

54. Johannes Reese: Über 2-Cyclohexyliden-cyclohexanon, ein Isomeres des 2- Δ^1 -Cyclohexenyl-cyclohexanons.

[Aus d. Forschungsabteil. d. Chem. Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich.]

(Eingegangen am 6. März 1942.)

Bei der Selbstkondensation des Cyclohexanons in Gegenwart saurer oder alkalischer Mittel entsteht, wie O. Wallach¹⁾ zuerst zeigte, in der Hauptsache ein bicyclisches Keton, das eine Flüssigkeit vom Sdp.₁₃ 142° darstellt. Eine andere Darstellungsweise dieses „Cyclohexen-cyclohexanon“ geht, wie O. Wallach²⁾ ebenfalls schon gefunden hat, vom Chlorcyclohexyl-cyclohexanon (I) aus, das durch Einleiten von Chlorwasserstoff in Cyclohexanon leicht zugänglich ist. Wird diesem der Halogenwasserstoff durch Kochen mit organischen Basen, wie Pyridin oder Dimethylanilin, oder durch einfache Destillation³⁾ entzogen, so entsteht immer dasselbe ebengenannte flüssige Zweikernketon.

Als nun gelegentlich anderer Arbeiten das Chlorcyclohexyl-cyclohexanon unter Eiskühlung mit Natriummethylat behandelt wurde, bildete sich überraschenderweise nicht das flüssige Wallachsche Cyclohexen-cyclohexanon, sondern eine aus verdünntem Alkohol in prächtigen Nadeln krystallisierende Verbindung von der gleichen Zusammensetzung, deren Schmelzpunkt bei 57° lag.

Die neue Verbindung — im folgenden A genannt — ist nicht so gut haltbar wie das flüssige Keton, das mit B bezeichnet werden soll. Beim längeren Aufbewahren geht sie unter Verfärbung in ein Öl über, wobei sich in geringer Menge Krystalle abscheiden, die als Adipinsäure identifiziert werden konnten. Im Vakuum ist A längere Zeit haltbar, und ein frisch dargestelltes Präparat läßt sich bei gutem Vakuum sogar unzersetzt mit dem Sdp.₂ 105° destillieren. Bei Atmosphärendruck geht die Verbindung bei 269—270° über; jedoch läßt sich das erhaltene Destillat nicht mehr zum Erstarren bringen, so daß eine Umwandlung stattgefunden haben muß, auf die im weiteren noch eingegangen werden wird.

A erweist sich, ebenso wie das isomere B, als ungesättigtes Keton. Mit Semicarbazid wird ein charakteristisch um 180° schmelzendes Semicarbazon gebildet, daneben aber noch eine voluminöse, nicht krystallisierende Verbindung, welche nicht näher untersucht wurde. Durch Benzopersäure-Titration läßt sich eine Doppelbindung nachweisen. Das dabei entstandene Oxyd stellt eine sehr gut krystallisierende Verbindung vom Schmp. 98° dar (VI), die sehr viel beständiger ist als A selbst. Die katalytische Hydrierung von A führt unter Aufnahme von einem Mol. Wasserstoff zu einer Dihydroverbindung, deren Identität mit dem bekannten Cyclohexyl-cyclohexanon (IV) durch die Oxydation zu der bei 58° schmelzenden α -Cyclohexyl- ϵ -capronsäure (V)⁴⁾ bewiesen wird.

