

sie mit siedendem Schwefelkohlenstoff extrahiert. Das Pentasulfid schied sich schön krystallisiert aus dem Schwefelkohlenstoff aus. Das ist die bequemste Methode zur Darstellung des reinen Sulfides.

Das käufliche Pentasulfid, welches wohl immer durch Zusammenschmelzen von Phosphor und Schwefel im Verhältnis von 2:5 Atomen gewonnen wird, ist durchaus nicht einheitlich. Ein solches Fabrikat begann schon bei 255° zu schmelzen und gab an Schwefelkohlenstoff Sulfidgemische ab, deren Schwefelgehalt um 3 % unter dem für  $P_2S_5$  berechneten lag.

### 100. C. Mannich und V. H. Hâncu: Über die Tautomerie cyclischer Monoketone.

(Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.)

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Mannich.]

(Eingegangen am 12. Februar 1908.)

Es ist bekannt, daß gewisse cyclische Triketone (z. B. das Phloroglucin) und Diketone (z. B. Dihydroresorcin) ausgesprochen tautomeren Charakter zeigen. Hingegen ist bei cyclischen Monoketonen tautomeres Verhalten erst einmal nachgewiesen, nämlich von C. Mannich<sup>1)</sup> am Cyclohexanon. Wir haben daher eine Anzahl cyclischer Monoketone auf Tautomerieerscheinungen hin geprüft und gefunden, daß sie sämtlich, sofern sie ein einfaches Ringsystem enthielten, im Stande waren, in einer zweiten tautomeren Form zu reagieren. Doch war die Neigung dazu nicht groß. Es bedurfte häufig einer sehr energischen Einwirkung, um die Bildung von Derivaten der Enolform zu veranlassen; die Reaktion in der tautomeren Form mußte gewissermaßen erzwungen werden. Dazu eignete sich am besten Essigsäureanhydrid, mit dem die Ketone gekocht oder auch im Einschlußrohr erhitzt wurden. Indessen gelang auch die Darstellung von Estern mit Propionsäure-, mit Buttersäure- und mit Benzoesäureanhydrid.

Hingegen ist es trotz mehrfacher Versuche (mit Jodmethyl, Methylsulfat, Diazomethan) nicht möglich gewesen, ein Methylderivat der tautomeren Form des Cyclohexanons zu erhalten.

Bei der Verseifung der aus den cyclischen Ketonen dargestellten Ester wurde in jedem Falle das Keton zurückgebildet, das als Aus-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 1594 [1906].

gangsmaterial gedient hatte. Niemals konnte ein Anzeichen dafür aufgefunden werden, daß die Enolform, die als primäres Verseifungsprodukt zu erwarten ist, eine meßbare Zeit als solche bestehen bleibt. Denn nach kurzem Kochen der Ester mit alkoholischer Kalilauge erhielt man in allen Fällen auf Zusatz von Semicarbazidchlorhydrat mit Leichtigkeit die Semicarbazone der betreffenden Ketone. Bisweilen wurden aus den Verseifungsprodukten auch die Ketone selbst isoliert. Sie unterschieden sich durch nichts von den als Ausgangsmaterial für die Bereitung der Ester verwendeten.

Wir haben durch Darstellung verseifbarer Acetylverbindungen für folgende cyclische Monoketone tautomeres Verhalten nachgewiesen: Cyclohexanon, die drei isomeren Methyl-cyclohexanone, Menthon, Cyclopentanon, Suberon; vom Cyclohexanon wurde ferner der Propionsäure- und der Buttersäureester, vom Menthon der Benzoesäureester rein dargestellt.

Zu bemerken ist, daß beim *o*- und *m*-Methylcyclohexanon, ebenso beim Menthon, theoretisch die Doppelbindung auf zweierlei Art in den Benzolkern eintreten kann, so daß zwei Formen denkbar sind. Es ist daher möglich, daß die aus diesen drei Ketonen dargestellten Essigsäureester Gemenge von zwei sehr ähnlichen Isomeren sind; beim Menthon z. B. sind die folgenden möglich:



Es wurden ferner einige ungesättigte cyclische Ketone auf tautomeres Verhalten geprüft, nämlich das Pulegon und das Carvon.

Besonders beim Carvon durfte man hoffen, zu einem glatten Resultat zu gelangen, da bekannt ist, daß Carvon sich durch Phosphorsäureanhydrid leicht in das Phenol Carvacrol umlagert.

