

Der Vollständigkeit halber sei nur noch hinzugefügt, daß, wie wir seinerzeit auch hervorgehoben haben, die erste Beobachtung über die Bildung von Ozon durch ultraviolettes (Funken-) Licht überhaupt gar nicht von uns, sondern von Lenard<sup>1)</sup> stammt.

Berlin, im Juni 1909.

**331. Carl Hell und Oscar Schaal: Über das Hexahydro-propiophenon, das Hexahydro-benzyl-methyl-keton, den Cyclohexyl-acetessigester und über ein eigenartiges Nebenprodukt  $C_{10}H_{12}O$ , bei der Herstellung des letzteren.**

(Eingegangen am 8. Juni 1909.)

Allgemeiner Teil.

Von den Homologen des Hexahydroacetophenons ist das Hexahydro-propiophenon bereits von Scharvin<sup>2)</sup> dargestellt worden, und zwar durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Hexahydro-benzoylchlorid. Dieselbe Verbindung erhielten wir durch Oxydation des Cyclohexyl-äthyl-carbinols. Letzteres Carbinol aber nach Grignard durch Einwirkung von Propionaldehyd auf Cyclohexylmagnesiumjodid.

Das Hexahydro-propiophenon isomere Hexahydro-benzyl-methyl-keton ist bis jetzt noch nicht bekannt. Wir konnten es herstellen durch Ketonspaltung des Cyclohexyl-acetessigesters.

Über den Cyclohexyl-acetessigester teilen Freundler und Dammond<sup>3)</sup> mit, daß es ihnen durch Einwirkung von Jodcyclohexan auf Natracetessigester nicht möglich war, diese Verbindung in nachweisbarer Menge zu erhalten. Diese Beobachtung können wir nicht bestätigen. Vielmehr ist es uns beim erneuten Studium dieser Reaktion gelungen, die gewünschte Verbindung, wenn auch in sehr bescheidener Ausbeute (ca. 15 %), zu isolieren. Gleichzeitig ist es uns möglich gewesen, eine Reihe von Nebenprodukten festzustellen, so vor allem das Cyclohexen. Ferner fand sich in der Reaktionsmasse außer unverändertem Acetessigester und Jodcyclohexan das Hexahydro-benzyl-methyl-keton und in sehr geringer Menge ein hochsiedendes Produkt,

<sup>1)</sup> Lenard, Ann. d. Physik **1**, 486 [1900].

<sup>2)</sup> Scharvin, diese Berichte **30**, 2864 [1897].

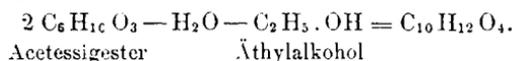
<sup>3)</sup> Freundler und Dammond, Compt. rend. **141**, 595. Chem. Zentralbl. **1905**, II, 1429.

wahrscheinlich ein Di-cyclohexyl-acetessigester, ähnlich dem Dibenzyl-acetessigester, den Christ<sup>1)</sup> beim Zusammenbringen von einem Molekül Benzylchlorid mit einem Molekül Natracetessigester erhalten hat.

Schließlich wurde noch in allerdings sehr geringer Ausbeute (bei Anwendung von 200 g Jodcyclohexan ca. 2 g) eine Verbindung isoliert, für welche sich auf Grund der Molekulargewichtsbestimmung und der Analysenwerte die Formel  $C_{10}H_{12}O_4$  ergibt.

Die Entstehung des Cyclohexens erklärt sich zwanglos durch Jodwasserstoff-Abspaltung des Jodcyclohexans. Auch die Bildungsweise des Hexahydrobenzyl-methyl-ketons ist ohne weiteres ersichtlich. Reagiert doch die gesamte Reaktionsflüssigkeit zu einem Zeitpunkt, wo bereits beträchtliche Mengen Cyclohexyl-acetessigester gebildet sind, noch alkalisch, was eine partielle Ketonspaltung bewirken dürfte.