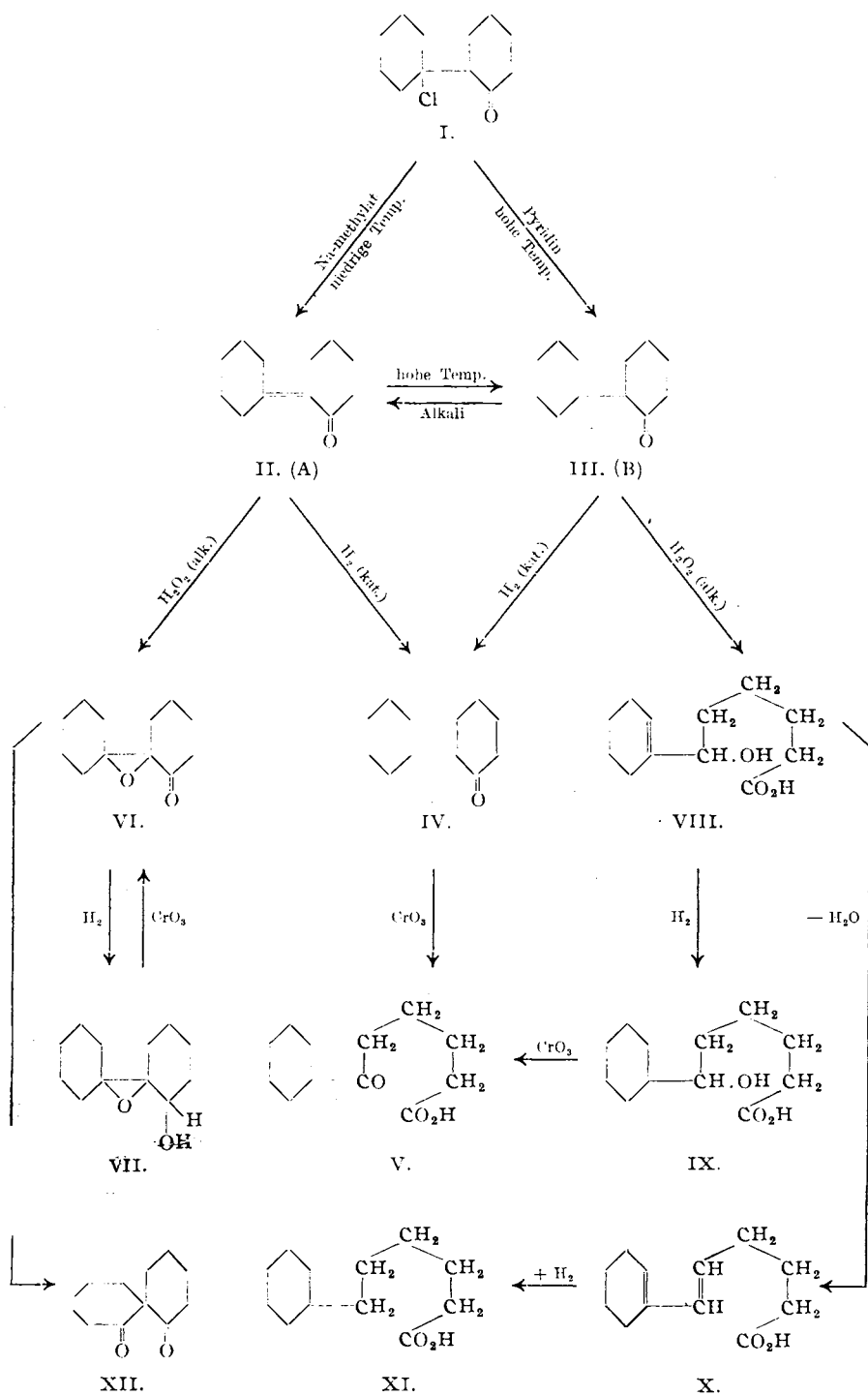
Durch diese Reaktion ist sichergestellt, daß die Isomerie zwischen A und B lediglich auf einer Verschiedenheit der Lage der Doppelbindung im

¹⁾ B. **29**, 2965 [1896].

²⁾ B. **40**, 70 [1907].

³⁾ Eine gute Vorschrift geben W. Hückel, O. Neunhoeffer, A. Gercke u. E. Frank, A. **477**, 119 [1930].

⁴⁾ O. Wallach, A. **381**, 96 [1911].





Molekül beruht. Für die beiden Verbindungen kommen danach hauptsächlich die Formeln II und III in Betracht.

Das sind aber dieselben Formeln, die bislang für B allein in Erwägung gezogen wurden. Man sollte zwar auf Grund der Bildungsweise aus Cyclohexanon annehmen, daß dem Keton B die Formel eines Cyclohexyliden-cyclohexanons (II) zukommt, allein die Molrefraktion spricht für das Vorliegen eines Cyclohexenyl-cyclohexanons (III)⁴⁾. Da indessen verschiedene in neuerer Zeit aufgefundene Reaktionen⁵⁾ von B am besten durch die Formel II erklärt werden, die Permanganatoxydation und selbst die Ozonspaltung⁶⁾ aber nicht zu eindeutigen Ergebnissen geführt haben, so besteht über die Konstitution von B bis heute keine einheitliche Auffassung. Die weiteren Versuche mußten sich daher zugleich mit diesem lange bekannten Keton beschäftigen.

Ein erster Anhaltspunkt für die Konstitution der beiden Verbindungen ergab sich bei der Betrachtung der Molrefraktion. Infolge des hohen Schmelzpunktes von A mußten die vergleichenden Messungen bei 60° vorgenommen werden. Die gefundenen Werte sind aus der folgenden Tafel zu ersehen, in der auch zum Vergleich aus der Literatur bekannte Zahlen für das Isomerenpaar Cyclohexenylaceton—Cyclohexylidenaceton⁷⁾ aufgenommen sind.

Tafel.

	n_D^{20}	d_4^{20}	Mol.- Refr. gef.	Mol.- Refr. ber.	ΣM
A	1.5051 (t = 60°)	0.9868 (t = 60°)	53.57	52.76	+ 0.81
B	1.4918 (t = 60°)	0.9775 (t = 60°)	52.87	52.76	+ 0.11
B (Wallach) ⁴⁾	1.5082 (t = 18°)	1.005 (t = 18°)	52.81	52.76	+ 0.05
 :CH.CO.CH ₃	1.4912 (t = 20°)	0.9514 (t = 20°)	42.03	41.10	+ 0.93
 .CH ₂ .CO.CH ₃	1.4726 (t = 20°)	0.9381 (t = 20°)	41.20	41.10	+ 0.10

Die neue Verbindung A besitzt eine Exaltation, welche Wallach vergebens bei seinem flüssigen Keton (B) anzutreffen suchte. Da diese Exaltation größenordnungsmäßig ganz der des Cyclohexylidenacetons entspricht, ist die Annahme gerechtfertigt, daß Keton A die Doppelbindung in Konjugation zur Ketogruppe enthält und ihm daher die Formel II zuzuweisen ist.

Dieses Ergebnis der optischen Messung konnte durch den oxydativen Abbau mit Permanganat und weiter durch das Verhalten von A und B gegenüber Perhydrol bestätigt werden.

