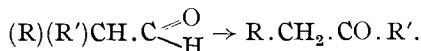


304. E. Venus-Danilowa: Isomerisation des Di-cyclohexyl-acetaldehyds zu einem Keton¹⁾.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Staats-Universität zu Leningrad.]

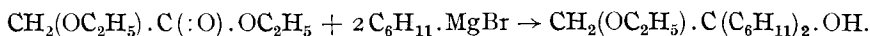
(Eingegangen am 28. Juli 1928.)

S. Danilow²⁾ hat Folgendes gezeigt: Ein bei der Dehydratation von α -Glykolen entstehendes Gemisch von Carbonylverbindungen kann sich unter geeigneten Dehydrations-Bedingungen, d. h. bei passender Stärke der angewandten Säure und richtig bemessener Reaktions-Dauer, in der Richtung verändern, daß sich die Menge der entstehenden Ketone auf Kosten der zunächst gebildeten Aldehyde vergrößert, weil sich Aldehyde bei bestimmten Reaktions-Bedingungen zu Ketonen isomerisieren. Diese Isomerisation der Aldehyde zu Ketonen, die von S. Danilow (l. c.) beim Triphenyl-acetaldehyd entdeckt wurde, ist dann weiterhin auch bei anderen Aldehyden von S. Danilow (l. c.), sowie von S. Danilow und E. Venus-Danilowa³⁾ und später von Orechow und Tiffeneau⁴⁾ festgestellt worden. Durch Untersuchungen von S. Danilow und E. Venus-Danilowa⁵⁾ wurde ferner bewiesen, daß disubstituierte Acetaldehyde, z. B. der Diphenyl-, Di-*p*-tolyl- und Methyl-phenyl-acetaldehyd, unter der Einwirkung von konz. Schwefelsäure in der Kälte, sowie beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure oder einer alkoholischen Sublimat-Lösung sich zu den entsprechenden Ketonen isomerisieren:



Auf den Vorschlag von S. Danilow wurde nun von mir in dieser Arbeit der Di-cyclohexyl-acetaldehyd untersucht, der sich nach der Methode von Béhal und Sommelet⁶⁾ aus Di-cyclohexyl-[äthoxy-methyl]-carbinol, d. i. der β -Äthyläther des α, α -Di-cyclohexyl-äthylenglykols (Schmp. 53⁰), darstellen läßt.

Als Ausgangsmaterial dienten Äthoxy-essigester und Cyclohexylmagnesiumbromid:



Ein Äthyläther des entsprechenden Vinylalkohols, wie er bei der Synthese des Di-*p*-tolyl-acetaldehyds⁷⁾ aufgefunden war, wurde in diesem Fall nicht beobachtet, dagegen wurden als Nebenprodukte Cyclohexyl-essigsäure-ester und Cyclohexyl-[äthoxy-methyl]-carbinol, d. i. der β -Äthyläther des α -Cyclohexyl-äthylenglykols, erhalten. Der Ester entstand durch Austausch der Äthoxygruppe in der einfachen Äther-Gruppierung

¹⁾ Vortrag auf dem V. Mendelejew-Kongreß in Kasan, Juni 1928.

²⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **51**, 114, 126 [1919], **58**, 129 [1926]; Vortrag auf dem IV. Mendelejew-Kongreß in Moskau, September 1925.

³⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **57**, 347 [1925]; B. **59**, 377 [1926].

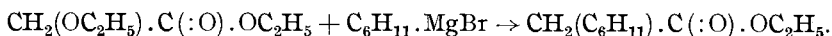
⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **182**, 67 [1926].

⁵⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **57**, 428 [1925], **58**, 957 [1926], **59**, 187 [1927]; B. **59**, 1032 [1926], **60**, 1050 [1927].

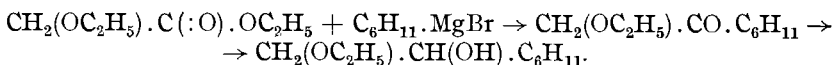
⁶⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **31**, 300 [1904]; Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 89 [1904].

⁷⁾ B. **59**, 1036 [1926].

gegen Cyclohexyl⁸⁾, während die Äthoxygruppe der zusammengesetzten Äther-Gruppierung (des Carbäthoxyls) unberührt blieb:



Das Auftreten des β -Äthyläther- α -cyclohexyl-äthylenglykols ist wahrscheinlich so zu deuten, daß sich zunächst der Äthyläther des entsprechenden Oxy-ketons bildet, welcher dann sofort durch das Cyclohexyl-magnesium-bromid reduziert wird:



Der vermutete Äthyläther des Oxy-ketons ließ sich allerdings nicht nachweisen. Auch das dem bei der Synthese des Di-*p*-tolyl-acetaldehyds⁹⁾ beobachteten Di-*p*-tolyl-äthanon analoge Di-cyclohexyl-äthanon, $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}$, wurde nicht erhalten.