Indessen entsprachen die beim Erhitzen von Pulegon und Carvon mit Essigsäureanhydrid erhaltenen Resultate nicht den Erwartungen. Es entstanden zwar sicher beträchtliche Mengen (20—25 %) esterartige Verbindungen, denn der Titer einer alkoholischen Kalilauge änderte sich beim Kochen mit den von Säure sorgfältig befreiten Reaktionsprodukten ganz erheblich; indessen waren letztere so kompliziert zusammengesetzt, daß einheitliche Körper nicht isoliert werden konnten. Neben der Bildung von Essigsäureestern aus den tautomeren Formen der verwendeten Ketone finden jedenfalls noch Nebenreaktionen statt, sei es, daß unter dem Einfluß des Essigsäureanhydrids Kondensationen erfolgen, sei es, daß Verschiebungen von doppelten Bindungen eintreten. Nichtsdestoweniger wird man annehmen dürfen, daß auch

diese ungesättigten Ketone in der Enolform reagiert haben, da die Entstehung verseifbarer Substanzen nachgewiesen ist. Das Bild ist hier nur durch sekundäre Reaktionen stark getrübt.

Das einzige untersuchte cyclische Keton, bei dem keinerlei Anzeichen für tautomeres Verhalten gefunden wurde, ist der Campher. Dieser Unterschied gegenüber den anderen Ketonen erklärt sich leicht durch die völlig abweichende Konstitution des Camphers, der ein bicyclisches System enthält.

In Bezug auf die Leichtigkeit, mit der Reaktion in der tautomeren Form erfolgt, sind bedeutende Unterschiede zu verzeichnen, je nach der Art der verwendeten Ketone. Bei 50-stündigem Kochen mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat ist Cyclohexanon reichlich zur Hälfte, die Methylcyclohexanone etwa zur Hälfte verestert. Menthon mußte mit Acetanhydrid 50 Stunden im Einschlußrohr auf 240° erhitzt werden, um zur Hälfte in die Acetylverbindung überzugehen. Weit schlechter sind die Ausbeuten an Ester beim Cyclopentanon und Cycloheptanon. Es scheint mithin, als ob Reaktion in der tautomeren Form schwieriger bei Ketonen mit 5- und 7-gliedrigem Ringsystem eintritt, als bei solchen mit 6-gliedrigem System.

Angesichts der Erfolge, die bei cyclischen Ketonen erzielt waren, hatte man mit der Möglichkeit zu rechnen, daß überhaupt sämtliche Ketone bei energischer Behandlung mit Essigsäureanhydrid in der tautomeren Form würden reagieren können. Das ist indessen nicht der Fall, wenigstens gibt Aceton keine nachweisbaren Mengen einer esterartigen Verbindung. Eine chemische Einwirkung findet indessen doch statt. Es bildet sich nämlich in geringer Menge Mesityloxyd. Beim Diäthylketon und beim Acetophenon gelang die Darstellung esterartiger Verbindungen beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ebenfalls nicht. Auch das Auftreten von Kondensationsprodukten war hier nicht zu beobachten.

Bei der Oxydation der sich von der tautomeren Form cyclischer Monoketone ableitenden Ester mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung entstehen unter Aufspaltung des Ringes zweibasische Säuren. Die Acetylverbindung des Cyclohexanons liefert dabei nach Mannich<sup>1)</sup> Adipinsäure; ebenso glatt wurde aus der Acetylverbindung der tautomeren Form des *p*-Methylcyclohexanons  $\beta$ -Methyl-adipinsäure, aus der Acetylverbindung der tautomeren Form des Cyclopentanons Glutarsäure gewonnen. Der Effekt ist übrigens in allen untersuchten Fällen derselbe, als ob man das zugrunde liegende Keton selbst oxydiert hätte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 1595 [1906].