Über die Entstehung der Verbindung  $C_{10}H_{12}O_4$  können wir nichts Bestimmtes aussagen. Der relativ hohe Sauerstoff- und niedrige Wasserstoffgehalt, fernerhin die hohe Krystallisationsfähigkeit bei verhältnismäßig niedrigem Schmelzpunkt sprechen unseres Erachtens dagegen, daß an der Bildung dieser Verbindung der Cyclohexylrest irgendwie beteiligt ist. Auch ist es uns nicht gelungen, eine den Cyclohexylrest berücksichtigende Formel, die einigen Anspruch auf Wahrscheinlichkeit hätte, aufzustellen. Dagegen dürfte es sich um ein bis jetzt noch nicht bekanntes Kondensationsprodukt des Acetessigesters handeln, ähnlich der Dehydracetsäure, das man sich aus demselben folgendermaßen entstanden denken kann:



Für ein derartiges Kondensationsprodukt sind natürlich eine Reihe von Formeln denkbar. Da aber jedwede einigermaßen experimentell begründete Unterlage für eine bestimmte Konstitutionsformel fehlt, so ist eine weitere Spekulation darüber gegenstandslos.

$C_{10}H_{12}O_4$  addiert in der Kälte momentan Brom; dabei findet aber Bromwasserstoff-Abspaltung statt, und es entsteht eine Verbindung von der Formel  $C_{10}H_{10}O_4Br_2$ .

Da sämtliche der wahrscheinlichen Formeln von  $C_{10}H_{12}O_4$  eine oder mehrere Ketongruppen enthalten, so versuchten wir die Darstellung eines Oxims, jedoch mit negativem Erfolg.

Ein Versuch,  $C_{10}H_{12}O_4$  unter Verwendung von Natracetessigester und Benzylchlorid herzustellen, verlief ebenfalls negativ.

<sup>1)</sup> Christ, Ann. d. Chem. **268**, 123.

## Experimenteller Teil.

Cyclohexyl-äthyl-carbinol,  $C_6H_{11}.CH(OH).C_2H_5$ .

Zu 11.5 g Magnesium in 150 ccm trockenem Äther wurden langsam 105 g Jodcyclohexan in 75 ccm Äther zulließen gelassen. Nachdem beinahe alles Magnesium in Lösung gegangen ist, wird der Kolben in Eiswasser gestellt und eine eiskalte Lösung von 28 g Propionaldehyd in 100 ccm Äther allmählich zugetropft. Dabei tritt die Bildung zweier Schichten ein. Die obere wird abgegossen, während die untere mit Wasser und Salzsäure zersetzt wird. Nach dem Ausäthern und Trocknen wird der Äther verdampft und der Rückstand unter gewöhnlichem Druck mehrmals destilliert. Das Cyclohexyl-äthyl-carbinol ist eine stark riechende Flüssigkeit vom Sdp. 199—201°.

0.1927 g Subst.: 0.5372 g  $CO_2$ , 0.2174 g  $H_2O$ .

$C_9H_{18}O$ . Ber. C 76.00, H 12.70.

Gef. » 76.03, » 12.62.

Hexahydro-propiophenon,  $C_6H_{11}.CO.C_2H_5$ .

Das Cyclohexyl-äthyl-carbinol wurde in 50-prozentiger Essigsäure gelöst und soviel Chromsäurelösung zugegeben, bis die braungrüne Farbe nicht mehr in rein grün überging. Nunmehr wird alkalisch gemacht und das entstandene Hexahydropropiophenon mit Wasserdämpfen abgeblasen. Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 196° siedet und von W. Scharvin<sup>1)</sup> bereits auf anderem Wege dargestellt wurde.

Semicarbazon,  $(C_6H_{11})(C_2H_5)C:N.NH.CO.NH_2$ .

1 g Hexahydropropiophenon wurde in 1 ccm Eisessig gelöst und zu einer Auflösung von 1 g Semicarbazid-chlorhydrat und 1.2 g Natriumacetat in 2 ccm Wasser gegeben. Nachdem einige Minuten kräftig durchgeschüttelt wurde, erstarrte die aufschwimmende Ölschicht zu einem Krystallkuchen. Nach dem Abnutschen wurde auf Ton gepreßt und alsdann mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Farblose, stark lichtbrechende Blättchen. Schmp. 149—150°.

0.1010 g Subst.: 20 ccm N (21°, 735 mm).