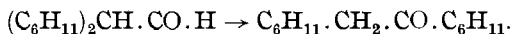
Die Bildung dieser Nebenprodukte der Reaktion zwischen Cyclohexyl-magnesiumbromid und Äthoxy-essigsäure-ester hängt von der nur geringen Reaktionsfähigkeit der letztgenannten Substanzen ab.

Der β -Äthyläther des α, α -Di-cyclohexyl-äthylenglykols liefert beim Erhitzen mit krystallisierter Oxalsäure leicht und mit guter Ausbeute den Di-cyclohexyl-acetaldehyd (Sdp.₁₀ 153—153.5⁰):



Dieser Aldehyd bildet ein Oxim vom Schmp. 108—109⁰ und ein Semicarbazon vom Schmp. 184—184.5⁰; er oxydiert sich sehr leicht — schon beim mehrtägigen Stehen an der Luft — zu der krystallinischen Di-cyclohexyl-essigsäure, $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{CH} \cdot \text{COOH}$ (Schmp. 134—135⁰). Polymere des Aldehyds wurden dagegen nicht beobachtet. Die Di-cyclohexyl-essigsäure wurde durch ihr Amid (Schmp. 188—189⁰) und Anilid (Schmp. 202—202.5⁰), sowie durch einige Salze charakterisiert.

Beim Erhitzen des Di-cyclohexyl-acetaldehyds mit verd. Schwefelsäure oder mit alkoholischer Sublimat-Lösung, wie auch beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure in der Kälte entsteht ein Keton. Auch beim Erhitzen des Di-cyclohexyl-acetaldehyd-Semicarbazons mit ziemlich konz. Schwefelsäure wurde nicht der Aldehyd, sondern das Keton erhalten, wie dies auch schon bei Oximen und Semicarbazonen anderer Aldehyde (Triphenyl-, Trimethyl-, Di-*p*-tolyl-acetaldehyd usw.) beobachtet worden ist:



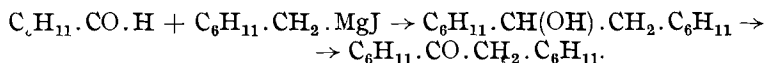
Das entstandene Keton — Dicyclohexyl-1.2-äthanon-1 (Dodekacyclohexyl-1.2-äthanon-1) (Sdp.₂₆ 172—173⁰) — wurde ebenfalls durch sein Oxim (Schmp. 112—113⁰) und Semicarbazon (Schmp. 190—191⁰) charakterisiert. Zur Sicherstellung der angenommenen Formel wurde es außerdem synthetisch dargestellt und mit Alkalilauge gespalten.

Zur Darstellung des Di-cyclohexyl-1.2-äthanons-1 wurde zunächst das Di-cyclohexyl-1.2-äthanol-1 (Schmp. 64—65⁰) aus Hexahydro-benz-

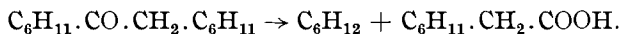
⁸⁾ Tschitschibabin und Elgasin, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 39 [1914]; S. Danilow und E. Venus-Danilowa, B. **59**, 1033 [1926].

⁹⁾ S. Danilow und E. Venus-Danilowa, B. **59**, 1032 [1926].

aldehyd und dem Jodhydrin des Cyclohexyl-carbinols synthetisiert und dann zum Keton oxidiert:



Beim Erhitzen mit Alkalilauge fand eine Zerlegung des Ketons in Cyclohexan und Cyclohexyl-essigsäure statt, jedoch nicht in Methylcyclohexan und Cyclohexan-carbonsäure:



Die Spaltung von Desoxy-*p*-toluoin verläuft wie bekannt¹⁰⁾, ebenfalls im letzteren Sinne:



Wie dies schon von S. Danilow¹¹⁾ bei der Spaltung des Isopropylbenzhydril-ketons durch Alkalilauge ausgesprochen wurde, hängt die Spaltung der Ketone von der Affinitäts-Beanspruchung der in ihrem Molekül vorhandenen Radikale ab.