⁵⁾ Vergl. J. v. Braun u. H. Ritter, B. **55**, 3799 [1922]; K. Kunze, B. **59**, 2085 [1926]; A. Zinke, F. Hanus u. E. Ziegler, Journ. prakt. Chem. [2] **156**, 171 [1940].

⁶⁾ Die Ozonisierung liefert lediglich Adipinsäure: G. A. R. Kon u. J. H. Nutland, Journ. chem. Soc. London **1926**, 3101.

⁷⁾ R. P. Linstead u. E. G. Noble, Journ. chem. Soc. London **1934**, 610.

Die unter Eiskühlung vorgenommene milde Oxydation von A mit Kaliumpermanganat ergibt neben Adipinsäure, die in sehr guter Ausbeute anfällt, eine geringe Menge Cyclohexanon, das in Form seines Semicarbazons gefaßt und identifiziert werden konnte. Bei der gleichen Behandlung liefert B im wesentlichen neben harzigen Abbausäuren ebenfalls Adipinsäure⁹⁾, aber, was wichtig ist, nicht die Spur von Cyclohexanon. Hieraus ergibt sich eindeutig, daß dem krystallisierten Keton A die Formel II zukommt, denn nur diese läßt die Entstehung von Cyclohexanon beim oxydativen Abbau erwarten.

Damit im Einklang steht endlich das Verhalten der beiden Isomeren gegen alkalisches Perhydrol. Nach E. Weitz und A. Scheffer⁹⁾ reagieren α,β -ungesättigte Ketone in alkalischer Lösung mit Wasserstoffperoxyd derart, daß Oxydoketone gebildet werden. In der Tat reagiert nur A in dieser Weise. Es geht fast quantitativ in dasselbe Oxyd vom Schmp. 98° über, das schon bei der Titration mit Benzopersäure erhalten worden war und dem man die Konstitution VI zuschreiben muß.

Von diesem Oxydoketon konnte kein Semicarbazon erhalten werden — vielleicht eine allgemeine Eigenschaft dieser Verbindungsklasse —, es läßt sich jedoch durch katalytische Hydrierung in den Oxydoalkohol VII überführen, der durch Chromsäure wieder in das Ketoxyd VI zurückverwandelt wird. Bei der Destillation des Ketoxys geht dieses eine Umlagerung ein; das flüssige Destillat liefert nämlich im Gegensatz zur Ausgangssubstanz ein Semicarbazon, dem auf Grund der Analyse ein Keton der Bruttoformel $C_{12}H_{18}O_2$ entspricht. Man wird für dieses Keton u. a. die Konstitution XII in Erwägung ziehen müssen.

Ganz anders verhält sich das bekannte flüssige Keton B gegenüber alkalischem Perhydrol. Bei Gegenwart von genügend Alkali entsteht in guter Ausbeute eine ungesättigte Oxycarbonsäure $C_{12}H_{20}O_3$ (VIII), deren Konstitution auf folgenden zwei Wegen sichergestellt werden konnte: 1) Bei der katalytischen Hydrierung wird ein Mol. Wasserstoff aufgenommen, und die vorsichtig geleitete Oxydation der Dihydroverbindung IX mit Chromsäure führt zu der bei 58° schmelzenden ϵ -Cyclohexyl- ϵ -oxo-capronsäure (V). 2) Dehydratisiert man die Oxycarbonsäure VIII durch einfache Destillation im Vakuum und sättigt dann die konjugierten Doppelbindungen mit Wasserstoff ab, so erhält man die bereits bekannte ϵ -Cyclohexyl-capronsäure XI¹⁰⁾. Hiernach kann der Säure nur die Formel einer ϵ -Cyclohexenyl- ϵ -oxy-capronsäure (VIII) zukommen.

Damit ist für das lang bekannte Wallachsche Keton B eindeutig auf chemischem Wege die Formel III bewiesen: Das flüssige Keton B stellt das 2- Δ^1 -Cyclohexenyl-cyclohexanon (III) dar, und in dem neuen krystallisierten Keton A liegt das 2-Cyclohexyliden-cyclohexanon (II) vor.

Die Deutung des Übergangs des Ketons B in die ungesättigte Oxy-säure VIII bereitete zunächst einige Schwierigkeiten. Ähnliche Ringsprengungen sind in der Literatur nur bei der Einwirkung von Caroscher

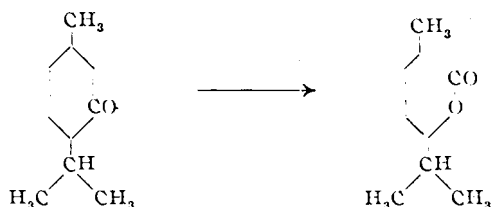
⁹⁾ Vergl. auch O. Wallach, A. **381**, 101 [1911].

⁹⁾ B. **54**, 2327 [1921].

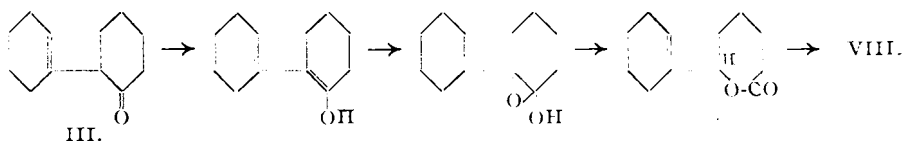
¹⁰⁾ G. S. Hiers u. R. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 2385 [1926].

