

447. N. Zelinsky: Ueber eine directe Synthese hexahydroaromatischer und überhaupt cyclischer Polymethylencarbonsäuren¹⁾.

[Aus dem Laborat. für organ. und analyt. Chemie an der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 9. Juli 1902.)

Die Reaction von Wanklyn²⁾, die einen einfachen und theoretisch wichtigen Uebergang von metallorganischen Verbindungen zu Säuren ermöglicht, besteht bekanntlich in der Einwirkung von Kohlensäure auf Natriummethyl und Natriumäthyl. Diese wegen ihrer Einfachheit so interessante Reaction fand keine weitere Verbreitung, weil Kohlensäure in besagter Richtung nur auf metallorganische Verbindungen der Alkalimetalle, also auf Verbindungen, die wenig beständig und in freiem Zustande nicht isolirt worden sind, reagirte.

Im Laufe der letzten beiden Jahre hat sich die Frage über die Bedeutung der magnesiumorganischen Verbindungen für eine ganze Reihe synthetischer Reactionen genügend aufgeklärt. In Berücksichtigung der Reactionsfähigkeit der in Aether aufgelösten magnesiumorganischen Verbindungen lag es nahe, auch das Verhalten dieser Verbindungen gegenüber Kohlensäureanhydrid zu prüfen.

Für mich war es von Interesse, vermittelt der magnesiumorganischen Verbindungen, von cyclischen Kohlenwasserstoffen ausgehend, zu den entsprechenden Säuren zu gelangen. Grignard, dem wir die Entdeckung der in Aether löslichen magnesiumorganischen Verbindungen der aliphatischen und aromatischen Reihe verdanken, hat die Wanklyn'sche Reaction unlängst auf die Synthese der Isovalerian- und Isocapron-Säure mit gutem Erfolge angewandt³⁾. Dieselbe Reaction betreffen auch meine Arbeiten im Reiche der cyclischen Verbindungen, — Arbeiten, die zu einem positiven Resultate führten.

Es ergab sich, dass Halogenderivate der hydroaromatischen und überhaupt cyclischen Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von absolutem Aether mit Magnesium ebenfalls leicht in Reaction treten.

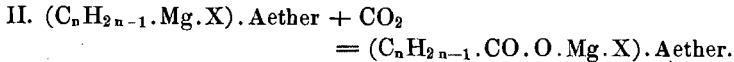
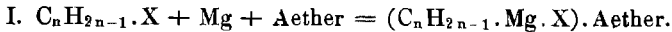
Als Ausgangsmaterial standen mir zur Verfügung synthetisches Jodcyclohexan (Hexamethylenjodid), Bromcycloheptan (Heptamethylenbromid), Dimethyl(1.3)-jod(5)-cyclohexan, Methyl(1)-jod(3)-cyclohexan (aus Methyl(1)-cyclohexanol(3)) und Methyl(1)-jod(3)-cyclopentan (aus Methyl(1)-cyclopentanol(3)).

¹⁾ Die Hauptergebnisse dieser Arbeit sind bereits in dem Sitzungsberichte der Russ. phys.-chem. Ges. am 4. April 1902 mitgetheilt worden.

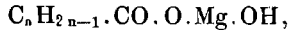
²⁾ Ann. d. Chem. 107, 125; 108, 67; 111, 234 [1858, 1859].

³⁾ Ann. chim. phys. [7] 24, 455.

In Aether aufgelöst, treten sie sämmtlich sehr leicht in Reaction mit Magnesium und alsdann mit Kohlensäure:



Durch Zerlegung mit Wasser entsteht das basische Salz:



das der gesuchten Säure $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}.\text{COOH}$ entspricht.

Auf diesem Wege synthetisirte ich folgende Säuren, wobei die Ausbeuten ca. 40 pCt. der Theorie erreichten:

Hexahydrobenzoësäure (Cyclohexancarbonsäure).

21 g synthetisches Jodyclohexan¹⁾ (Sdp. 68–69°, B = 10 mm) wurden mit 2.4 g Magnesium in Gegenwart von absolutem Aether in Reaction gebracht. Nach kurzer Zeit ist die Umsetzung beendigt; in die erhaltene ätherische Lösung des Magnesiumjodyclohexans wird ein ziemlich rascher Strom vollkommen trocknen Kohlensäureanhydrids eingeleitet. Nach einer wenige Minuten dauernden Einwirkung desselben kann man schon eine Selbsterwärmung der reagirenden Körper bemerken; dabei trübt sich die Flüssigkeit, und es scheidet sich eine schwere Oelschicht aus. Nach 10 Minuten erreicht die Reaction ihr Ende, und die complexen, magnesiumorganischen Verbindungen werden nun vermittelt Eiswasser zerlegt. In der wässrigen alkalischen Lösung befindet sich das Magnesiumsalz der entstandenen Säure, in der ätherischen dagegen die neutralen Reactionsproducte, hochmolekulare, bicyclische Kohlenwasserstoffe, die durch gleichzeitiges Einwirken von 1 At.-Gew. Magnesium auf 2 Mol.-Gew. der erwähnten Halogencycloalkyle entstehen. Die wässrige Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und mit Aether ausgewaschen; darauf wird durch einen Ueberschuss von Schwefelsäure die organische Säure in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgezogen. Der Aetherauszug wird mit einigen Tropfen Natriumhyposulfitlösung gewaschen. Nach Verjagen des Aethers wies die Säure schon bei der ersten Destillation eine constante Siedetemperatur, 121° (B = 14 mm), auf und krystallisirte sogleich in glasartigen, durchsichtigen Plättchen; bei langsamer Krystallisation bildet sie vierseitige, zugespitzte Prismen, deren Umrisse allmählich zerfliessen. Es wurden so 4.5 g Hexahydrobenzoësäure vom Schmp. 30.5–31° erhalten; sie entspricht vollkommen dem reinsten, synthetischen Präparate dieser Säure, welches von Bucherer²⁾ im Laboratorium von J. Wislicenus dargestellt hat.