Zum Unterschied vom Desoxy-benzoin ist es nicht gelungen, in das Di-cyclohexyl-äthanon, das keine Phenyle enthält, Methyl einzuführen¹²⁾.

Beschreibung der Versuche.

Di-cyclohexyl-[äthoxy-methyl]-carbinol (α, α -Di-cyclohexyl-äthylenglykol- β -äthyläther).

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Verbindung dienten 55.3 g Magnesium, 385 g (Theorie 375.4 g) frisch destilliertes Brom-cyclohexan (Sdp.₁₆ 59.5–60°) und 152 g Äthoxy-essigester (Sdp.₁₈ 60.5–61°), die in Äther gelöst und unter Eis-Kühlung zu der Grignard-Lösung zugegeben wurden. Hierbei entstanden zwei Schichten, von welchen die obere durchsichtig und grün gefärbt, die untere graubraun, dickflüssig und klebrig war. Nach 48-stdg. Umrühren bei Zimmer-Temperatur wurde die Masse 2 Stdn. bis zum Sieden des Äthers erwärmt und am nächsten Tage mit Eis und verd. Schwefelsäure zersetzt. Das entstandene Produkt wurde mit Äther extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther entfernt und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Bei mehrmaligem Destillieren wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. Sdp.₁₄ 53–56.5°: 19 g; 2. Sdp.₉ 56.5–96°: 4.3 g; 3. Sdp.₉ 96–97°: 14 g; 4. Sdp.₉ 97–104°: 16 g; 5. Sdp.₉ 104–105°: 32 g; 6. Sdp.₉ 105–120°: 6 g; 7. Sdp.₉ 120–170°: 15 g; 8. Sdp.₉ 170–171.5°: 127 g.

Die 1. Fraktion enthielt unangegriffenes Brom-cyclohexan und Äthoxy-essigester. Die 3. Fraktion bestand aus einer hellgelben Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die mit Kaliumpermanganat und Methyl-magnesiumjodid reagierte und mit Brom Bromwasserstoff lieferte. Da das Produkt schwach saure Reaktion zeigte, wurde es mit Soda-Lösung gewaschen und nochmals destilliert. So wurden 10 g Flüssigkeit mit dem Sdp.₉ 96° und 3.5 g Flüssigkeit, die unter 9 mm Druck bis 102° übergingen, erhalten; die

¹⁰⁾ S. Danilow und E. Venus-Danilowa, B. **59**, 1039 [1926].

¹¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **52**, 414 [1920].

¹²⁾ Siehe experiment. Teil.

zweite Fraktion stellte, wie die Elementaranalyse zeigte, verunreinigtes Di-cyclohexyl dar.

Um die Natur des Hauptbestandteils in der 3. Fraktion zu bestimmen, wurden 2 g Produkt (Sdp.₉ 96°) mit 0.8 g Kaliumhydroxyd und 25 ccm 96-proz. Äthylalkohol 1 Stde. im siedenden Wasserbade erhitzt, dann mit Wasser verdünnt, mit CO₂ neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert, wobei nur eine geringe Menge überging. Die Kaliumsalze wurden mit einer Mineralsäure zerlegt und die freigemachte organische Säure mit Äther extrahiert. Man erhielt auf diesem Wege 1.1 g einer Säure, die beim Stehen krystallisierte und bei 31° schmolz.

Die Analyse des Calciumsalzes, welches durch Umsetzung des Ammoniumsalzes mit Calciumchlorid gewonnen war, bestätigte, daß die erhaltene Säure die bereits bekannte Cyclohexyl-essigsäure¹³⁾ war.

0.2038 g luft-trocknes Salz: 0.0352 g CaO.

(C₈H₁₈O₂)₂Ca. Ber. Ca 12.42. Gef. Ca 12.32.

Nach mehrmaliger Destillation der 3. Fraktion unter vermindertem und unter gewöhnlichem Druck wurden 5 g eines Produktes erhalten, das unter 766 mm Druck bei 211–211.5° siedete und ziemlich reinen Cyclohexyl-essigsäure-ester¹⁴⁾ darstellte.

0.1151 g Sbst.: 0.2971 g CO₂, 0.1139 g H₂O. — 0.1235 g Sbst.: 0.3183 g CO₂, 0.1201 g H₂O.

C₁₀H₁₈O₂. Ber. C 70.59, H 10.59. Gef. C 70.39, 70.29, H 11.00, 10.89.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol (K = 50):

0.1900 g Sbst. in 15.22 g Benzol: Δ 0.37°.

