

beim Verdunsten der wässrigen Lösung vollkommen wie das Gaertner'sche Salz in langen, farblosen, strahligen Prismen, welche bei 100° das Krystallwasser verloren und bei der Analyse Werthe lieferten, welche der Formel Gaertner's $(C_6H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$ entsprechen:

Analyse: Ber. Procente: H_2O 25.28, Ca 11.24.
Gef. » » 24.80, » 11.92.

Bei Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Lösung des Calciumsalzes fiel pentamethensaures Silber, $C_6H_9AgO_2$, als weisser Niederschlag, welcher beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schönen silberglänzenden und ziemlich lichtbeständigen Schüppchen anschoss, die bei der Analyse recht befriedigende Ergebnisse lieferten.

Analyse: Ber. Procente: C 32.58, H 4.07, Ag 48.87.
Gef. » » 32.67, » 4.04, » 49.27.

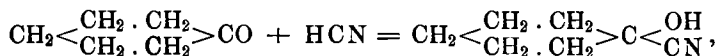
229. Hans Bucherer: Synthese der Hexahydrobenzoësäure.

[Aus dem I. technischen Universitätslaboratorium Leipzig; mitgetheilt von J. Wislicenus.]

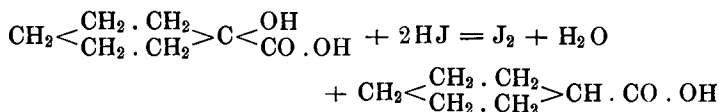
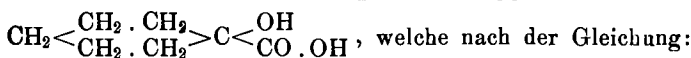
(Eingegangen am 26. April.)

Vor Kurzem hat Karl Gaertner¹⁾ im hiesigen Laboratorium die Pentamethencarbonsäure oder Cyklopentanmethylsäure durch Addition nascirender Blausäure an Ketopentamethen, Verseifen des gebildeten Oxynitriles und Reduction der α -Oxypentamethencarbonsäure mit Jodwasserstoff dargestellt.

In analoger Reactionsfolge ist es mir jetzt gelungen, aus dem Keton der Pimelinsäure, dem Ketoexamethen oder Cyklohexanon die Hexahydrobenzoësäure synthetisch zu gewinnen:



dieses giebt bei der Verseifung die α -Oxypentamethencarbonsäure:



reducirt wird.

Je 10 g Pimelinketon, nach dem Verfahren Mager's²⁾ dargestellt, wurden in 100 g Aether gelöst, auf etwa 10 g gepulvertes

¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 333.

²⁾ Ann. d. Chem. 275, 362.

Cyankalium gegossen und unter Eiskühlung und Durchschütteln allmählich tropfenweise mit einem geringen Ueberschusse rauchender Salzsäure versetzt. Die abgehobene ätherische Schicht hinterliess beim Abdestilliren ein etwas gefärbtes, stickstoffhaltiges Oel, welches sich in rauchender Salzsäure löste. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade trennte sich die Lösung bald in zwei Schichten. Nach 6 Stunden war die Umsetzung vollendet. Beim Abkühlen krystallisirte aus der wässrig salzsauren Schicht viel Salmiak aus, während das leichtere Oel krystallinisch erstarrte. Diese Masse wurde in Aether aufgenommen, beim Verdunsten desselben unverändert wieder gewonnen und durch wiederholtes Lösen in wenig Benzol und Ausfällen mit Petroläther in farblosen Blättchen erhalten, welche zwischen 106 und 107^o schmelzen.

Die Analyse ergab, dass die erwartete α -Oxyhexamethencarbonsäure, $C_7H_{12}O_3$ vorlag:

Ber. Procente:	C 58.34	H 8.33.
Gef. » »	58.53 u. 58.54	» 8.49 u. u. 8.38.

Sie löst sich bei Zimmertemperatur in etwa der 14 fachen Wassermenge und krystallisirt bei langsamem Verdunsten dieser Lösung in schönen, glasglänzenden dicken Prismen mit schiefer Endfläche. In Aether, Alkohol und Benzol ist sie leicht löslich.

Ihr Calciumsalz, aus Wasser krystallisirt, entspricht der Formel $C_{14}H_{22}CaO_6 + 3H_2O$. Lufttrocken gab es bei 100^o 13.65 statt 14.21 pCt. Wasser ab. Das trockne Salz lieferte 12.27 statt 12.28 pCt. Calcium.