¹⁾ Diese Berichte 34, 2801 [1901].

²⁾ Diese Berichte 27, 1232 [1894].

Im flüssigen Zustande der Ueberschmelzung besass die von mir erhaltene Säure folgende Constanten:

$$\left. \begin{array}{l} d_{40}^{22^{\circ}} = 1.0344. \\ n_{22^{\circ}} = 1.4599. \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Daraus MR} = 33.90. \\ \text{Theorie für } C_7H_{12}O_2 = 33.93. \end{array}$$

Hexahydro-*m*-toluylsäure

(Methyl(1)-cyclohexan-carbonsäure(3)).

wurde aus Methyl(1)-jod(3)-cyclohexan¹⁾ (Sdp. 83—84° bei B = 14 mm) (45 g), Magnesium (4.8 g) und absolutem Aether unter eben beschriebenen Bedingungen erhalten, mit dem einzigen Unterschiede, dass die Kohlensäure in die Aetherlösung von Magnesiumjodmethylcyclohexan unter gelindem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbade eingeleitet wurde. Nach Zerlegung der complexen Reaktionsproducte mit Wasser ging die erhaltene flüssige Säure — sämtliche 10 g — ohne Rest bei 134° (B = 15 mm) über.

$$\begin{array}{l} 0.1672 \text{ g Subst.: } 0.4150 \text{ g CO}_2, 0.1487 \text{ g H}_2\text{O}. \\ C_8H_{14}O_2. \text{ Ber. C } 67.60, \text{ H } 9.86. \\ \text{Gef. } \gg 67.69, \gg 9.88. \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} d_{40}^{19.5^{\circ}} = 0.9993 \\ n_{19.5^{\circ}} = 1.4572 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Daraus MR} = 38.71. \\ \text{Theorie für } C_8H_{14}O_2 = 38.54. \end{array}$$

Charakteristisch ist das Calciumsalz, das beim Abkühlen seiner wässrigen Lösung in hübschen, feinen Nadeln ausfällt. Das grünlich-blaue Kupfersalz ist unlöslich in Wasser.

Das Amid dieser Säure (glänzende Blättchen) schmilzt nach Krystallisation aus stark verdünntem Alkohol bei 155—156°.

$$\begin{array}{l} 0.1333 \text{ g Subst.: } 12.15 \text{ ccm N (21}^{\circ}, 748 \text{ mm)}. \\ C_8H_{15}NO. \text{ Ber. N } 9.95. \text{ Gef. N } 10.19. \end{array}$$

Bei derselben Temperatur schmilzt auch das Amid der Hexahydro-*m*-toluylsäure, das von Markownikow und Hagmann²⁾ bei der Reduction von *m*-Toluylsäure mittels Natrium in Amylalkohol erhalten worden ist. Ausser diesem Amid wurde von mir noch ein höher (über 210°) schmelzendes, das vorläufig nicht untersucht worden ist, beobachtet.

Hexahydro-*m*-xylylsäure

(Dimethyl(1.3)-cyclohexan-carbonsäure(5)).

Dimethyl(1.3)-jod(5)-cyclohexan wurde aus Dimethyl(1.3)-cyclohexanol(5) nach Knoevenagel³⁾ dargestellt. 30 g dieses Jodides (Sdp. 92°, B = 14 mm) wurden in Reaction mit 3 g Magnesium in

¹⁾ Diese Berichte 30, 1534 [1897]. ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 49, 71.

³⁾ Ann. d. Chem. 297, 163.

Pulverform (das mit Alkohol und Aether gewaschen und vollkommen trocken war) in Gegenwart von absolutem Aether zusammengebracht. Die Reaction wird durch Hinzufügen eines Kryställchens Jod hervorgerufen und verläuft sehr intensiv. Das Product löst sich in Aether auf; Kohlensäure scheidet sofort die complexen Verbindungen aus, die nach Zerlegung mit Wasser und weiterer Bearbeitung eine Säure liefern, welche bei 139° (B = 15 mm) siedet. Die Ausbeute ist etwas geringer als bei den vorigen Versuchen.

0.1659 g Sbst.: 0.4203 g CO₂, 0.1538 g H₂O.