C₁₀H₁₈O₂. Ber. Mol.-Gew. 170. Gef. Mol.-Gew. 169.6.

Die 3. Fraktion (Sdp.₉ 96–97°) bestand mithin hauptsächlich aus Cyclohexyl-essigsäure-ester.

Die 5. Fraktion (Sdp.₉ 104–105°) wurde mit Soda-Lösung gewaschen und durch mehrmalige Destillation in zwei Teile geteilt: 1. Sdp.₉ 104–105°: 13 g; 2. Sdp.₉ 105–112°: 10 g. Die niedriger siedende Fraktion wurde von beigemischtem Cyclohexyl-essigsäure-ester durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge im Wasserbade befreit, wobei etwas Cyclohexyl-essigsäure erhalten wurde. Bei der Oxydation dieser Fraktion mit Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur wurde Cyclohexan-carbonsäure vom Schmp. 30–31° erhalten, die keine Schmp.-Depression mit einem Präparat dieser Säure von anderer Herkunft ergab.

Analyse des Silbersalzes: 0.1487 g Sbst.: 0.0678 g Ag. — 0.1362 g Sbst.: 0.0624 g Ag.

C₇H₁₁O₂Ag. Ber. Ag 45.96. Gef. Ag 45.60, 45.82.

Beim Erhitzen mit Oxalsäure und besonders mit Schwefelsäure, gelang es, aus der niedriger siedenden Fraktion (Sdp.₉ 104–105°) den Cyclohexyl-acetaldehyd zu erhalten, welcher durch sein Semicarbazon charakterisiert wurde. 2 g der Fraktion wurden unter Umrühren mit 40 ccm 15-proz. Schwefelsäure 2 1/2 Stdn. im CO₂-Strom auf 110–120° erhitzt. Die ölige Masse wurde dann mit Wasserdampf destilliert, mit Äther extrahiert, getrocknet und unter 80 mm Druck bei 100–106° destilliert. So wurden 0.51 g Flüssigkeit und ziemlich viel hochsiedende Produkte und Harz erhalten.

¹³⁾ Beilstein, IX, 14.

¹⁴⁾ Beilstein, IX, 14.

Die Flüssigkeit reagierte mit ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung und mit fuchsin-schweflicher Säure und lieferte ein Semicarbazon, welches nach dem Umkrystallisieren aus 90-proz. Alkohol bei 132.5–133.5⁰ schmolz und das Cyclohexyl-acetaldehyd-Semicarbazon¹⁵⁾ darstellte.

0.1760 g Sbst.: 34.76 ccm N (16⁰, 766 mm).

C₉H₁₇ON₃. Ber. N 22.95. Gef. N 23.16.

Die vorläufige Untersuchung der Substanz vom Sdp.₉ 104–105⁰, die als niedriger siedender Teil der 5. Fraktion aufgefangen worden war, lehrte, daß diese Substanz keine Carbonylgruppe enthielt; bei Behandlung mit alkoholischer Kalilauge veränderte sie sich nicht; bei der Oxydation entstand nur Cyclohexan-carbonsäure und bei der Zersetzung durch Schwefel- oder Oxalsäure Cyclohexyl-acetaldehyd.

Nach mehrmaligem Destillieren im Vakuum, wobei die höheren Fraktionen abgetrennt wurden, siedete die Substanz unter 23 mm Druck bei 108⁰.

0.1523 g Sbst.: 0.3903 g CO₂, 0.1624 g H₂O. — 0.1049 g Sbst.: 0.2700 g CO₂, 0.1123 g H₂O.

C₈H₁₆O₂. Ber. C 66.67, H 11.11.

C₁₀H₂₀O₂. Ber. „ 69.77, „ 11.63.

Gef. „ 69.83, 70.19, „ 11.85, 11.90.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol (K = 50):

0.3148 g Sbst. in 16.33 g Benzol: Δ 0.58⁰.

C₈H₁₆O₂. Ber. Mol.-Gew. 144.

C₁₀H₂₀O₂. Ber. „ 172.

Gef. „ 166.1.

Äthoxyl-Bestimmung nach der Methode von Zeisel:

0.3047 g Sbst.: 0.4006 g AgJ, entspr. 0.0770 g OC₂H₅.

C₁₀H₂₀O₂. Ber. OC₂H₅ 26.16. Gef. OC₂H₅ 25.27.