Das durch Zusatz von Silbernitrat zur neutralen Ammon- oder Calciumsalzlösung entstehende Silbersalz fällt in Blättchen aus, die aus heissem Wasser umkrystallisirt werden können.

Analyse: Ber. Procente:	C 33.47	H 4.38	Ag 43.03.
Gef. » »	» 33.54	» 4.37	» 43.01.

Da aus 10 g Keton 14.5 g der reinen Säure oder 90 pCt. der berechneten Menge gewonnen wurden, so war die Ausbeute eine so gut wie quantitative. Sehr schlecht dagegen kann sie ausfallen, wenn man der mit Cyankalium versetzten ätherischen Lösung des Ketons einen grossen Ueberschuss von rauchender Salzsäure schnell zusetzt. Neben geringen Mengen der Oxysäure entsteht dann bei der Weiterverarbeitung ein stickstofffreies dickes Oel, welches ein Condensationsproduct des Ketons zu sein scheint.

Die Oxysäure wurde in Mengen von je 1 g mit 1 g rothem Phosphor und 5 g Jodwasserstoffsäure von 1.7 spec. Gew. in zugeschmolzenen Röhren auf 190—200^o etwa 8 Stunden lang erhitzt. Aus mehreren vereinigten Reactionsgemischen destillirte dann im Wasserdampfstrom ein Oel über, welches ausgeäthert und schliesslich aus siedendem Wasser umkrystallisirt wurde. Es schied sich in der Kälte in grossen

Blättern aus, deren Schmelzpunkt bei $30.5\text{--}31^\circ$ constant war, d. h. 3° höher als Aschan ¹⁾ und etwa 1.5° höher lag als Markownikoff²⁾ für die Hexahydrobenzoëssäure angeht.

Sie ist nach der Formel $C_7H_{12}O_2$ zusammengesetzt:

Analyse: Ber. Procente: C 65.63 H 9.37.
Gef. » » 65.05 u. 65.81 » 9.33 u. 9.13.

Das Calciumsalz, durch Sättigen der heissen wässrigen Säurelösung mit Kalkmilch, Einleiten von Kohlensäure, längeres Kochen und Abfiltriren der Lösung vom Calciumcarbonat dargestellt, krystallisirte beim Erkalten in langen Nadeln, welche trocken gepresst die Formel $C_{14}H_{22}CaO_4 + 5H_2O$ besaßen, bei langem Liegen aber unter Verwitterung 2.17 pCt. an Gewicht verloren und dann bei 100° einen nochmaligen Gewichtsverlust von 21.41° , im Ganzen demnach von 23.58 pCt. erlitten. Es giebt demnach beim Liegen an der Luft $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser ab (ber. 2.34 pCt.), im Ganzen bei 100° aber 5 Mol. (ber. 23.44 pCt.) Ein andermal gab das an der Luft zu constantem Gewicht gebrachte Salz bei 100° 21.88 pCt. Wasser ab; es muss daher die Formel $C_{14}H_{22}CaO_4 + 4\frac{1}{2}H_2O$ haben, welche 21.60 pCt. verlangt. In dem getrockneten Salze wurden 13.55 pCt. Calcium statt 13.60 pCt. für die Formel $C_{14}H_{22}CaO_4$ gefunden. Nach Markownikoff enthält das Calciumsalz 5 Mol. Krystallwasser ³⁾ und verwittert leicht an der Luft, während ihm Aschan ⁴⁾ die Formel $C_{14}H_{22}CaO_4 + 4H_2O$ giebt. Aschan scheint sein Calciumsalz indessen ⁵⁾ aus 50 procentigem Alkohol umkrystallisirt zu haben.

Das Silbersalz wurde aus der mit Ammoniak nahezu neutralisirten Lösung der Säure in feinen gelblichen Schüppchen gefällt, ausgewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das deutlich Schuppen bildende, nun farblose Salz ergab bei der Analyse die Formel $C_7H_{11}AgO_2$.

Ber. Procente: C 35.74 H 4.68 Ag 45.96.
 » » 35.88 » 4.65 » 46.11 u. 46.08.

Markownikoff beschreibt es als weissen Niederschlag, der nur $35.27\text{--}35.41^\circ$ Kohlenstoff gab, Aschan als käsige Fällung, welche sich aus heissem Wasser in mikrokrystallinischen Flocken abschied und 35.32 pCt. Kohlenstoff lieferte.

1) Ann. d. Chem. 271, 262. 2) Diese Berichte 25, 3358.

3) loc. cit. S. 3360. 4) loc. cit. S. 263. 5) S. 260.