionen getrennt. Daraus konnten drei einheitliche Semicarbazone dargestellt werden, welche die Schmelzpunkte 214.5° , 224° und 238° zeigten.

Das Semicarbazon mit dem Schmp. 238° , welches nur in sehr geringer Menge entstand, hatte die Zusammensetzung $C_{11}H_{17}ON_3$, es entsprach also einem um zwei Wasserstoffatome ärmeren Keton als das Keton II. Wegen der geringen Menge konnte die Verbindung nicht näher charakterisiert werden.

Die beiden anderen Semicarbazone, welche sich durch ihre Löslichkeit deutlich unterschieden, waren isomer und entsprachen dem Keton II. Die nächstliegende Erklärung war die durch eine Ring-Stereoisomerie nach Art der bei dem 9-Methyl-dekalon*) beobachteten. Gewisse Anzeichen dafür waren auch in der Literatur vorhanden: Chuang, Tien und Ma beschreiben das Keton II als eine Flüssigkeit und geben für das Semicarbazon den Schmp. 213° an. Die anderen Autoren²⁾, mit Ausnahme von Robinson und Walker, erhielten das Keton in fester Form mit dem Schmp. 34° und geben für das Semicarbazon Schmelzpunkte zwischen 220 und 224.5° an.

Aus den beiden Semicarbazonen wurden auf gewöhnlichem Wege die Ketone regeneriert. Sie waren offenbar identisch, denn sie zeigten gleiche Schmelzpunkte und Brechungsindices, und ihr Mischschmelzpunkt zeigte keine Erniedrigung. So mußte angenommen werden, daß der Unterschied der beiden Semicarbazone nicht auf einer Verschiedenheit der Ketone, sondern auf einer Isomerie der Semicarbazone selbst oder auf einer Polymorphie beruht. Unerklärlich blieb jedoch die Tatsache, daß aus dem Keton, welches aus dem niedrigschmelzenden Semicarbazon regeneriert worden war, stets nur dieses Semicarbazon hergestellt werden konnte, auch wenn man mit der höherschmelzenden Form während der Entstehung impfte. Umgekehrt konnte das aus dem höherschmelzenden Semicarbazon isolierte Keton stets nur wieder in dieses umgewandelt werden.

Zum Schluß wurde versucht, die Cyclohexenylpropionsäure (XX), ähnlich wie die Säure I, in das entsprechende gesättigte Ringketon, das Hydrindanon, umzuwandeln. Dies gelang jedoch nicht, es wurde stets das ungesättigte Keton XXIV erhalten. Es wurde ferner die Ketosäure XXV durch Kondensation von Cyclohexen mit dem Monochlorid des Bernsteinsäureesters nach der früher*) angegebenen Reaktion dargestellt. Durch Reduktion dieser Säure nach Kishner-Wolff wurde die Cyclohexenylbuttersäure XXVI erhalten, welche bei der Cyclisierung in Cyclohexan-Lösung auch nur das ungesättigte Keton XXVII lieferte¹²⁾. Die Keton-Synthese durch Kondensation von Olefinen mit Säurechloriden im reduzierenden Kohlenwasserstoffmedium führt, inter-molekular angewandt¹³⁾, stets zu gesättigten Ketonen. Bei intra-molekularer Ausführung dieser Reaktion, d. h. bei Ringschlüssen, scheint die Entstehung der gesättigten Ketone von dem Vorhandensein einer angulären Methyl-Gruppe stark abhängig zu sein. Beim Fehlen einer solchen bilden sich die ungesättigten Ringketone. Allerdings sind bis heute nur vier Ringschlüsse nach diesem Verfahren durchgeführt worden (drei in der vorliegenden Arbeit und eine in Mittel. XX*), so daß diese Annahme noch weiter durch Versuche belegt werden muß.

¹²⁾ Vergl. J. W. Cook u. C. A. Lawrence, Journ. chem. Soc. London **1937**, 60.

¹³⁾ C. D. Nenitzescu u. E. Ciorănescu, B. **69**, 1820 [1936].