Säure auf Ringketone beschrieben, die sich wohl mit der hier gefundenen Reaktion in Parallele setzen lassen.

Wie schon A. Baeyer und V. Villiger¹¹⁾ gefunden haben, läßt sich beispielsweise Menthon durch „trocknes“ Carosches Reagens gemäß dem folgenden Schema in das Lacton einer ε -Oxysäure überführen:



In gleicher Weise wird auch im Keton B zunächst ein Sauerstoffatom in den Ketonring eingelagert unter Ausbildung eines Lactons und dieses dann durch das Alkali zu der ungesättigten Oxysäure VIII aufgespalten. Wahrscheinlich verläuft die Anlagerung des Sauerstoffs über die Enolform des Ketons; vielleicht spielt bei diesem Vorgang ein Reaktionsprodukt des Perhydrols mit Natriummethylat, das isoliert werden konnte, eine Rolle.



Offenbar ist diese Reaktion, wie orientierende Versuche ergaben, allgemeinerer Natur; denn eine ähnliche Ringspaltung mit alkalischem Perhydrol konnte sowohl beim Cyclohexanon als auch beim 2-Methyl-cyclohexanon bewirkt werden. Campher hingegen erwies sich unter den gleichen Bedingungen als völlig widerstandsfähig. Dieses Verhalten des Camphers, das E. Weitz und A. Scheffer¹²⁾ zu der irrigen Ansicht führte, daß alkalisches Perhydrol gegen alle gesättigten Ringketone wirkungslos sei, ist vorerst nicht zu erklären.

Es bleibt noch zu erwähnen, daß es nicht gelingt, die Gesamtmenge des flüssigen Ketons B in die Oxycarbonsäure VIII überzuführen. Vielmehr kann aus den Neutralteilen neben unverändertem Keton dasselbe Oxyd-keton VI in etwa 3—5-proz. Ausbeute isoliert werden, das bei gleicher Behandlungsweise aus dem kristallisierten Keton A in quantitativer Ausbeute entsteht. Diese Beobachtung ist von Bedeutung, weil sie einen Hinweis darauf gibt, daß entweder das flüssige Keton B nicht ganz einheitlich ist, oder daß es sich erst unter dem Einfluß des alkoholischen Alkalis während der Reaktion zu einem Teil in A umlagert. Nun kann an der Einheitlichkeit des flüssigen Ketons B nicht gezweifelt werden, denn ein aus dem Semi-carbazon durch Kochen mit 10-proz. Oxalsäure hergestelltes Präparat zeigte das gleiche Verhalten. Danach muß die Umlagerung des flüssigen in das

¹¹⁾ B. 32, 3625 [1899].

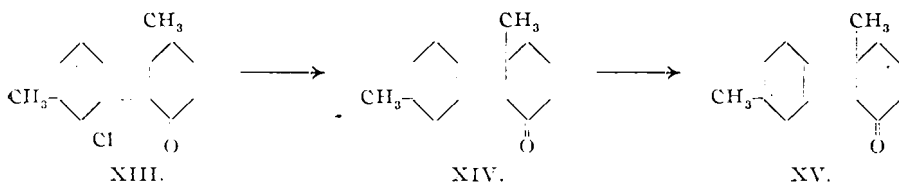
¹²⁾ B. 54, 2330 [1921].

krystallisierte Keton während der Einwirkung des alkalischen Wasserstoffperoxyds stattgefunden haben.

Umgekehrt ließ sich auch der Übergang des krystallisierten Ketons A in das flüssige Keton B verwirklichen. Erhitzt man nämlich jenes 1 Stde. auf 150° , so bildet sich eine Flüssigkeit, die nicht mehr zum Erstarren zu bringen ist. Eine nähere Untersuchung mit alkalischem Perhydrol ergibt, daß diese zum weitaus größten Teil aus dem flüssigen Keton III besteht. Bei 100° tritt diese Umwandlung noch nicht ein, auch wenn man A mehrere Stunden auf dieser Temperatur hält. Ein ähnliches Ergebnis liefert auch die Destillation des Ketons A. Bei 2 mm kann man es unverändert überdestillieren, weil der Siedepunkt dann bei 105° , also offenbar unterhalb des Umwandlungspunktes, liegt. Destilliert man A jedoch bei Atmosphärendruck, so erhält man ein nicht mehr erstarrendes Öl vom Siedepunkt etwa $269\text{--}270^{\circ}$, welches wahrscheinlich das flüssige Keton darstellt, denn das Destillat liefert bei Einwirkung von alkalischem Wasserstoffperoxyd in der Hauptsache die Oxsäure VIII.

Die in der Wärme so überaus leicht sich vollziehende Wanderung der Doppelbindung ist wahrscheinlich der Grund dafür, daß das krystallisierte 2-Cyclohexyliden-cyclohexanon allen Bearbeitern bis heute entgangen ist. Es ist anzunehmen, daß bei der Autokondensation des Cyclohexanons zunächst dieses krystallisierte Keton gebildet wird, und daß daraus erst das lange bekannte beständigere 2-Cyclohexenyl-cyclohexanon entsteht.