Die aus den cyclischen Ketonen dargestellten esterartigen Körper enthalten eine doppelte Bindung im Ring. Es wurde versucht, durch Addition von Brom oder Bromwasserstoff einen Nachweis für ihre Gegenwart zu erbringen. Beide Reagenzien eignen sich indessen nicht zu dem Zwecke. Brom, in Chloroform gelöst, wird zwar bei der Einwirkung auf den Essigsäureester des  $\Delta^1$ -Tetrahydrophenols momentan entfärbt; aber noch ehe 2 Atome aufgenommen sind, tritt lebhaft Bromwasserstoffentwicklung ein. Einheitliche Reaktionsprodukte wurden nicht erhalten. — Die Einwirkung von Bromwasserstoff wurde in Eisessig als Lösungsmittel ausgeführt. Die erwarteten Additionsprodukte entstanden jedoch nicht, vielmehr bildeten sich Kondensationsprodukte der Ketone. Offenbar wurden die Ester durch die Bromwasserstoffsäure erst verseift, und dann reagierten zwei Moleküle des zurückgebildeten Ketons unter Austritt eines Moleküls Wasser mit einander. Aus dem Essigsäureester der Enolform des Cyclohexanons wurde also ein Keton  $C_{12}H_{18}O$ , aus dem Essigsäureester des *p*-Methylcyclohexanons ein Keton  $C_{14}H_{22}O$  gebildet. Das Keton  $C_{12}H_{18}O$  ist übrigens bereits auf anderen Wegen<sup>1)</sup> erhalten worden.

#### Experimenteller Teil.

##### Essigsäureester des Cyclohexen-(1)-ol-(1).

Die Verbindung wurde aus 30 g Cyclohexanon, 90 g Essigsäureanhydrid und 18 g Natriumacetat durch 50-stündiges Kochen nach den Angaben Mannichs<sup>2)</sup> dargestellt. Die Ausbeute betrug 20.2 g. Der Ester bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit von angenehmem Fruchtäthergeruch.

0.1682 g Sbst.: 0.4208 g  $CO_2$ , 0.1315 g  $H_2O$ .

$C_8H_{12}O_2$ . Ber. C 68.51, H 8.64.

Gef. » 68.23, » 8.75.

Um keinen Zweifel darüber zu lassen, daß die Verbindung tatsächlich aus den beiden Komponenten Cyclohexanon und Essigsäure entstanden ist, haben wir eine größere Menge verseift. Aus den Verseifungsprodukten wurde das Cyclohexanon in reinem Zustande isoliert. Es zeigte den richtigen Siedepunkt von  $153^{\circ}$  und erstarrte mit Natriumbisulfid sofort zu einem Krystallbrei. Die bei der Verseifung entstandene Essigsäure wurde durch das Silbersalz charakterisiert.

0.1380 g Sbst.: 0.0891 g Ag.

$C_2H_3O_2Ag$ . Ber. Ag 64.67. Gef. Ag 64.57.

<sup>1)</sup> Wallach, diese Berichte **29**, 2965 [1896]. Mannich, diese Berichte **40**, 157 [1907].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **39**, 1594 [1906].

Da der Ester ein Derivat eines hydrierten Phenols ist, wurde versucht, durch Einwirkung von Salpetersäure ein Nitroderivat zu gewinnen. Trotz vielfacher Abänderung der Versuchsbedingungen wirkte indessen Salpetersäure nur oxydierend unter Bildung von Adipinsäure.

0.1371 g Sbst.: 0.2478 g CO<sub>2</sub>, 0.0849 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 49.29, H 6.90.

Gef. » 49.30, » 6.92.

Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff in Eisessiglösung entsteht ein Keton C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O, ein Kondensationsprodukt des dem Ester zu Grunde liegenden Cyclohexanons.

4.2 g Ester, 7 g einer 33-proz. Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig wurden unter Eiskühlung mit einander gemischt. Nach zweitägigem Stehen in der Kälte wurde mit Wasser versetzt, das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen, getrocknet und im Vakuum destilliert. Bei der zweiten Destillation wurde die Fraktion vom Sdp. 136—138° (10 mm Druck) gesammelt. Ihre Menge betrug etwa 2 ccm. Da das Keton nicht ganz frei von Brom war, wurde es in das Oxim übergeführt, das in alkalischer Lösung sehr leicht entstand und sich in weißen Krystallen ausschied. Nach dem Umkrystallisieren bildete es schöne Nadeln. Der Körper begann bei 148° zu schmelzen und war bei 156° flüssig. Es entspricht das den Angaben Mannichs<sup>1)</sup>, der das Oxim des Ketons C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O bereits beschrieben hat.