Beschreibung der Versuche.**1-Acetoxymethyl-2-chlor-cyclohexan (IV).**

In einen mit gutem Rührer versehenen und außen mit Wasser gekühlten Dreihalskolben werden 300 ccm Schwefelkohlenstoff und das aus 180 g Polyoxymethylen, 5 g Zinkchlorid und 240 g Acetylchlorid nach Descudé dargestellte⁴⁾ rohe Chlormethylacetat, eingetragen. Darauf werden 164 g Cyclohexen langsam zugetropft und 7 Stdn. bei Zimmertemperatur weiter gerührt. Nach dem Waschen mit Wasser, Aufnehmen mit Äther und Trocknen erhält man eine farblose Flüssigkeit, Sdp.₉ 100—105°, Sdp.₁₄ 110—112°. Ausb. 112 g.

0.1614 g Sbst.: 0.3375 g CO₂, 0.1192 g H₂O. — 15.2 mg Sbst.: 2.8 mg Cl.
C₉H₁₅O₂Cl. Ber. C 56.67, H 7.93, Cl 18.19. Gef. C 57.03, H 8.26, Cl 18.16.

2-Methyl-2-chlor-4-acetoxy-butan (V).

In rohes, auf 0° gekühltes und gut gerührtes Chlormethylacetat wurden 30 l getrocknetes Isobutylen langsam eingeleitet. Darauf wurde das Produkt mehrere Male mit Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. Sdp.₂₅ 112°. Ausb. 85%, ber. auf das Chlormethylacetat.

0.1004 g Sbst.: 0.1883 g CO₂, 0.0703 g H₂O. — 88.0 mg Sbst.: 18.7 mg Cl.
C₇H₁₃O₂Cl. Ber. C 51.06, H 7.96, Cl 21.56. Gef. C 51.15, H 7.84, Cl 21.25.

1-Acetoxymethyl-4-phenyl-cyclohexan (VII).

8 g 1-Acetoxymethyl-2-chlor-cyclohexan werden mit 100 ccm Benzol und 3 g Aluminiumchlorid 8 Stdn. bei 45° intensiv gerührt, wobei geringe Chlorwasserstoff-Entwicklung stattfand. Nach Zersetzen mit Wasser wurde das überschüssige Benzol verdampft und destilliert. Sdp.₁₂ 156—158°. Ausb. 5 g.

0.0742 g Sbst.: 0.2104 g CO₂, 0.0562 g H₂O.
C₁₅H₂₀O₂. Ber. C 77.55, H 8.68. Gef. C 77.34, H 8.47.

1-Methoxy-3,4-dichlor-butan (VIII).

25 g Chlormethyläther (1 Mol.) wurden bei 0° mit 5 g (0.4 Mol.) Zinkchlorid unter Luftabschluß intensiv gerührt und tropfenweise mit 25 g (1.1 Mol.) Allylchlorid versetzt. Das Rühren wurde 5 Stdn. bei 0° und weitere 5 Stdn. bei 45° fortgesetzt. Darauf wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser und mit verd. Natronlauge gewaschen und destilliert. Sdp.₇₆₀ 170°, Sdp.₂₀ 73°. Ausb. 46 g.

0.1328 g Sbst.: 0.1871 g CO₂, 0.0782 g H₂O.
C₅H₁₀OCl₂. Ber. C 38.22, H 6.42. Gef. C 38.42, H 6.58.

1-Methoxy-3-chlor-buten-(3) (X).

12 g Methoxydichlorbutan wurden 5 Stdn. mit 10 g 10-proz. Kalilauge gekocht. Das abgeschiedene Öl zeigt den Sdp.₇₆₀ 138—142°; Sdp.₁₈ 42°.

0.1532 g Sbst.: 0.2766 g CO₂, 0.1038 g H₂O.
C₅H₈OCl. Ber. C 49.79, H 7.52. Gef. C 49.24, H 7.58.

[2-Chlor-cyclohexyl-(1)]-methanol (XI).

In 87 g einer 37-proz. Formaldehyd-Lösung wurden bei 0° etwa 36.5 g (1 Mol) Chlorwasserstoff eingeleitet. Darauf wurden 20 g Zinkchlorid zugesetzt und ebenfalls bei 0° unter Rühren 82 g Cyclohexen zugetropft.