Nach diesen Analysen bestand der niedriger siedende Teil der 5. Fraktion aus noch unreinem Cyclohexyl-[äthoxy-methyl]-carbinol.

Der höher siedende Teil der 5. Fraktion (10 g vom Sdp.₉ 104–112⁰) wurde unter gewöhnlichem Druck (756 mm) über Natrium destilliert. Nach 2-maliger Destillation wurden 5.2 g Substanz vom Sdp. 236–238⁰ erhalten.

0.1561 g Sbst.: 0.4957 g CO₂, 0.1897 g H₂O.

C₁₂H₂₂. Ber. C 86.75, H 13.25. Gef. C 86.60, H 13.43.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol (K = 50):

0.1831 g Sbst. in 15.03 g Benzol: Δ 0.39⁰.

C₁₂H₂₂. Ber. Mol.-Gew. 166. Gef. Mol.-Gew. 156.2.

Die erhaltene Substanz ist mithin Di-cyclohexyl¹⁶⁾.

Die 5. Fraktion (Sdp.₉ 104–105⁰) war also ein Gemisch von Cyclohexyl-[äthoxy-methyl]-carbinol und Di-cyclohexyl in ungefähr gleicher Menge.

Die 8. Fraktion (Sdp.₉ 170–171.5⁰) krystallisierte schon teilweise bei der Destillation. Bei 24-stdg. Stehen erstarrte die ganze Masse. Die feste Substanz war jedoch noch mit einer öligen Beimischung verunreinigt. Zur Reinigung wurde sie noch einmal mit Hilfe eines verkürzten Thermometers destilliert; sie siedete dann bei 181⁰ unter 16 mm Druck. Ausbeute 128 g. Die Substanz ist sehr leicht in Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther, Methyl-

¹⁵⁾ Beilstein, VII, 22.

¹⁶⁾ Beilstein, V, 108.

und Äthylalkohol löslich; sie reagiert bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Brom und Kaliumpermanganat. Mit Methyl-magnesiumjodid und Natrium verläuft die Reaktion sehr energisch. Die erhaltenen Krystalle wurden auf einer Tonplatte abgepreßt und aus siedendem 75-proz. Alkohol umkrystallisiert. Hierbei schied sich die Substanz in kleinen öligen Tropfen aus, die allmählich zu hübschen Krystallen erstarrten. Nach mehrmaligem Umlösen wurden die Krystalle mit 75-proz. kaltem Alkohol gewaschen und erst an der Luft, dann im Exsiccator über Calciumchlorid getrocknet. Schmp. 53°.

0.1208 g Sbst.: 0.3324 g CO₂, 0.1286 g H₂O. — 0.1579 g Sbst.: 0.4348 g CO₂, 0.1670 g H₂O.

C₁₆H₃₀O₂. Ber. C 75.59, H 11.81.

Gef. „ 75.05, 75.09, „ 11.83, 11.75.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol (K = 50):

0.1490 g Sbst. in 17.2555 g Benzol: Δ 0.16°. — 0.1828 g Sbst. in 13.0486 g Benzol: Δ 0.26°. — 0.2082 g Sbst. in 15.5059 g Benzol: Δ 0.26°.

C₁₆H₃₀O₂. Ber. Mol.-Gew. 254.

Gef. „ 269.9, 272.5, 257.5.

Äthoxyl-Bestimmung nach der Methode von Zeisel:

0.1270 g Sbst.: 0.1141 g AgJ, entspr. 0.0219 g OC₂H₅. — 0.2252 g Sbst.: 0.1990 g AgJ, entspr. 0.0382 g OC₂H₅.

C₁₆H₃₀O₂. Ber. OC₂H₅ 17.72. Gef. OC₂H₅ 17.24, 16.98.

Nach diesen Analysen ist die Substanz Di-cyclohexyl-[äthoxy-methyl]-carbinol (β-Äthyläther des α, α-Di-cyclohexyl-äthylenglykols).

Es ist nicht gelungen, das zugehörige Acetylderivat zu gewinnen; bei 2-stdg. Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat bis zum schwachen Sieden wurde das Ausgangsprodukt zurückerhalten. Ebensovienig gelang es, das Urethan darzustellen.

Die 7. Fraktion (Sdp.₉ 120—170°) schied beim Stehen noch 8.5 g Di-cyclohexyl-[äthoxy-methyl]-carbinol aus. Im ganzen wurden also 136.5 g, entspr. 46.5% d. Th., Carbinol gewonnen.

Di-cyclohexyl-acetaldehyd.