$C_{10}H_{19}ON_3$ . Ber. N 21.32. Gef. N 21.78.

Cyclohexyl-acetessigester,  $CH_3.CO.CH(C_6H_{11}).COO.C_2H_5$ .Nebenprodukt  $C_{10}H_{12}O_4$ .

In einem ca. 2 l haltenden, mit Rückflußkühler verbundenem Kolben wurden 23 g Natrium in 250 ccm absolutem Alkohol gelöst. Nach dem Abkühlen wurden 130 g frisch destillierter Acetessigester

<sup>1)</sup> W. Scharvin, diese Berichte **30**, 2862 [1897].

langsam und unter Kühlung eingetragen. In die so erhaltene Lösung von Natracetessigester wurden 210 g Jodcyclohexan gegeben und so lange erhitzt (ca. 40 Stunden), bis die erst Lackmuspapier bräunende Lösung neutral reagierte. Nach mehrstündigem Erhitzen wird die ursprünglich klare Lösung getrübt, infolge der Bildung von Jodkalium, dessen Menge sich allmählich vermehrt und das an den Gefäßwänden anhaftet. Nunmehr wurde so viel (ca. die Hälfte) Alkohol abgedampft, als ohne zu starkes Stoßen und Spratzen des Kolbenrückstandes möglich war.

Das Alkoholdestillat, das einen eigentümlichen Geruch hatte, wurde in 3 Fraktionen aufgefangen und zu jeder für sich zwecks Entfernung des Alkohols dasselbe Volumen Chlorcalcium gegeben. Dabei zeigte sich vorwiegend in Fraktion 1 die Bildung einer überstehenden Schicht, die in Fraktion 2 nur sehr gering war, während in Fraktion 3 überhaupt nichts festgestellt werden konnte. Eine Trennung dieser mit Chlorcalcium abgeschiedenen Flüssigkeit war leicht im Scheidetrichter möglich. Sie erwies sich als Cyclohexen

1. durch ihren Siedepunkt,
2. Kaliumpermanganat wird in alkalischer Lösung momentan entfärbt,
3. desgleichen eine Lösung von Brom in Chloroformische unter Bildung eines Dibromids. Sdp. 143° bei 100 mm (Fortey 145°),
4. durch die von Baeyer als charakteristisch angegebene Gelbfärbung<sup>1)</sup>, welche entsteht, wenn man einen Tropfen Cyclohexen in Alkohol löst und vorsichtig dasselbe Volumen konzentrierte Schwefelsäure zugibt.

Zwecks Isolierung des Cyclohexyl-acetessigesters wurde zu dem Kolbenrückstand Wasser gegeben. Während das ausgeschiedene Jodkalium in Lösung ging, setzte sich am Boden des Gefäßes eine beträchtliche Menge eines schweren Öles ab, das, wie wir nachher zeigen werden, sich aus folgenden Bestandteilen zusammensetzte:

- |                                    |   |                               |
|------------------------------------|---|-------------------------------|
| I.                                 | } | Unveränderter Acetessigester. |
|                                    | } | Unverändertes Jodcyclohexan.  |
|                                    | } | Hexahydrobenzyl-methyl-keton. |
| II. Cyclohexyl-acetessigester.     |   |                               |
| III. Di-cyclohexyl-acetessigester? |   |                               |

Nach dem Ausäthern und Trocknen wurde dieses Gemenge erst im Vakuum (14 mm) destilliert und folgende Fraktionen aufgefangen: 1. Bis 100°, 2. 100—140°, 3. über 140°. Beim nochmaligen Destillieren siedete der größte Teil von Fraktion 1 von 75—85°. Diese

<sup>1)</sup> Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen [1905], S. 715.