Nach weiterem Rühren während $2\frac{1}{2}$ Stdn. bei 0° und 2 Stdn. bei 45° wurde das Produkt mit Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. Bei der ersten Destillation wurde die Fraktion Sdp.₁₀ $78-98^\circ$ aufgefangen, bei der zweiten Destillation ließ sich eine einheitliche Verbindung isolieren. Sdp.₁₅ $105-107^\circ$. Ausb. 35 g.

0.0714 g Sbst.: 0.1491 g CO_2 , 0.0556 g H_2O . — 72.5 mg Sbst.: 16.9 mg Cl.
 $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{OCl}$. Ber. C 56.57, H 8.82, Cl 23.87. Gef. 56.94, H 8.71, Cl 23.31.

[2-Chlor-cyclopentyl-(1)]-methanol (XII).

Die Verbindung wurde auf ähnlichem Wege wie das oben beschriebene Chlorcyclohexyl-methanol dargestellt. Sdp.₂₅ $101-104^\circ$; Sdp.₁₅ $92-93^\circ$.

0.1680 g Sbst.: 0.3305 g CO_2 , 0.1228 g H_2O .
 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCl}$. Ber. C 53.53, H 8.24. Gef. C 53.65, H 8.17.

[2-Brom-cyclohexyl(1)]-methanol.

26 g Formaldehyd-Lösung wurden mit 60 g 48-proz. Bromwasserstoffsäure vermischt und unter heftigem Rühren bei 0° mit 20.5 g Cyclohexen langsam versetzt. Das Rühren wurde 5 Stdn. bei Zimmertemperatur und 2 Stdn. bei 45° fortgesetzt. Erste Destillation Sdp.₁₅ $98-125^\circ$, zweite Destillation mit kleiner Destillierkolonne Sdp.₁₅ 120° .

0.0912 g Sbst.: 0.1468 g CO_2 , 0.0550 g H_2O .
 $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{OBr}$. Ber. C 43.52, H 6.78. Gef. C 42.90, H 6.74.

[2-Äthoxy-cyclohexyl-(1)]-methanol (XIII).

30 g Chlorcyclohexyl-methanol (XI) wurden in 300 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 21 g Natrium (4 At.) in kleinen Anteilen versetzt. Nachdem sich das Natrium gelöst hatte, wurde ein Teil des Alkohols abgedampft, mit Wasser versetzt und mit Äther aufgenommen. Sdp.₁₀ 75° . Ausb. 20 g.

0.1080 g Sbst.: 0.2714 g CO_2 , 0.1093 g H_2O .
 $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$. Ber. C 68.31, H 11.47. Gef. C 68.54, H 11.32.

2-Äthoxy-cyclohexancarbonsäure-(1) (XIV).

14 g der Äthoxy-Verbindung (XIII) wurden mit einer Lösung von 15 g Kaliumpermanganat und 2 g Kaliumhydroxyd in 400 ccm Wasser bei Zimmertemperatur oxydiert. Nach dem Eindampfen wurde die Lösung alkalisch mit Äther ausgezogen und angesäuert. Schmp. 96° .

34.27 mg Sbst.: 78.80 mg CO_2 , 29.20 mg H_2O .
 $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 62.75, H 9.37. Gef. C 62.73, H 9.53.

Cyclohexylcarbinol.

25 g Chlorcyclohexylcarbinol XI wurden in 250 ccm Äther gelöst, die Lösung mit 250 ccm Wasser und portionsweise mit 42 g Natrium versetzt. Nachdem das Metall aufgebraucht war, wurde die äther. Schicht mit wenig Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Sdp.₁₅ $75-80^\circ$, Sdp.₇₆₀ $182-185^\circ$.

0.0796 g Sbst.: 0.2126 g CO_2 , 0.0891 g H_2O .
 $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 73.62, H 12.37. Gef. C 72.84, H 12.53.

Cyclohexenylcarbinol (VI).

30 g Chlorcyclohexenylcarbinol wurden 3 Stdn. in einem Kupferkolben unter Rühren (Rührer durch den Kühler) mit 60 g (6 Mol.) fein gepulvertem Kaliumhydroxyd bei 160° erwärmt. Sdp.₂₃ $90-93^\circ$. Das Präparat

wurde, um die letzten Spuren Chlor zu entfernen, wiederholt über geringen Mengen Natrium destilliert.