C₉H₁₆O₂. Ber. C 69.16, H 10.35.

Gef. » 69.10, » 10.37.

Die übrigen Constanten sind:

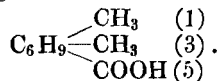
$$\left. \begin{array}{l} d_{40}^{200} = 0.9785 \\ n_{20}^{200} = 1.4577 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Daraus MR} = 43.48. \\ \text{Theorie für C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2 = 43.13. \end{array}$$

Zur Charakteristik dieser Säure wurde ihr Amid dargestellt, das nach wiederholten Krystallisationen aus wässrigem Alkohol den Schmp. 153.5—154.5° aufwies.

0.1185 g Sbst.: 9.6 ccm N (20.5°, 743 mm).

C₉H₁₇NO. Ber. N 9.04. Gef. N 9.03.

Die Säure muss folgende Constitution besitzen:



Methyl(1)-cyclopentan-carbonsäure(3)

wurde aus 32 g Methyl(1)-jod(3)-cyclopentan¹⁾ (Sdp. 78—80°, B = 32 mm), 3.7 g Magnesium und absolutem Aether und darauf folgender Einwirkung von Kohlensäure erhalten. Magnesium reagirt sehr energisch auf das Jodid; Kohlensäure ruft sofort die Bildung der complexen magnesiumorganischen Verbindungen hervor, aus denen die Säure auf oben beschriebene Weise resultirt. Sie destillirt ohne Rest bei 115—116° (B = 15 mm).

0.1458 g Sbst.: 0.3517 g CO₂, 0.1231 g H₂O.

C₇H₁₂O₂. Ber. C 65.57, H 9.45.

Gef. » 65.78, » 9.44.

$$\left. \begin{array}{l} d_{40}^{220} = 1.006 \\ n_{22}^{220} = 1.4480 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Daraus MR} = 34.09. \\ \text{Theorie für C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2 = 33.93. \end{array}$$

Die Säure ist optisch activ, ihr

$$[\alpha]_D = -5.89^\circ.$$

¹⁾ Aus Semmler'schem β -Methylpentamethylenol (diese Berichte 26, 775 [1893]) dargestellt. Ueber optische Activität dieses Jodids siehe meine Abhandlung, diese Berichte 35, 2488 [1902].

dass meine Säure mit derjenigen von Buchner und Jacobi¹⁾, die bei der Reduction von Suberencarbonsäure und Isophenyllessigsäure erhalten wurde, ebenso auch mit der Säure von Einhorn und Willstätter²⁾, die sie unter dem Namen 1,4-Aethylcyclopentancarbonsäure (Reductionsproduct der sogen. Methylendihydrobenzoësäure) beschrieben hatten, identisch ist.

Die synthetischen Versuche in der soeben beschriebenen Richtung werde ich weiter führen, um eine Reihe cyclischer Polymethylen-carbonsäuren von verschiedener, jedoch ganz bestimmter Constitution zu erhalten. Dieselben sind für mich von besonderem Interesse, als vorläufige sichere Grundlage zur Vergleichung mit Säuren ebenfalls cyclischer Natur, aber unbekannter Constitution, die auf anderen Wegen und aus anderem Ausgangsmaterial zu gewinnen sind.

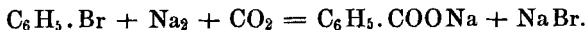
Ich möchte auch an dieser Stelle dem Hrn. J. Gutt für seine Hilfe bei der Ausführung einiger der hier beschriebenen Versuche meinen besten Dank aussprechen.

448. N. Zelinsky: Synthese der Benzoësäure und der α -Toluylsäure als Vorlesungsversuch³⁾.

[Aus dem Laborat. für organ. und anal. Chemie an der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 9. Juli 1902.)

Bekanntlich hat Kekulé⁴⁾ bei der theoretischen und experimentellen Untersuchung über die Constitution der aromatischen Verbindungen unter anderem auch die Reaction der feuchten Kohlensäure in Gegenwart von Natrium auf die Halogen-substituirten aromatischen Kohlenwasserstoffe studirt. Diese Reaction ist derjenigen von Wanklyn⁵⁾ vollkommen analog; Letzterer liess Kohlensäureanhydrid auf fertiges Natriumäthyl einwirken; indessen ist bei der Reaction von Kekulé die Bildung von metallorganischen Verbindungen, als Uebergangsformen, die für den weiteren Verlauf der Reaction nothwendig sind, nur theoretisch anzunehmen. Folgende Gleichung drückt diese Reaction aus:



¹⁾ Diese Berichte 31, 2008, 2244 [1898]; vergl. auch Perkin (Journ. chem. Soc. 65, 600), der wegen Mangel an Material seine Säure nicht näher charakterisiren konnte.

²⁾ Ann. d. Chem. 280, 140.

³⁾ In dem Sitzungsberichte der Russ. phys.-chem. Ges. am 25. April 1902 mitgetheilt.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 137, 178 [1866].

⁵⁾ loc. cit., s. vorhergehende Abhandlung.