Fraktion besteht aus Acetessigester, Jodcyclohexan und Benzyl-methylketon. Eine weitere Trennung durch Destillation ist infolge des nahen Zusammenliegens der Siedepunkte der genannten Verbindungen nicht mehr möglich. Es wurde deshalb zur Entfernung des Acetessigesters so lange mit Natronlauge geschüttelt, bis die für denselben charakteristische Eisenchlorid-Reaktion nicht mehr beobachtet werden konnte. Nunmehr konnte das Hexahydrobenzyl-methylketon entfernt werden, entweder durch Schütteln mit Natriumbisulfit oder mit Semicarbazidlösung. Das Semicarbazon ist identisch mit dem Semicarbazon des durch Ketonspaltung aus dem Cyclohexyl-acetessigester erhaltenen hydrierten Benzylmethylketons, wie durch Vergleich festgestellt werden konnte. Weiterhin erfolgte die Identifizierung durch den charakteristischen, kümmelartigen Geruch des aus der Bisulfitverbindung regenerierten, freien Ketons.

† Aus Fraktion 2 konnte der Cyclohexyl-acetessigester als eine bei 126—127° und 14 mm Druck siedende Flüssigkeit isoliert werden. Ausbeute ca. 1½ g.

0.1737 g Sbst.: 0.2496 g CO<sub>2</sub>, 0.1417 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 67.92, H 9.43.

Gef. » 67.50, » 9.13.

Fraktion 3 (in ungereinigtem Zustand ca. 0.9 g) konnte nicht analysenrein erhalten werden, dürfte aber in Analogie des von Christ bei der Einwirkung von 1 Mol. Benzylchlorid auf 1 Mol. Natracetessigester beobachteten Di-beazyl-acetessigesters aus Di-cyclohexyl-acetessigester bestehen. Sdp. 180—190° (12 mm).

#### Nebenprodukt C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>.

Die wäßrig-alkoholische Lösung, aus der durch Ausäthern der Cyclohexyl-acetessigester usw. entfernt worden ist, wurde mit Salzsäure angesäuert und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Nachdem aller Alkohol abgeblasen war, destillierte mit den Wasserdämpfen eine voluminöse, weiße Verbindung, die mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde, woraus sie in langen, strahlenförmig angeordneten Nadeln erhalten wird. Schmp. 61°. Auf Grund der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung ergibt sich die Formel C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>.

0.0937 g Sbst.: 0.2085 g CO<sub>2</sub>, 0.0505 g H<sub>2</sub>O. — 0.1957 g Sbst.: 0.4397 g CO<sub>2</sub>, 0.1099 g H<sub>2</sub>O. — 0.1946 g Sbst.: 0.4360 g CO<sub>2</sub>, 0.1042 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 61.22, H 6.12.

Gef. » 61.28, 61.28, 61.11, » 6.09, 6.09, 6.00.

## Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol:

0.1492 g Sbst.: Depression 0.13. — 0.3668 g Sbst.: Depression 0.32. —  
0.5952 g Sbst.: Depression 0.51.

$C_{10}H_{12}O_4$ . Ber. M 196. Gef. M 202, 204, 208.

Freie Cyclohexyl-acetessigsäure,  
 $CH_3.CO.CH(C_6H_{11}).COOH$ .

Zu 4 g Cyclohexyl-acetessigester wurde in einem Stöpselglas etwas weniger als die theoretische Menge einer 2-prozentigen Natronlauge gegeben. Nunmehr wurde im Schüttelapparat so lange durchgeschüttelt, bis keine alkalische Reaktion mehr festgestellt werden konnte, was ca. 2 Tage in Anspruch nahm. Da der Kolbeninhalt deutlich kümmelartigen Geruch aufwies, was auf die Bildung von Hexahydrobenzyl-methyl-eton zurückzuführen ist, da fernerhin ein geringer Überschuß an Cyclohexyl-acetessigester verwendet wurde, so wurde zur Entfernung dieser beiden Verbindungen ausgeäthert. Als dann wurde angesäuert und die sich milchig ausscheidende Cyclohexyl-acetessigsäure in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde getrocknet und der Äther im Vakuumexsiccator beinahe vollständig verdunstet. Dabei wird die Cyclohexyl-acetessigsäure in schlecht ausgebildeten Krystallen erhalten, die unter Kohlensäure-Abspaltung bei 67—68° schmelzen. Sie ist leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln und zerfällt bei gewöhnlicher Temperatur vollständig in Hexahydrobenzyl-methyl-eton und Kohlensäure. Schon nach ca. 1/2-stündigem Liegen macht sich der kümmelartige Geruch dieses Ketons geltend, weshalb nochmals aus Äther umkrystallisiert und sofort verbrannt wurde.