0.0906 g Sbst.: 0.2492 g CO₂, 0.0816 g H₂O.

C₇H₁₂O. Ber. C 74.94, H 10.79. Gef. C 75.02, H 10.08.

Durch Überleiten des ungesättigten Alkohols, in Dampfform bei 300°, über einen Katalysator, welcher durch Reduktion von wenig natriumcarbonathaltigem Kupferoxyd im Wasserstoffstrom, bei 220°, dargestellt worden war, wurde der Hexahydrobenzaldehyd erhalten. Das Kondensat von der ersten Behandlung wurde ein zweites Mal über den Katalysator geleitet, darauf in die Bisulfit-Verbindung übergeführt und der erhaltene Aldehyd als Semicarbazon, vom Schmp. 167°, identifiziert.

Formaldehydacetal des 2-Oxymethyl-cyclohexanols-(1) (XVII).

In ein gut gerührtes, mit Wasser gekühltes Gemisch von 50 g Formaldehyd-Lösung (35-proz.) und 41 g Cyclohexen wurden sehr langsam 68 g konz. Schwefelsäure getropft. Nach mehrstündigem Rühren wurde das Gemisch bis am nächsten Tage sich selbst überlassen, mit 300 ccm Wasser verdünnt, mit 50 g festem Natriumhydroxyd langsam versetzt und $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht. Die sich abscheidende grüne Ölschicht wurde mit Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert. Sdp.₁₀ 75—135°. Ausb. 27 g. Bei wiederholter Destillation mit einem Aufsatz wurde eine verhältnismäßig einheitliche Fraktion vom Sdp.₁₀ 63—67° erhalten.

31.42 mg Sbst.: 78.75 mg CO₂, 28.80 mg H₂O.

C₈H₁₄O₂. Ber. C 67.56, H 9.92. Gef. C 66.80, H 10.25.

Acetat des [2-Methyl-cyclohexenyl-(1)]-methanols.

10 g Polyoxymethylen wurden unter heftigem Rühren in 66 g Eisessig suspendiert, mit 10 g konz. Schwefelsäure vermischt und unter Kühlung auf 0° mit einer Mischung von 25 g 2-Methyl-cyclohexen-(1) und der gleichen Menge Eisessig tropfenweise versetzt. Nach 2 Stdn. wurde mit Wasser verdünnt, die Ölschicht mit Natriumcarbonat-Lösung gewaschen, getrocknet und destilliert. Frakt. I, Sdp.₁₈ 95—100°, entspricht dem Monoacetat des ungesättigten Alkohols XVI.

42.81 mg Sbst.: 112.00 mg CO₂, 37.69 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O₂. Ber. C 71.39, H 9.59. Gef. C 71.35, H 9.85.

Die Frakt. II, Sdp.₁₈ 100—140°, enthält außer Monoacetat auch das Diacetat des entsprechenden Glykols. Gesamtausbeute 20 g.

[2-Methyl-cyclohexenyl-(1)]-methanol (XVI).

17 g des oben beschriebenen Gemischs von Mono- und Diacetat wurden 6 Stdn. mit 12 g Natriumhydroxyd (in 20-proz. Lösung) gekocht. Nach dem Sättigen der erhaltenen Lösung mit Kochsalz wurde sie mit Äther ausgezogen, der äther. Auszug getrocknet, und destilliert, bis die Temperatur von 108° im Dampf (20 mm) erreicht wurde, bei welcher der größte Teil des Methyl-cyclohexenyl-methanols überdestilliert war. Die im Kolben verbliebene Substanz, welche zum größten Teil aus dem Glykol bestand, wurde mit 3 g *p*-Toluol-sulfonsäure versetzt, worauf die Destillation fortgesetzt wurde. Es fand dabei eine sichtbare Wasserabspaltung aus dem Glykol, unter Bildung von Methylcyclohexenyl-methanol, statt. Diese zweite Fraktion von ungesättigtem Alkohol wurde mit verd. Natronlauge gewaschen, mit der ersten vereinigt und erneut destilliert. Sdp.₂₀ 106—108°.

43.91 mg Sbst.: 122.57 mg CO₂, 42.92 mg H₂O.

C₈H₁₄O. Ber. C 76.13, H 11.19. Gef. C 76.13, H 10.94.