Zur Darstellung des Aldehyds wurde das Di-cyclohexyl-[äthoxy-methyl]-carbinol mit kryst. Oxalsäure im CO₂-Strom unter lebhaftem Umrühren 2½ Stdn. im Ölbad auf 112—118° erhitzt. Die flüchtigen Produkte wurden mit Wasserdampf abdestilliert (sehr wenig, hauptsächlich kleine Mengen von unangegriffenem Ausgangsmaterial); die Hauptmasse destillierte mit Wasserdampf fast gar nicht. Sie wurde mit Äther extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet und nach Entfernen des Äthers im Vakuum fraktioniert. Aus 149 g Di-cyclohexyl-[äthoxy-methyl]-carbinol wurden 50.91.3 g (75% d. Th.) Di-cyclohexyl-acetaldehyd vom Sdp.₁₁ 153—153.5° erhalten. Als Rückstand bei den Destillationen hinterblieben 1.1 g Di-cyclohexyl-essigsäure. Der erhaltene Aldehyd reagierte nur schwach mit fuchsin-schweißiger Säure, ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung und Natriumbisulfid; er bildete aber leicht das entsprechende Semicarbazon und Oxim.

0.1785 g Sbst.: 0.5298 g CO₂, 0.1856 g H₂O. — 0.1531 g Sbst.: 0.4533 g CO₂, 0.1599 g H₂O.

C₁₄H₂₄O. Ber. C 80.77, H 11.54.

Gef. „ 80.95, 80.75, „ 11.59, 11.60.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol ($K = 50$):

0.2095 g Sbst. in 15.16 g Benzol: Δ 0.36°. — 0.4206 g Sbst. in 16.38 g Benzol:
 Δ 0.67°.

$C_{14}H_{24}O$. Ber. Mol.-Gew. 208. Gef. Mol.-Gew. 191.6, 197.5.

Spez. Gew.: Sbst. 0° = 3.4719; Sbst. 20° = 3.4237.

H_2O 0° = 3.5400; H_2O 20° = 3.5384.

$d_0^{20} = 0.9808$; $d_{20}^{20} = 0.9676$; $d_4^{20} = 0.9621$.

Das Semicarbazon entstand beim Schütteln des Aldehyds mit einer wäßrig-alkoholischen Semicarbazid-Lösung. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 80-proz. Alkohol schmolz es bei 184—184.5°.

0.1542 g Sbst.: 20.6 ccm N (11°, 766 mm). — 0.1115 g Sbst.: 14.8 ccm N (10°, 766 mm).

$C_{15}H_{27}ON_3$. Ber. N 15.85. Gef. N 15.98, 15.94.

Das Oxim wurde durch Behandeln des Aldehyds mit einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Soda dargestellt. Die Lösung erstarrte hierbei zu einer kompakten Masse. Nach dem Umkrystallisieren aus siedendem 60-proz. Alkohol schied sich das Oxim in lockeren Flocken mit unscharfem Schmp. ab. Beim Umkrystallisieren aus Petroläther bildeten sich Krystalle in Form kleiner Würfel, die im offenen, wie auch im zugeschmolzenen Röhrchen bei 108—109° schmolzen.

0.1848 g Sbst.: 9.9 ccm N (12°, 764 mm). — 0.1618 g Sbst.: 8.7 ccm N (10°, 770 mm).

$C_{14}H_{25}ON$. Ber. N 6.28. Gef. N 6.36, 6.49.

Di-cyclohexyl-essigsäure.

1.5 g frisch destillierter Di-cyclohexyl-acetaldehyd (Sdp.₁₁ 154.5—155°), frisch gefälltes Silberoxyd (aus 3 g Silbernitrat) und 10 ccm 80-proz. Äthylalkohol wurden 3 Stdn. im zugeschmolzenen Rohr im siedenden Wasserbade erhitzt; hierbei bildete sich ein schöner Silberspiegel. Die entstandene Substanz wurde erst mit heißem Wasser, dann mit Alkohol extrahiert. Die Silbersalze waren nicht sehr stabil und zersetzten sich leicht beim Eindampfen im Wasserbade wie auch im Vakuum. Ihre Analyse ergab keine positiven Resultate. Die Salze wurden deshalb mit Mineralsäure zerlegt und die organische Säure mit Äther extrahiert. Nach dem Abdunsten des Äthers erstarrte der Rückstand. Die ausgeschiedenen Krystalle (0.78 g = 48.8% d. Th.) waren durch eine ölige Beimischung verunreinigt.