In der gleichen Weise wie aus dem Chlorcyclohexyl-cyclohexanon läßt sich auch aus der entsprechenden Verbindung des 3-Methyl-cyclohexanons XIII der Chlorwasserstoff abspalten unter Bildung des α,β -ungesättigten Zweiring-Ketons XIV, das ebenfalls gut krystallisiert und bei 71° schmilzt.



Bisher war nur das flüssige Isomere dieses Ketons bekannt¹³⁾, dem man in Analogie zu dem Ergebnis dieser Arbeit Formel XV beilegen muß, in der die Stellung der Methylgruppen wie in XIII und XIV allerdings nicht sicher ist.

Beschreibung der Versuche.

Keton A, 2-Cyclohexyliden-cyclohexanon (II).

70 g Chlorcyclohexyl-cyclohexanon werden in 100 cm Äther gelöst und eine gekühlte Lösung von 7.5 g Natrium in 150 g Methanol unter gutem Rühren so langsam hinzugetropft, daß die Temperatur 10° nicht übersteigt. Nach Beendigung der Umsetzung wird viel Wasser zugefügt, die Ätherlösung alkalifrei gewaschen und im Vak. abgedunstet. Es hinter-

¹³⁾ O. Wallach, B. **29**, 1595 [1896]; **32**, 3338 [1899].

bleibt ein krystalliner Rückstand, welcher aus 80-proz. Methanol umkrystallisiert wird. Lange Nadeln, Schmp. 57°.

2.519 mg Sbst.: 7.51 mg CO₂, 2.35 mg H₂O.

C₁₂H₁₈O (178.27). Ber. C 80.84, H 10.18. Gef. C 81.31, H 10.44.

n_D^{60} 1.5051, d_4^{60} 0.9868. Ber. Mol.-Refr. 52.76. Gef. Mol.-Refr. 53.57.

Die Bestimmung dieser Konstanten für das flüssige Keton B ergab folgende Werte:

n_D^{60} 1.4918, d_4^{60} 0.9775. Ber. Mol.-Refr. 52.76. Gef. Mol.-Refr. 52.87.

Bei vorsichtiger Destillation im Vak. geht die Verbindung bei 105°/2 mm über. Destilliert man unter gewöhnlichem Druck, so erhält man ein bei 269—270° siedendes Destillat, welches im Gegensatz zu dem Ergebnis der Vak.-Destillation nicht mehr zum Krystallisieren zu bringen ist.

Semicarbazou: Zu einer Lösung von 3 g Semicarbazid-chlorhydrat und 3 g Natriumacetat in 9 g Wasser werden 5 g der bei 57° schmelzenden Verbindung gegeben und mit etwas Methanol in Lösung gebracht. Es scheiden sich alsbald schuppenförmige Krystalle ab, denen sich nach kurzer Zeit schwammige gallertige Massen zugesellen. Durch Umkrystallisieren aus Essigester können diese flockigen Massen völlig von den Krystallen abgetrennt werden. Das Schmelzen des reinen Semicarbazons zeigt trotz mehrmaliger Umkrystallisation folgende Eigentümlichkeit: 178°: Sinterung, 180°: klare Schmelze ohne Gasentwicklung, 183°: Wiedererstarren der Schmelze, 186—188°: nochmalige Schmelze unter Zersetzung. Je nachdem, ob man schneller oder langsamer erhitzt, können sich diese Zahlen etwas ändern. Zur Analyse wurden die Blättchen aus Methanol umkrystallisiert.

2.405 mg Sbst.: 5.86 mg CO₂, 1.89 mg H₂O. — 3.380 mg Sbst.: 0.517 ccm N (21°, 745 mm).

C₁₃H₂₁ON₃ (235.30). Ber. C 66.35, H 9.00, N 17.85. Gef. C 66.45, H 8.77, N 17.41.

Der nicht krystallisierte, gallertig ausfallende Stoff wurde nicht weiter untersucht.

Titration von A mit Benzopersäure und Isolierung des Oxyd-ketons VI.

Zu 50 ccm einer Lösung von Benzopersäure in Chloroform werden 1.9 g Keton A gegeben. Von Zeit zu Zeit werden Proben von je 1 ccm entnommen, diese nach Zugabe von KJ salzsauer gemacht und mit Thiosulfat titriert. 50 ccm Benzopersäure-Lösung verbrauchten vor Zugabe des Ketons 6.0 ccm n_{10} -Thiosulfat, nach Zugabe von 1.9 g Keton nach 19 Stdn. 2.05 ccm n_{10} -Thiosulfat (Blindwert 6.0 ccm), nach 40 Stdn. 2.00 ccm n_{10} -Thiosulfat (Blindwert 6.0 ccm).

Ber. für 1 $\frac{1}{2}$ 4.25 ccm n_{10} -Thiosulfat. Gef. 4.0 ccm n_{10} -Thiosulfat.

Zur Isolierung des Oxyds wird die Chloroformlösung mit langer geschüttelt, neutral gewaschen und eingedunstet. Es hinterbleibt ein fester Rückstand. Lange Nadeln (aus Petroläther), welche bei 98° schmelzen.

4.460 mg Sbst.: 12.125 mg CO₂, 3.690 mg H₂O.

C₁₂H₁₈O₂ (194.27). Ber. C 74.19, H 9.34. Gef. C 74.14, H 9.25.