β -[2-Methyl-cyclohexenyl-(1)]-propionsäure (I).

Als der beste Weg zur Darstellung des 2-Methyl-1-brommethyl-cyclohexens-(1) (XIX) wurde folgender gefunden: 16 g Methanol XVI wurden unter Eiskühlung mit 12 g Phosphortribromid versetzt. Nach längerem Stehenlassen in Eis und bei Zimmertemperatur wurde das Gemisch mit Eis versetzt, mit Äther aufgenommen und mit Natriumcarbonat-Lösung gewaschen. Ausbeute 16 g einer uneinheitlichen Verbindung vom Sdp. 80–105°. Die Analyse ergab einen zu hohen Brom-Gehalt, welcher gewiß einer Bromwasserstoff-Anlagerung an die Doppelbindung zuzuschreiben war. Es zeigte sich indessen, daß sich durch Verarbeiten des ungereinigten Produkts einheitliche Verbindungen erhalten lassen.

11 g Natrium wurden in 250 ccm Xylol gepulvert und mit 84 g Malonester versetzt. Nach 12 Stdn. wurden 60 g der Brom-Verbindung (XIX) hinzugegeben und 120 Stdn. im Ölbad von etwa 120° gekocht. Das Gemisch wurde mit Wasser gewaschen und destilliert. Sdp.₁₅ 162°. Ausb. 18 g.

62 g Malonester-Derivat wurden mit 39 g Kaliumhydroxyd (als 40-proz. Lösung) durch 8-stdg. Kochen verseift, alkalisch ausgezogen und angesäuert, in Äther aufgenommen und entcarboxyliert. Sdp.₁₈ 162°. Ausb. 23 g.

43.05 mg Sbst.: 111.64 mg CO₂, 36.70 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O₂. Ber. C 71.37, H 9.59. Gef. C 70.87, H 9.55.

Zur Darstellung des Chlorids der Methylcyclohexenyl-propionsäure (nach Darzens) wurden 52 g dieser Säure in 160 ccm absol. Äther und 24 g wasserfreiem Pyridin gelöst und unter Eiskühlung und Feuchtigkeitsabschluß mit einem Gemisch von 37 g Thionylchlorid und 70 ccm Äther tropfenweise versetzt. Nach 48 Stdn. wurde das überschüssige Pyridin mit chlorwasserstoffhaltigem Äther ausgefällt, das salzsaure Pyridin schnell abgesaugt und das Filtrat destilliert. Sdp.₉ 112–115°. Ausb. 41 g.

8-Methyl-hydrindanon-(1) (8-Methyl-4.5.6.7.8.9-hexahydro-indanon-(1)) (II).

40 g des oben beschriebenen Säurechlorids wurden in 250 ccm benzol-freiem Cyclohexan gelöst, auf –10° gekühlt, und unter ständigem Rühren allmählich unter Feuchtigkeitsschluß mit 57 g Aluminiumchlorid versetzt. Nachdem das Gemisch Zimmertemperatur angenommen hatte, wurde es weitere 8 Stdn. bei 40° gerührt. Darauf wurde die untere Schicht im Scheidetrichter abgetrennt, mit Eis zersetzt, mit Äther aufgenommen und mit einem kleinen Aufsatz destilliert. Es wurden folgende Fraktionen erhalten (10 mm): I. 82–90°, 8.5 g; II. 90–100°, 6.5 g; III. 100–120°, 2 g; Nachlauf: 8 g.

Aus der Frakt. I wurde nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol ein leichtlösliches Semicarbazon vom Schmp. 214.5° erhalten.

36.53 mg Sbst.: 84.54 mg CO₂, 28.70 mg H₂O. — 3.92 mg Sbst.: 0.715 ccm N (25°, 760 mm).

C₁₁H₁₈ON₃. Ber. C 63.11, H 9.15, N 20.09. Gef. C 63.12, H 8.79, N 20.33.

Aus der Frakt. II wurde ein schwerlösliches Semicarbazon vom Schmp. 224° erhalten.

36.49 mg Sbst.: 84.57 mg CO₂, 28.90 mg H₂O. — 3.79 mg Sbst.: 0.69 ccm N (24°, 758 mm).