0.1403 g Sbst.: 0.3352 g  $CO_2$ , 0.1102 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{16}O_3$ . Ber. C 65.20, H 8.70.

Gef. » 65.15, » 8.79.

Semicarbazon des Cyclohexyl-acetessigesters,  
 $(CH_3)[CH(C_6H_{11}).COOC_2H_5]C:N_2H.CO.NH_2$ .

2 g Cyclohexyl-acetessigester in 3 ccm Essigsäure wurden mit einer Auflösung von 2 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 2.4 g Natriumacetat in 5 ccm Wasser kräftig durchgeschüttelt. Erst nach ca. 14 Tagen konnte das Semicarbazon krystallin erhalten werden. Gegen heißen, verdünnten Alkohol ist es nicht beständig; es wurde deshalb zwecks Reinigung in Aceton gelöst, dem so viel Wasser zugesetzt war, daß sich eine geringe Trübung zeigte. Würfelförmige Krystalle. Schmp. 114°.

0.1760 g Sbst.: 25.3 ccm N (19°, 735 mm).

$C_{13}H_{23}O_3N$ . Ber. N 15.81. Gef. N 15.97.

Hexahydrobenzyl-methyl-ke-ton,  $C_6H_{11}.CH_2.CO.CH_3$ .

Dieses Keton wird erhalten durch Ketonspaltung des Cyclohexyl-acetessigesters. Die Ketonspaltung tritt sowohl mit Säuren als auch mit verdünnten und konzentrierten Alkalien ein. Die Säurespaltung findet bei Verwendung von konzentrierten Alkalien jedentalls nur in ganz unbedeutendem Maße statt.

Das Hexahydrobenzyl-methyl-ke-ton ist eine farblose, angenehm kümmelartig riechende Flüssigkeit, die bei  $195-196^{\circ}$  siedet.

Auf die übliche Weise wurde ein Semicarbazon hergestellt, welches analysiert wurde.

0.2316 g Sbst.: 0.5156 g  $CO_2$ , 0.2019 g  $H_2O$ . — 0.1181 g Sbst.: 22.4 ccm N ( $19^{\circ}$ , 740 mm).

$C_{10}H_{19}ON_3$ . Ber. C 60.90, H 9.60, N 21.30.

Gef. » 60.72, » 9.75, » 21.34.

Verhalten des Nebenproduktes  $C_{10}H_{12}O_4$  gegen Brom.

Dibromid,  $C_{10}H_{10}O_4Br_2$ .

0.2081 g  $C_{10}H_{12}O_4$  wurden in Chloroform gelöst und bei  $10^{\circ}$  soviel  $\frac{1}{10}$ -n. Chloroform-Brom-Lösung zugegeben, bis diese nicht mehr entfärbt wurde. Es wurden 22.3 ccm Bromlösung verbraucht, entsprechend 4 Atomen Brom.

Beim Zugeben des Broms konnte sofort die Bildung von Bromwasserstoff mittels feuchtem Lackmuspapier nachgewiesen werden, und beim Zugeben von mehr Bromlösung waren auch deutlich weiße Bromwasserstoff-Nebel sichtbar. Nach dem Abdunsten des Chloroforms im Vakuumexsiccator über Natronhydrat wurde das erhaltene Bromid auf Ton gepreßt und unter Verwendung von Tierkohle mehrmals aus siedendem Ligroin umkrystallisiert. Farblose, spießige Krystalle, die sich zu sternförmigen Aggregaten vereinigen. Schmp.  $118-119^{\circ}$ .

0.2191 g Sbst.: 0.2716 g  $CO_2$ , 0.1580 g  $H_2O$ . — 0.1594 g Sbst.: 0.1680 g AgBr.

$C_{10}H_{10}O_4Br_2$ . Ber. C 35.90, H 2.82, Br 45.20.

Gef. » 33.81, » 2.96, » 44.90.

Stuttgart, Laboratorium für Reine und Pharm. Chemie. Techn. Hochschule, Mai 1909.