Hydrierung des Ketons A zu Cyclohexyl-cyclohexanon (IV).

2.41 g des Ketons A (II) werden, in 40 g Essigester gelöst, mit 30 mg Platindioxyd in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nachdem

360 ccm Wasserstoff (20°, 752 mm) aufgenommen sind, wird die Hydrierung abgebrochen, die Lösung vom Katalysator abfiltriert und eingeeengt.

Da das von dem Rückstand hergestellte Semicarbazon sehr unscharf schmolz, wurde zur sicheren Identifizierung das Keton nach den Angaben von Wallach oxydiert. 1.1 g des hydrierten Stoffs wurden in 1.3 g Eisessig gelöst und bei 90° tropfenweise mit einer Lösung von 1.9 g Chromtrioxyd in 5.1 g 30-proz. Essigsäure versetzt. Nach Eingießen in 75 g einer etwa 30-proz. Schwefelsäure wurde die Essigsäure mit Wasserdampf übergetrieben, der Rückstand ausgeäthert, neutral gewaschen, mit CaCl_2 getrocknet und eingedunstet. Das hinterbliebene, braune Öl erstarrte bei Eiskühlung. Nach Aufkochen mit Tierkohle kamen die Krystalle aus Petroläther in Form von Nadeln, die bei 58° schmolzen und mit ϵ -Cyclohexyl- ϵ -oxo-capronsäure (V) anderer Herkunft keine Schmelzpunktserniedrigung ergaben. Die Semicarbazone waren ebenfalls identisch, jedoch schmolzen sie bei 175° (Lit. 172°).

Oxydation der Ketone A und B mit Kaliumpermanganat.

Durch heftiges Rühren werden 1.8 g Keton in 400 g Wasser suspendiert und bei guter Kühlung (Temp. 5°) eine Lösung von 3.2 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser tropfenweise zugefügt. Die beiden Ketone zeigen bei dieser Behandlung ein sehr unterschiedliches Verhalten.

a) Keton A: Nachdem im Verlauf 1 Stde. etwa die Hälfte des Permanganats zugegeben ist, tritt fast keine Entfärbung mehr ein. Das Mangandioxyd wird zusammen mit 0.5 g unverändertem Ausgangsmaterial abfiltriert und das Filtrat mit Wasserdampf destilliert. Auf Zusatz von Semicarbazid-chlorhydrat, das mit Natriumacetat abgestumpft ist, scheidet sich aus dem Destillat ein krystalliner Niederschlag aus, der, aus Methanol umkrystallisiert, einen Schmelzpunkt von 166° zeigt und keine Schmelzpunktserniedrigung mit dem Semicarbazon des Cyclohexanons gibt. Aus dem mit Wasserdampf destillierten wäßr. Rückstand kann nach dem Eindampfen nur Adipinsäure isoliert werden, die in einer Menge von 0.7 g anfällt. Versuche, mit Semicarbazid eine Oxocarbonsäure aufzufinden, sind erfolglos geblieben.

b) Keton B: Das Permanganat wird im Gegensatz zum vorigen Versuch sehr viel schneller und restlos verbraucht, obgleich die Temperatur ebenfalls auf 5° gehalten wird. Das Wasserdampfdestillat gibt nicht die Spur eines Semicarbazons. Aus dem eingedampften Rückstand der Wasserdampfdestillation werden lediglich ölige Säuren gewonnen, die nicht mit Semicarbazid reagieren und aus denen nur ein sehr geringer Anteil an Adipinsäure herauskrystallisiert werden kann.

Einwirkung von alkalischem Perhydrol auf Keton A.

Zu einer auf 20° gekühlten Lösung von 5 g Keton A, 5 ccm Perhydrol und 20 g Methanol werden 5 ccm 20-proz. Natronlauge gegeben, die mit wenig Methanol verdünnt sind. Es tritt sofort ein erheblicher Temperaturanstieg auf, der bei etwa 40° haltmacht, und man beobachtet die Bildung eines Niederschlages, der sich im Laufe einiger Zeit wieder auflöst. Nach Stehenlassen über Nacht wird das Methanol zum größten Teil im Vak. ab-

gedampft und der Rückstand zunächst neutral, dann sauer ausgeäthert. Der neutrale Ätherauszug hinterläßt beim Eindunsten 4.6 g eines Krystallisats, das aus Petroläther Nadeln vom Schmp. 98° ergibt. Diese sind identisch mit dem bei der Benzopersäure-Titration des Ketons A erhaltenen Stoff gleichen Schmelzpunktes (Oxydoketon VI). Der über Natriumsulfat getrocknete saure Ätherauszug liefert beim Eindampfen nur 0.1 g einer nicht zum Krystallisieren zu bringenden Säure.

Oxydoalkohol VII.

0.7 g Oxydoketon VI werden in 30 ccm Essigester gelöst und mit 0.1 g Platindioxyd hydriert. Nachdem während 1 Stde. 130 ccm Wasserstoff (20°, 758 mm) aufgenommen sind und die Hydrierung zum Stillstand gekommen ist, wird der Katalysator abfiltriert und die Lösung eingeeengt. Der Rückstand läßt sich aus Petroläther umkrystallisieren und schmilzt dann nicht ganz scharf bei 94°. Mit dem Ausgangsmaterial gibt dieser Oxydoalkohol einen Mischschmelzpunkt von 65—70°.