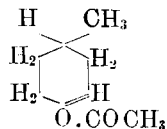
0.1315 g Sbst.: 0.3600 g CO<sub>2</sub>, 0.1130 g H<sub>2</sub>O. — 0.1183 g Sbst.: 7.4 ccm N (18°, 760 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>NO. Ber. C 74.53, H 9.91, N 7.27.

Gef. » 74.66, » 9.61, » 7.34.

#### Essigsäureester des 1-Methyl-cyclohexen-(3)-ol-(4).

20 g aus der Natriumbisulfitverbindung abgeschiedenes *p*-Methyl-cyclohexanon wurden mit 12 g entwässertem Natriumacetat und 60 g Essigsäureanhydrid 50 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Das erkaltete Reaktionsprodukt schüttelte man zunächst mit Wasser, bis das Natriumacetat gelöst und das überschüssige Essigsäureanhydrid zersetzt war. Darauf wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Zur Entfernung des nicht in Reaktion getretenen Paramethylcyclohexanons wurde die ätherische Flüssigkeit längere Zeit mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung behandelt. Das Keton schied sich dabei als unlösliche Bisulfitverbindung ab, die durch Absaugen entfernt wurde. Im Filtrat befand sich nun die Acetylverbindung in ätherischer Lösung. Nach dem Abdunsten des Äthers ging sie bei der Destillation zwischen 191—192°



<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 157 [1907].

über. Der so gewonnene Essigsäureester bildete eine farblose, ölige Flüssigkeit von fruchtätherartigem Geruch. Die Ausbeute betrug 11 g.

0.2070 g Sbst.: 0.5317 g CO<sub>2</sub>, 0.1690 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 70.09, H 9.15.

Gef. » 70.06, » 9.13.

0.3874 g Sbst. erforderten zur Verseifung 0.1411 g KOH; ber. 0.1407 g.

Bei der Oxydation des Esters entsteht  $\beta$ -Methyl-adipinsäure.

Zu einer Mischung von 0.6 g des Esters, 1 g Kaliumcarbonat und 5 cem Wasser wurde allmählich eine Lösung von 1.5 g Kaliumpermanganat in 50 cem Wasser hinzugegeben. Als dieses reduziert war, wurde vom Braunstein abgesaugt, das Filtrat mit verdünnter Salzsäure im Überschuß versetzt und eingedampft. Der trockne Rückstand wurde mit Benzol ausgekocht. Beim Erkalten schieden sich weiße Krystalle ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 94° schmolzen, wie für  $\beta$ -Methyladipinsäure angegeben ist.

0.1364 g Sbst.: 0.2616 g CO<sub>2</sub>, 0.0904 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 52.47, H 7.56.

Gef. » 52.31, » 7.41.

Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff in Eisessiglösung auf den Ester bildet sich ein bei 157—159° (13 mm Druck) siedendes Keton C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O, das aus 2 Molekülen  $\gamma$ -Methylcyclohexanon durch Austritt eines Moleküls Wasser entstanden zu denken ist. Die experimentelle Ausführung wurde in derselben Weise vorgenommen wie vorstehend bei dem entsprechenden Derivat des Cyclohexanons beschrieben.

Da das Keton 0.2 % Brom enthielt, wurde es in das Oxim übergeführt, das nach dem Umkrystallisieren halogenfrei war, bei 155° zu schmelzen begann und bei 164° flüssig wurde.

0.1051 g Sbst.: 0.2932 g CO<sub>2</sub>, 0.0966 g H<sub>2</sub>O. — 0.1231 g Sbst.: 6.65 cem N (18°, 755).

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>ON. Ber. C 75.95, H 10.43, N 6.37.

Gef. » 76.03, » 10.28, » 6.30.

Essigsäureester des 1-Methyl-cyclohexen-(1 oder 2)-ol-(2).

Die Verbindung, die sich von der tautomeren Form des *o*-Methylcyclohexanons ableitet, wurde aus 10 g reinem, aus der Natriumbisulfidverbindung abgeschiedenen *o*-Methylcyclohexanon in derselben Weise dargestellt, wie vorstehend für das entsprechende Derivat des *p*-Methylcyclohexanons beschrieben; Ausbeute 5 g. Der Ester destillierte bei 185—186°. Er bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruche.

0.1489 g Sbst.: 0.3831 g CO<sub>2</sub>, 0.1252 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 70.09, H 9.15.

Gef. » 70.17, » 9.40.

0.2884 g Sbst. erforderten zur Verseifung 0.1015 g KOH; ber. 0.1025 g.