Die Di-cyclohexyl-essigsäure ist sehr leicht in Äther löslich; sie krystallisiert gut aus 96-proz. siedendem Alkohol oder aus einem Gemisch von Äther und Petroläther. Schmp. 134—135°.

Die Säure entsteht auch leicht durch Selbstoxydation des Aldehyds beim Stehen an der Luft; hierbei scheiden sich innerhalb 24 Stdn. kleine Krystalle aus, und nach 2—3 Tagen ist die Masse vollständig erstarrt.

Am bequemsten ist es, die Di-cyclohexyl-essigsäure durch Oxydation des Aldehyds mit Luft oder Sauerstoff darzustellen. Durch eine Lösung von 3 g Aldehyd in 25 ccm 96-proz. Alkohol wurden im Laufe von 5 Stdn. 8 l getrockneter Sauerstoff durchgeleitet. Der Überschuß an Alkohol wurde dann an der Luft verdunstet, die ausgeschiedene Krystallmasse auf einer Tonplatte abgepreßt und aus heißem 96-proz. Alkohol umkrystallisiert. So wurden 2.4 g Säure vom Schmp. 134—135° erhalten (77.4% d. Th.).

0.1366 g Sbst.: 0.3753 g CO_2 , 0.1337 g H_2O . — 0.1050 g Sbst.: 0.2887 g CO_2 , 0.1030 g H_2O .

$C_{14}H_{24}O_2$. Ber. C 75.00, H 10.71.

Gef. „ 74.93, 74.99, „ 10.87, 10.90.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol ($K = 50$):

0.1050 g Sbst. in 24.4568 g Benzol: Δ 0.100°. — 0.1524 g Sbst. in 23.6694 g Benzol: Δ 0.145°.

$C_{14}H_{24}O_2$. Ber. Mol.-Gew. 224. Gef. Mol.-Gew. 214.3, 222.1.

Das Calciumsalz der Di-cyclohexyl-essigsäure wurde nach zwei Methoden dargestellt: durch Einwirkung der Säure auf fein zerstoßenen Marmor und durch Umsetzen des Ammoniumsalzes mit Calciumchlorid.

Im ersten Falle wurde 1 g Säure in 75-proz. Alkohol gelöst und 6 Stdn. mit einem Überschuß an fein zerstoßenem Marmor im Wasserbade erhitzt. Die Reaktion verlief sehr langsam. Die nicht in Reaktion getretene Säure wurde mit Äther extrahiert und das Salz aus einer großen Menge heißem Wasser umkrystallisiert; kleine Schuppen. Die Ausbeute war sehr gering, weil viel Di-cyclohexyl-essigsäure nicht in Reaktion trat.

Die besten Ausbeuten an Calciumsalz lieferte das Umsetzen des Ammoniumsalzes der Säure mit Calciumchlorid. Das Ammoniumsalz wurde durch Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf eine alkoholische Lösung der Säure dargestellt. Nach Entfernen von Ammoniak und Alkohol im Vakuum schied es sich als weiße Masse ab. Seine Lösung in Wasser wurde dann mit Calciumchlorid behandelt, das ausgeschiedene Salz abfiltriert, aus heißem Wasser umkrystallisiert und an der Luft getrocknet.

0.1173 g luft-trocknes Salz verloren bei 103—104° 0.0049 g und gaben 0.0132 g CaO oder 0.0314 g $CaSO_4$. — 0.2101 g luft-trocknes Salz verloren bei 104—105° 0.0081 g und gaben 0.0235 g CaO oder 0.0564 g $CaSO_4$.

$(C_{14}H_{24}O_2)_2Ca + H_2O$. Ber. H_2O 3.57. Gef. H_2O 4.17, 3.85.

$(C_{14}H_{24}O_2)_2Ca$. Ber. Ca 8.23. Gef. Ca 8.36, 8.19, 8.32, 8.21.

Das Silbersalz der Di-cyclohexyl-essigsäure zersetzt sich schon beim Eindampfen der Lösung. Deshalb gelang es nicht, es zu analysieren.

Di-cyclohexyl-essigsäure-anilid.

1 g der Säure wurde mit 2 g Thionylchlorid unter schwachem Erwärmen behandelt. Der Überschuß an $SOCl_2$ wurde dann im Vakuum entfernt und zu dem in Äther gelösten Rückstande 1.5 g frisch destilliertes Anilin hinzugefügt. Das Produkt wurde erst mit verd. Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen und aus heißem 90-proz. Alkohol umkrystallisiert. Feine, lockere, schwach gefärbte Krystalle. Beim Umlösen aus Benzol schied sich die Substanz als feine Watte aus; beim Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Äthylalkohol und Chloroform ergaben sich kleine, seidige Nadeln vom Schmp. 203°.