C₁₁H₁₈ON₃. Ber. C 63.11, H 9.15, N 20.09. Gef. C 63.23, H 8.85, N 20.35.

Aus der Frakt. III entstand in geringer Menge ein Semicarbazon mit dem Schmp. 238°.

37.05 mg Sbst.: 86.39 mg CO₂, 27.30 mg H₂O. — 3.968 mg Sbst.: 0.74 ccm N (26°, 755 mm).

C₁₁H₁₇ON₃. Ber. C 63.72, H 8.27, N 20.29. Gef. C 63.59, H 8.24, N 20.60.

Das aus dem Semicarbazon mit dem Schmp. 214.5° mit Oxalsäure-Lösung (20-proz.) frei gemachte Keton zeigte: Sdp.₁₅ 98—99°, Schmp. 39.5°, n_D²⁰ 1.4595.

Das aus dem Semicarbazon mit dem Schmp. 224° frei gemachte Keton hatte den Sdp.₁₅ 98—99°, Schmp. 38.5° und n_D²⁰ 1.46001. Mischschmelzpunkt mit dem obigen Keton zeigte keine Erniedrigung.

34.30 mg Sbst.: 99.20 mg CO₂, 32.22 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O. Ber. C 78.88, H 10.60. Gef. C 78.87, H 10.51.

β-Cyclohexenyl-propionsäure (XX).

Das für die Darstellung dieser Säure notwendige Brom-Derivat (XVIII) wurde aus dem ungesättigten Alkohol (VI) nach demselben Verfahren dargestellt wie sein Methylhomologes (XIX). Es war wie dieses uneinheitlich, Sdp.₂₅ 83—120°.

Aus 46 g dieses Brom-Derivats wurden durch Kondensation mit 63 g Malonester und 8 g Natrium in der angegebenen Weise 30 g Malonester-Derivat vom Sdp.₂₀ 160—165° erhalten. Daraus entstand durch Verseifung und Entcarboxylierung die Säure XX mit dem Sdp.₁₈ 156—159°.

0.1413 g Sbst.: 0.3638 g CO₂, 0.1124 g H₂O.

C₉H₁₄O₂. Ber. C 70.08, H 9.11. Gef. C 70.21, H 8.90.

p-Brom-phenacyl-Derivat: Schmp. 112°.

38.10 mg Sbst.: 80.75 mg CO₂, 18.37 mg H₂O.

C₁₇H₁₉O₃Br. Ber. C 58.12, H 5.45. Gef. C 57.80, H 5.39.

4.5.6.7-Tetrahydro-indanon-(1) (XXIV).

10 g Chlorid der Säure XX wurden in der oben für das Chlorid der Säure I beschriebenen Weise behandelt. Ausb. 5 g. Sdp.₂₀ 100—130°. Aus diesem Gemisch wurde ein einheitliches Semicarbazon mit dem Schmp. 243° erhalten.

36.98 mg Sbst.: 84.94 mg CO₂, 26.10 mg H₂O.

C₁₀H₁₆ON₃. Ber. C 62.13, H 7.82. Gef. C 62.66, H 7.89.

Das aus diesem Semicarbazon regenerierte Keton hatte den Sdp.₁₇ 124—125°, d₄²⁰ 1.0437, n_D²⁰ 1.52346. Mol.-Refr. 40.48, ber. für C₉H₁₂O [Mol.-Refr. 41.12.

34.82 mg Sbst.: 100.42 mg CO₂, 26.61 mg H₂O.

C₉H₁₂O. Ber. C 79.35, H 8.88. Gef. C 78.66, H 8.55.

β-[Cyclohexanon-(2)]-propionsäure (XXII).