Essigsäureester des 1-Methyl-cyclohexen-(2 oder 3)-ol-(3).

Die Verbindung, die sich von der tautomeren Form des *m*-Methylcyclohexanons ableitet, wurde aus 10 g reinem, aus der Natriumbisulfidverbindung abgeschiedenen *m*-Methylcyclohexanon in der oben beschriebenen Weise dargestellt; Ausbeute 5 g. Der Ester bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 195—196°.

0.1060 g Sbst.: 0.2716 g CO<sub>2</sub>, 0.0871 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 70.09, H 9.15.

Gef. » 69.88, » 9.19.

0.3468 g Ester erforderten zur Verseifung 0.1270 g KOH; ber. 0.1261 g.

Essigsäureester des 1-Methyl-4-methoxyethyl-cyclohexen-(2 oder 3)-ol-(3).

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Esters, der sich von der tautomeren Form des Menthons ableitet, diente ein reines, linksdrehendes Menthon ( $[\alpha]_D^{20} - 22.4^\circ$ ).

25 g Menthon wurden mit 75 g Essigsäureanhydrid in Einschlußrohren 50 Stunden lang auf 240° erhitzt. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes gingen zunächst Essigsäure und Essigsäureanhydrid über, dann folgte eine Fraktion vom Sdp. 210—222°. Durch Kochen mit  $\frac{1}{10}$ -n. alkoholischer Kalilauge und Bestimmung des dabei zur Verseifung des Esters erforderlichen Kaliumhydroxyds konnte festgestellt werden, daß in dieser Fraktion rund 50 % der Verbindung C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>.O.COCH<sub>3</sub> enthalten waren.

Zunächst wurde versucht, die Acetylverbindung von dem nicht in Reaktion getretenen Menthon durch fraktionierte Destillation zu trennen. Das gelang indessen nicht ganz, da die Siedepunkte zu nahe aneinander lagen. Folgender Weg führte jedoch zum Ziele. Die höchste, bei 220—222° siedende Fraktion im Gewicht von 8 g, die nur noch wenig Menthon enthielt, wurde zusammen mit 3 g Semicarbazidchlorhydrat und 3 g Kaliumacetat in verdünntem Alkohol gelöst. Nach zweitägigem Stehen wurde das ausgeschiedene Semicarbazon abfiltriert und das Filtrat im Vakuum konzentriert. Nach der Entfernung des Alkohols schied sich der Ester ölig ab. Er wurde mit Äther aufgenommen und im Vakuum bei sehr vorsichtigem Erhitzen destilliert. Unter 11 mm Druck ging er bei 98° über, beigemengtes Menthonsemicarbazon, das erst über 180° schmilzt, blieb im Rückstand. Nach nochmaliger Destillation im Vakuum war die Acetylverbindung völlig rein.

0.1680 g Sbst.: 0.4537 g CO<sub>2</sub>, 0.1555 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.41, H 10.26.

Gef. » 73.65, » 10.35.

0.3280 g Sbst. erforderten zur Verseifung 0.0924 g KOH; ber. 0.0933 g.

Der Ester bildet eine ölige, fast farblose Flüssigkeit von schwachem, unangenehm, aber nicht menthonartigem Geruch. Obgleich aus einem

linksdrehenden Menthon dargestellt, zeigte er bei der polarimetrischen Prüfung doch starke Rechtsdrehung; nämlich  $+13.3^\circ$  im 2-cm-Rohr.

Um festzustellen, ob der Essigsäureester sich von der tautomeren Form eines rechtsdrehenden Menthons ableitet, wurde eine größere Menge mit alkoholischer Kalilauge verseift. Das dabei gewonnene Menthon zeigte tatsächlich nicht unbeträchtliche Rechtsdrehung:  $+1.54^\circ$  im 2-cm-Rohr. Es destillierte bei  $206^\circ$ , zeigte charakteristischen Menthongeruch, gab glatt ein bei  $184^\circ$  schmelzendes Semicarbazon und lieferte bei der Analyse folgende Werte:

0.2464 g Subst.: 0.7033 g  $\text{CO}_2$ , 0.2565 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ . Ber. C 77.82, H 11.78.

Gef. » 77.85, » 11.65.