4.405 mg Sbst.: 11.810 mg CO₂, 4.120 mg H₂O.

C₁₂H₂₀O₂ (198.30). Ber. C 72.67, H 11.19. Gef. C 72.63, H 11.01.

Oxydation: 0.19 g Oxydoalkohol VII werden mit 0.07 g CrO₃ in Eisessig gelöst und über Nacht bei 5° stehengelassen. Nach dem Abdampfen der Essigsäure erhält man einen Rückstand, welcher, aus Petroläther umkrystallisiert, bei 98° schmilzt und mit dem Oxydoketon VI keine Schmelzpunktserniedrigung ergibt.

Destillation des Oxydoketons VI.

Unterwirft man das Oxydoketon einer Destillation bei Atmosphärendruck, so geht der größte Teil bei etwa 260—270° über. Das Destillat erweist sich als Keton, welches im Gegensatz zum Ausgangsmaterial ein Semicarbazon gibt. Der Schmelzpunkt der in Methanol schwer löslichen Nadeln liegt bei 224°.

4.320 mg Sbst.: 9.810 mg CO₂, 3.250 mg H₂O. -- 3.815 mg Sbst.: 0.5831 ccm N₂ (23°, 716 mm).

C₁₃H₂₁O₂N₃ (251.30). Ber. C 62.13, H 8.42, N 16.71. Gef. C 61.93, H 8.41, N 16.61.

Einwirkung von Perhydrol auf 2-Cyclohexenyl-cyclohexanon (III).

Bildung der ε-Cyclohexenyl-ε-oxy-capronsäure (VIII).

Zu einer Mischung von 35.6 g Cyclohexenyl-cyclohexanon und 40 ccm Perhydrol in 200 g Methanol wird methylalkohol. ~~Natronlauge~~ (8 g Natriumhydroxyd in 8 g Wasser und 40 g Methanol) von derselben Temperatur (20°) gegeben. Es fällt zunächst ein Niederschlag aus, und alsbald tritt eine Temperaturerhöhung auf, die so stark werden kann, daß man gelegentlich kühlen muß, damit 40° nicht überschritten werden; die Krystalle gehen dabei langsam wieder in Lösung. Zur Aufarbeitung destilliert man nach Stehenlassen über Nacht den größten Teil des Methanols ab, versetzt mit viel Wasser und äthert die alkalische Lösung aus, säuert sodann mit 10-proz. Salzsäure an und nimmt das ausgefallene Öl ebenfalls in Äther auf. Nach dem Waschen und Trocknen über Calciumchlorid liefert der alkalische

Ätherauszug beim Eindunsten im Vak. 5.4 g eines bei Eiskühlung teilweise erstarrenden Öls, aus dem sauren Ätherauszug hinterbleiben 31.5 g Rückstand, der ebenfalls nach einiger Zeit völlig durchkrystallisiert. Die Krystalle des letzteren werden mehrfach aus Benzol umgelöst. Feine Nadelchen vom Schmp. 70°.

4.290 mg Sbst.: 10.750 mg CO₂, 3.665 mg H₂O.

C₁₂H₂₀O₃ (212.28). Ber. C 67.89, H 9.50. Gef. C 68.34, H 9.55.

Der neutrale Ätherauszug wird mit Petroläther versetzt und in Eis-Kochsalz gekühlt. Die dabei anfallenden Krystalle (1.5 g) besitzen einen Schmp. von 96—98° und erweisen sich als identisch mit dem Ketoxyl VI.

Will man die zu Anfang aufgetretenen Krystalle in größerer Menge isolieren, so verfährt man folgendermaßen: In eine Mischung von 8 g 50-proz. Natronlauge in 50 g Methanol läßt man 10 g Perhydrol, das mit der gleichen Menge Methanol verdünnt ist, unter guter Kühlung eintropfen. Es scheidet sich sofort ein weißer Niederschlag aus, dessen Menge durch Einstellen in Eis erheblich vermehrt wird. Nach dem Absaugen wird eine Probe mit $n/2$ -HCl titriert: 0.2 g verbr. 5.05 ccm $n/2$ -HCl; daraus ber. Mol.-Gew. 79.2. Nach längerem Trocknen wird ein Mol.-Gew. von 74.4 gefunden. Beim Stehenlassen im Exsiccator über CaCl₂ färben sich die weißen Krystalle gelb, und das Mol.-Gew. beträgt nach 1-tägigem Stehenlassen nur noch 68.

NaOCH₃, H₂O₂. Ber. Mol.-Gew. 88. — NaOOCH₃. Ber. Mol.-Gew. 70.

Hydrierung

der Oxysäure VIII zur ϵ -Cyclohexyl- ϵ -oxy-capronsäure (IX).

Eine Lösung von 2 g der ungesättigten Oxysäure VIII in 50 g Essigester wird nach Zugabe von wenig PtO₂ mit Wasserstoff geschüttelt, bis 250 ccm (18°, 760 mm) aufgenommen sind. Nach Abtrennen des Katalysators und Einengen der Lösung hinterbleibt ein öliger Rückstand, der sich entgegen den Angaben O. Wallachs¹⁴⁾ ohne Wasserabspaltung im Vak. destillieren läßt. Das bei 160—170°/2 mm übergegangene Destillat krystallisiert beim Stehenlassen in Eis. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 41°.