52 g β-Chlor-propionsäureäthylester oder die äquiv. Menge Brompropionsäureester wurden mit 60 g Cyclohexanon (1.5 Mol.) in 250 ccm Benzol gelöst und mit 4 g klein zerschnittenem Lithium versetzt. Es begann nach kurzer Zeit eine heftige Reaktion, welche durch Kühlung mit Eiswasser gemäßig werden mußte. Zum Schluß wurde auf dem Wasserbad bis zum Auflösen des Lithiums erwärmt. Reaktionsdauer 2 Stunden. Nach dem Waschen mit Wasser wurde die Benzolschicht eingedampft. Sdp.₁₀ 140—190°, Rohausbeute 54 g. Die Substanz war ein Gemisch von Cyclohexanon-

propionsäureester mit Cyclohexyliden-cyclohexanon und Dicyclohexyliden-cyclohexanon, welche isoliert wurden. Zu ihrer Abtrennung wurde das Gemisch mit 270 ccm 10-proz. Kalilauge 5 Stdn. gekocht, alkalisch mit Äther ausgezogen, angesäuert, erneut ausgezogen und destilliert. Sdp.₁₅ 180—182°. Ausb. 15 g.

38.19 mg Sbst.: 88.81 mg CO₂, 28.59 mg H₂O.

C₉H₁₄O₃. Ber. C 63.49, H 8.29. Gef. C 63.42, H 8.37.

Lacton der β -[1-Oxy-cyclohexyl-(2)]-propionsäure (XXIII).

7 g der Ketosäure XXII werden in 70 ccm Wasser suspendiert und mit 125 g Natriumamalgam (4-proz.) gerührt. Wenn das Amalgam verbraucht ist, wird das Quecksilber abgetrennt, die Lösung mineralsauer gemacht, kurz aufgekocht, mit Natriumcarbonat gesättigt und mit Äther ausgezogen. Sdp. 145—150°. Ausb. 5 g.

35.51 mg Sbst.: 91.18 mg CO₂, 30.25 mg H₂O.

C₉H₁₄O₂. Ber. C 70.08, H 9.15. Gef. C 70.02, H 9.53.

Methylester der γ -[Δ^1 -Cyclohexenyl-(1)]- γ -oxo-buttersäure (XXV).

Zu einer unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit gut gerührten, auf 0° gekühlten Mischung von 42 g Cyclohexen und 65 g Bernsteinsäureester-chlorid wurde eine Lösung von 63 g Aluminiumchlorid in etwa 150 ccm Nitrobenzol getropft. Das Rühren wurde 2 Tage bei Zimmertemperatur fortgesetzt und dann die Flüssigkeit auf Eis gegossen. Die Nitrobenzolschicht wurde mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Sdp.₂₀ 170—175°. Semicarbazon Schmp. 141.5°.

30.03 mg Sbst.: 62.03 mg CO₂, 20.29 mg H₂O.

C₁₄H₁₉O₃N₃. Ber. C 56.88, H 7.56. Gef. C 56.33, H 7.55.

Bei einem anderen Versuch wurden aus 14 g Esterchlorid 9 g Semicarbazon erhalten.

γ -[Δ^1 -Cyclohexenyl-(1)]-buttersäure (XXVI).

Anteile von je 3 g des obigen Semicarbazonen wurden in Einschmelzröhren mit 21 ccm absol. Alkohol und 1.2 g Natrium 12 Stdn. auf 160° erwärmt. Die Röhre wurden dann geöffnet, nach Entweichen des Druckes zugeschmolzen und weiter 10 Stdn. auf 185—195° erwärmt. Der Inhalt der Röhre wurde dann in Wasser gelöst, vom Alkohol durch Abdampfen befreit, mit Äther ausgezogen und die Lösung angesäuert. Sdp.₂₂ 165—167°.

35.51 mg Sbst.: 91.18 mg CO₂, 30.25 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O₂. Ber. C 71.38, H 9.59. Gef. C 70.02, H 9.53.

$\Delta^{9,10}$ - α -Oktalon (XXVII).

Die Cyclohexenyl-buttersäure wurde nach demselben Verfahren wie die oben beschriebene Methyl-cyclohexenyl-propionsäure in das Chlorid übergeführt und dieses cyclisiert. Bei der Verarbeitung wurde ein Semicarbazon mit dem Schmp. 241° isoliert.

36.20 mg Sbst.: 84.81 mg CO₂, 27.69 mg H₂O.

C₁₁O₁₇ON₃. Ber. C 63.71, H 8.26. Gef. C 63.91, H 8.52.

W. Hückel, M. Blohm und H. Naab¹⁴⁾ geben für das Semicarbazon des α -Oktalons den Schmp. 243° an.

¹⁴⁾ A. 502, 155 [1933].