Die Umkehrung des Drehungsvermögens darf nicht wundernehmen, da bekannt ist, daß das natürliche linksdrehende Menthon durch Behandeln mit Säuren allmählich in die rechtsdrehenden Modifikationen übergeht. Zur Erklärung dieses Wechsels in der Richtung des optischen Drehungsvermögens hat Beckmann<sup>1)</sup> eine intermediäre Enolisierung des Menthons angenommen, ohne indessen dafür irgend welche experimentellen Tatsachen anzuführen. Nachdem es nunmehr gelungen ist, die Enolform des Menthons als Essigsäure- und Benzoesäureester zu fixieren, gewinnt die Erklärung Beckmanns beträchtlich an Wahrscheinlichkeit.

#### Benzoessäureester des 1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexen-(2 oder 3)-ol-(3).

Der Ester, der sich von der Enolform des Menthons ableitet, entsteht beim Erhitzen von Menthon mit Benzoesäureanhydrid, doch macht seine Isolierung aus dem Reaktionsprodukte einige Schwierigkeiten.

10 g Menthon wurden mit 10 g Benzoesäureanhydrid 2 Tage lang auf  $250^\circ$  im Einschlußrohr erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukt wurde zunächst das unveränderte Menthon abdestilliert, wobei beträchtliche Mengen Benzoesäure mit übergingen. Bei  $230^\circ$  wurde die Destillation abgebrochen, der höher siedende Teil mit Äther aufgenommen und die ätherische Flüssigkeit längere Zeit mit Sodalösung geschüttelt, um die Benzoesäure vollständig zu entfernen. Die nach Beseitigung der Sodalösung verbleibende ätherische Flüssigkeit hinterließ beim Abdunsten des Äthers einen öligen Rückstand von 9 g, bestehend aus einem Gemisch von Benzoesäureanhydrid und Benzoylverbindung. Er wurde mit Alkohol verdünnt und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 1.8 g metallischem Natrium in 30 ccm Alkohol versetzt. (Dadurch wird Benzoesäureanhydrid fast momentan in Natriumbenzoat über-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **250**, 366 [1888].



geführt, während der Ester nicht erheblich angegriffen wird.) Nach annähernder Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure wurde von ausgeschiedenem Natriumbenzoat und Natriumsulfat abgesaugt, aus dem Filtrat durch Zusatz von Wasser der Ester abgeschieden und zweimal im Vakuum destilliert. Die Ausbeute betrug nur 1.5 g.

Der Benzoessäureester der Enolform des Menthons bildet eine ölige Flüssigkeit von schwachem Geruche, die unter 30 mm Druck zwischen 200—202° siedet.

0.2140 g Sbst.: 0.6202 g CO<sub>2</sub>, 0.1642 g H<sub>2</sub>O.

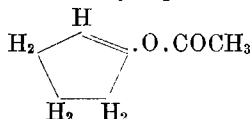
C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 79.01, H 8.60.

Gef. » 79.04, » 8.58.

0.2078 g Sbst. erforderten zur Verseifung 0.0442 g KOH; berechnet 0.0451 g.

#### Essigsäureester des Cyclopenten-(1)-ol-(1).

Die Verbindung wurde dargestellt durch 50-stündiges Erhitzen von 20 g Cyclopentanon vom Sdp. 130—131° mit 40 g Essigsäureanhydrid im Einschlußrohr auf 180°. Das verwendete Cyclopentanon war nach den Angaben von Wislicenus<sup>1)</sup> durch trockne Destillation von adipinsäurem Calcium gewonnen und mit Hilfe der Natriumbisulfidverbindung gereinigt worden. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschah in derselben Weise, wie bei dem entsprechenden Derivate des *p*-Methylcyclohexanons beschrieben. Die Ausbeute an reinem Ester betrug nur 3.5 g. Die Verbindung bildet eine farblose Flüssigkeit von eigentümlichem, angenehmem Geruch; sie siedet bei 156—158°.



0.1562 g Sbst.: 0.3825 g CO<sub>2</sub>, 0.1134 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 66.62, H 7.81.

Gef. » 66.78, » 8.11.

0.2700 g Sbst. erforderten zur Verseifung 0.1193 g KOH; berechnet 0.1200 g.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht Glutarsäure.