Oxydation der ϵ -Cyclohexyl- ϵ -oxy-capronsäure (IX).

0.4 g des beschriebenen Destillats der hydrierten Oxysäure werden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0.125 g Chromsäure in 20 ccm Eisessig 2 Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die violettrote Lösung wird sodann in 30 ccm 50-proz. Schwefelsäure eingegossen und mit Wasserdampf destilliert, bis die Essigsäure übergegangen ist. Der Rückstand wird mit Äther durchgeschüttelt, der Ätherauszug über CaCl₂ getrocknet und eingengt. Aus dem in wenig Äther aufgenommenen zurückgebliebenen Öl wird die Ketosäure durch Zusatz von Petroläther und Kühlen mit Eis-Kochsalz-Mischung in krystallisierter Form erhalten. Nach nochmaligem Aufkochen in Petroläther mit Tierkohle werden Krystalle vom Schmp. 57—58° erhalten. Diese sind identisch mit ϵ -Cyclohexyl- ϵ -oxo-capronsäure (V), wie aus dem Mischschmelzpunkt mit einem anderen Präparat hervorgeht. Aus den Mutterlaugen konnten weitere Mengen der Ketosäure isoliert werden. Schmelzpunkt des Semicarbazons: 176—177° (Wallach: 172—173°¹⁴⁾).

¹⁴⁾ A. 389, 176 [1912].

Dehydratisierung der Oxysäure VIII zur Säure X.

Destilliert man die Oxysäure VIII bei 2 mm Druck, so erhält man unter Abspaltung von Wasser ein farbloses Öl vom Sdp.₂ 173—180°.

5.510 mg Sbst.: 14.990 mg CO₂, 4.600 mg H₂O.

C₁₂H₁₈O₂ (194.27). Ber. C 74.19, H 9.34. Gef. C 74.20, H 9.34.

Hydrierung zur Säure XI: 4.7 g der dehydratisierten Säure werden in 30 g Essigester nach Zugabe von PtO₂ in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Innerhalb 1—2 Stdn. werden 1040 ccm Wasserstoff (22°, 767 mm) aufgenommen (ber. 1170 ccm). Vom Katalysator abgetrennt und eingedunstet, hinterbleibt ein Öl vom Sdp.₂ etwa 145°. Der Erstarrungspunkt der wachsartigen Masse liegt bei 25—26°. Nach Aufkochen mit konz. Salpetersäure steigt er in Übereinstimmung mit der Literatur bis auf 32—33° an.

4.825 mg Sbst. (Schmp. 26°): 12.850 mg CO₂, 4.750 mg H₂O.

C₁₂H₂₂O₂ (198.30). Ber. C 72.63, H 11.01. Gef. C 72.67, H 11.19.

Umlagerung des 2-Cyclohexyliden-cyclohexanons in das 2-Δ¹-Cyclohexenyl-cyclohexanon.

a) bei 100°: Das krystallisierte Keton wurde 4 Stdn. in einem Reagensglas auf 100° erhitzt. Nach dieser Zeit war der Inhalt des Reagensglases beim Abkühlen wieder zum Erstarren zu bringen.

b) bei 150°: 3.32 g Cyclohexyliden-cyclohexanon wurden, ebenfalls in einem Reagensglas, 1 Stde. auf 150° gehalten. Dabei gingen die Krystalle in ein Öl über, das nicht mehr zum Erstarren zu bringen war. Dieses wurde in 10 ccm Methanol gelöst und mit 4 ccm Perhydrol und einer Lösung von 0.74 g Natriumhydroxyd in 10 g 10-proz. Methanol versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht wurde das Methanol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und zunächst alkalisch, dann nach Ansäuern mit 10-proz. Salzsäure ausgeäthert. Der alkalische Ätherauszug ergab 1.63 g, der saure 1.80 g Rückstand. Aus dem letzteren krystallisierte alsbald die ε-Cyclohexenyl-ε-oxy-capronsäure vom Schmp. 70° aus. Das 2-Cyclohexenyl-cyclohexanon muß demnach zu mindestens 55 % in die isomere Verbindung umgewandelt gewesen sein.

Darstellung der Verbindung XIV.

Das durch Einwirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff auf 3-Methylcyclohexanon gewonnene 2-[1'-Chlor-3'-methyl-cyclohexyl]-3-methyl-cyclohexanon XIII vom Schmp. 95° wird mit der äquival. Menge Natriummethylat in methylalkohol. Lösung unter Kühlung mit Eis versetzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser fallen Krystalle aus, die aus 90-proz. Methanol umkrystallisiert werden. Farblose Nadeln vom Schmp. 71°.

2.451 mg Sbst.: 7.33 mg CO₂, 2.43 mg H₂O.

C₁₄H₂₂O (206.32). Ber. C 81.50, H 10.75. Gef. C 79.68, H 10.68.

Semicarbazon: Das in üblicher Weise erhaltene Semicarbazon schmilzt bei 171°.

2.622 mg Sbst.: 6.58 mg CO₂, 2.21 mg H₂O. — 3.620 mg Sbst.: 0.490 ccm N₂ (21.5°, 747 mm).

C₁₅H₂₅ON₃ (263.35). Ber. C 68.41, H 9.57, N 15.95. Gef. C 68.44, H 9.43, N 15.38.