1 g Kaliumcarbonat wurde in 5 ccm Wasser gelöst, 0.6 g Ester hinzugegeben und zu dieser Mischung allmählich eine Lösung von 1.6 g Kaliumpermanganat in 50 ccm Wasser in der Kälte hinzugefügt. Nachdem die rote Farbe des Kaliumpermanganats verschwunden war, wurde vom Braunstein abgesaugt, das Filtrat mit Salzsäure im Überschuß versetzt und zur Trockne eingedampft. Der verbleibende Rückstand wurde mit Alkohol ausgekocht, wobei die entstandene Glutarsäure in Lösung ging. Sie wurde nochmals aus Benzol umkrystallisiert und zeigte dann den richtigen Schmelzpunkt von 97.5°.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **275**, 312 [1893].

0.1178 g Sbst.: 0.1957 g CO<sub>2</sub>, 0.0647 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 45.43, H 6.13.  
 Gef. » 45.31, » 6.14.

#### Essigsäureester des Cyclohepten-(1)-ol.

Die Darstellung des Esters erfolgte durch 50-stündiges Erhitzen von 12 g Suberon mit 24 g Essigsäureanhydrid auf 175° im Einschlußrohr. Das verwendete Suberon war nach den Angaben von Wislicenus und Mager<sup>1)</sup> dargestellt und mit Hilfe der Natriumbisulfitverbindung gereinigt worden; es destillierte bei 177—178°.

Die Aufarbeitung des braunen Reaktionsproduktes erfolgte auf dieselbe Art, wie bei dem entsprechenden Derivat des Cyclopentanons angegeben. Die Ausbeute an reinem Ester betrug nur 1.5 g, war also recht schlecht.

Die Verbindung bildet eine farblose, erfrischend riechende Flüssigkeit. Sie destilliert bei 194—196°.

0.1278 g Sbst.: 0.3298 g CO<sub>2</sub>, 0.1059 g H<sub>2</sub>O. — 0.1034 g Sbst.: 0.2659 g CO<sub>2</sub>, 0.0846 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 70.09, H 9.15.  
 Gef. » 70.38, 70.13, » 9.27, 9.15.

0.1819 g Sbst. erforderten zur Verseifung 0.0659 g KOH; berechnet 0.0661 g.

#### Propionsäureester des Cyclohexen-(1)-ol-(1).

Die Darstellung der Verbindung geschah durch 50-stündiges Kochen von 10 g Cyclohexanon mit 20 g Propionsäureanhydrid. Aus dem Reaktionsprodukt wurde zunächst das Propionsäureanhydrid, das sich durch Schütteln mit Wasser nur schlecht zersetzen läßt, entfernt, indem unter Eiskühlung 20 g Ammoniakflüssigkeit von 25 % zugefügt wurden. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Äther aufgenommen und die entstandene wäßrige Lösung von propionsaurem Ammonium entfernt. Dann wurde längere Zeit mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt, um unverändertes Cyclohexanon abzuscheiden. Die sich an Natriumbisulfit nicht bindenden Anteile enthielten den Propionsäureester. Bei der Destillation ging er bei 195—197° über. Er bildete eine farblose, fruchtätherartig riechende Flüssigkeit. Die Ausbeute betrug 2 g.

0.1300 g Sbst.: 0.3336 g CO<sub>2</sub>, 0.1089 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 70.09, H 9.15.  
 Gef. » 69.99, » 9.37.

0.1653 g Sbst. erforderten zur Verseifung 0.0596 g KOH; berechnet 0.0601 g.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **275**, 357 [1893].

## Buttersäureester des Cyclohexen-(1)-ol-(1).

Die Verbindung bildet sich, wenn man Cyclohexanon mit der doppelten Menge Buttersäureanhydrid 50 Stdn. lang am Rückflußkühler kocht. Da Buttersäureanhydrid sich mit Wasser sehr langsam zerlegt und die Anwendung von Alkalien wegen der leichten Verseifbarkeit des Esters nur mit Vorsicht geschehen kann, so machte die Isolierung des letzteren Schwierigkeiten. Sie gelang schließlich auf folgendem Wege:

Das Reaktionsprodukt wurde direkt mit Natriumbisulfidlösung geschüttelt, wodurch unverändertes Cyclohexanon abgeschieden wurde. Die Natriumbisulfidverbindung wurde mit Äther ausgewaschen und die ätherische Flüssigkeit, welche neben dem gesuchten Ester noch Buttersäureanhydrid enthielt, mit Sodalösung einige Male durchgeschüttelt. Dann wurde die ätherische Lösung der Destillation unterworfen, wobei zunächst Äther, dann Buttersäureanhydrid, schließlich zwischen 210° und 220° eine Fraktion übergang, die in der Hauptsache aus dem Buttersäureester bestand. Um aus dieser Fraktion alles Säureanhydrid zu entfernen, wurde sie mit der 10-fachen Menge einer 7-prozentigen Natronlauge eine Minute lang gekocht, worauf rasch abgekühlt wurde. Bei dieser Behandlung wird alles Buttersäureanhydrid sicher zersetzt, während der Ester ziemlich unverändert bleibt. Die ätherische Lösung des Esters wurde dann nochmals mit Bisulfidlösung, dann mit verdünnter Sodalösung geschüttelt, worauf sie der Destillation unterworfen wurde.

Der Buttersäureester der Enolform des Cyclohexanons bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit von fruchtätherartigem Geruch; Sdp. 214—216°.

0.1678 g Sbst.: 0.4389 g CO<sub>2</sub>, 0.1922 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 71.37, H 9.59.

Gef. » 71.34, » 9.48.

0.3190 g Sbst. erforderten zur Verseifung 0.1058 g KOH; berechnet 0.1063 g.

## Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Aceton.

80 g Aceton wurden mit 120 g Essigsäureanhydrid in Bombenröhren 2 Tage lang auf 220—240° erhitzt. Das braungefärbte Reaktionsprodukt wurde dann einer sehr sorgfältigen fraktionierten Destillation unterworfen, wobei besonders auf Anteile, die bei 90—110° übergangen, geachtet wurde; denn bei dieser Temperatur mußte der Siedepunkt des Essigsäureesters der Enolform des Acetons vermutlich liegen. Es wurde auch schließlich eine sehr kleine Fraktion zwischen 100° und 110° gesammelt, die aber fast völlig aus Essigsäure bestand. Wären auch nur 1 oder 2 % des Acetons in einen Ester verwandelt worden, so hätte dieser kaum übersehen werden können. Dagegen befand sich in den höher siedenden Anteilen ein Körper von gewürzigem Geruch. Zu seiner Gewinnung wurde die zwischen 120° und 134° siedende Fraktion mit Natronlauge übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt.

Nach dem Abdestillieren des Äthers folgte ein farbloses, gewürzig riechendes Öl vom Sdp. 130—131°. Es erwies sich als Mesityloxyd.  
0.2347 g Sbst.: 0.6338 g CO<sub>2</sub>, 0.2105 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O. Ber. C 73.41, H 10.28.

Gef. » 73.65, » 10.04.

Zur weiteren Charakterisierung wurde aus dem Körper das Semicarbazon dargestellt; es schmolz bei 162—163°, wie für das Semicarbazon des Mesityloxyds angegeben.

### 101. C. Mannich und V. H. Hâncu:

#### Über die Darstellung von Adipinsäure aus Cyclohexanol.

[Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Februar 1908.)

Cyclohexanol läßt sich durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung leicht zu Adipinsäure oxydieren. Da Cyclohexanol käuflich ist (Poulenc frères, Paris), so dürfte die nachstehend beschriebene Methode eine der besten und billigsten zur Darstellung von Adipinsäure sein.

120 g krystallisiertes Natriumcarbonat löst man in 1 l Wasser, gibt 60 g Cyclohexanol und darauf unter häufigem Umschütteln eine Lösung von 270 g Kaliumpermanganat in 5 l Wasser allmählich hinzu. Nach 3 Tagen wird abgesaugt, das Filtrat auf 500 ccm eingedampft, mit Salzsäure neutralisiert und noch mit 120 g Salzsäure von 38% versetzt. Die Adipinsäure scheidet sich dabei in blendend weißen, kleinen Krystallen aus. Nach dem Auswaschen mit Wasser zeigt sie sofort den Schmp. 151°. Die Ausbeute an reiner Säure beträgt 71 g = 80% der Theorie.

0.1225 g Sbst.: 0.2213 g CO<sub>2</sub>, 0.0762 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 49.29, H 6.90.

Gef. » 49.27, » 6.96.

#### Berichtigung:

Jahrg. 41, Heft 2, S. 377, 78 mm v. o. lies: »Diese Berichte 39, 2342 [1906]«  
statt »Diese Berichte 40, 2342 [1907].«