0.2023 g Sbst.: 8.5 ccm N (14°, 764 mm).

$C_{20}H_{29}ON$. Ber. N 4.68. Gef. N 4.95.

Di-cyclohexyl-essigsäure-amid.

Das Amid wurde ebenso wie das Anilid aus dem Chlorid der Säure erhalten. Als durch letzteres ein Strom von trockenem Ammoniak geleitet wurde, trat starke Erwärmung und Abscheidung von Krystallen ein. Die Masse wurde mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Hierbei wuchsen die Krystalle vom Boden aus in Form kleiner Plättchen empor. Sie wurden mehrmals mit Ligroin gewaschen und dann aus heißem Benzol umkrystallisiert. Schmp. 188—189°.

0.2102 g Sbst.: 12.6 ccm N (15°, 764 mm).

$C_{14}H_{25}ON$. Ber. N 6.73. Gef. N 7.03.

Di-cyclohexyl-1,2-äthanol-1 (α,β -Di-cyclohexyl-äthylalkohol).

Dieses Carbinol wurde aus 8,5 g (Theorie 7,5 g) Magnesium, 86 g (Theorie 79 g) Jodhydrin des Cyclohexyl-carbinols (Sdp.₁₅ 96–96,5⁰) und 35 g frisch destilliertem Hexahydro-benzaldehyd (Sdp.₂₂ 61⁰) nach der Methode von Grignard synthetisiert. Nach dem üblichen Aufarbeiten des Produktes und dem Abdestillieren des Äthers¹⁷⁾ hinterblieben 73 g Rohprodukt von angenehmem Geruch und braugelber Färbung.

Eine 6-malige Destillation unter 14 mm Druck lieferte folgende Fraktionen:

1. 82–86⁰: 9,5 g. 2. 86–100⁰: 1,5 g. 3. 100–130⁰: 2,6 g. 4. 130–140⁰: 9,8 g.
5. 140–162⁰: 3,7 g. 6. 162–164⁰: 16,9 g.

Die 1. Fraktion wurde nochmals im Vakuum destilliert; sie besaß dann den Sdp.₁₄ 83⁰.

0,1113 g Sbst.: 0,3000 g CO₂, 0,1252 g H₂O.

C₇H₁₄O. Ber. C 73,68, H 12,28. Gef. C 73,51, H 12,50.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol (K = 50):

0,2013 g Sbst. in 20,11 g Benzol: Δ 0,46⁰.

C₇H₁₄O. Ber. Mol.-Gew. 114. Gef. Mol.-Gew. 108,8.

Nach den Ergebnissen der Analysen liegt Cyclohexyl-carbinol vor, das wahrscheinlich durch Oxydation der magnesiumorganischen Verbindung entstanden war.

Die 4. Fraktion (Sdp.₁₄ 130–140⁰), wie auch die 3., siedeten farblos über; beim Abkühlen fluorescierte das Destillat, und beim Stehen schieden sich sehr bald feine, rote Körnchen aus, die fest am Boden des Gefäßes hafteten. Nach mehreren Destillationen bei 15 mm Druck wurden 8,1 g einer Substanz vom Sdp. 136⁰ erhalten, die nicht mit Natrium, Methyl-magnesiumjodid oder Kaliumpermanganat reagierte und auch kein Oxim oder Semicarbazon lieferte.

0,2517 g Sbst.: 0,7948 g CO₂, 0,2991 g H₂O.

C₁₄H₂₆. Ber. C 86,60, H 13,40. Gef. C 86,11, H 13,20.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol (K = 50):

0,4406 g Sbst. in 9,9856 g Benzol: Δ 1,155⁰.

C₁₄H₂₆. Ber. Mol.-Gew. 194. Gef. Mol.-Gew. 192,2.

Hiernach handelt es sich um α,β -Di-cyclohexyl-äthan.

Die 6. Fraktion (Sdp.₁₄ 162–164⁰) und die 5. (Sdp.₁₄ 140–162⁰) krystallisierten, die 5. allerdings nur teilweise, die 6. aber vollständig. Die Krystalle wurden auf einer Tonplatte abgepreßt und aus Äther umgelöst. Nach mehreren Krystallisationen zeigte die Substanz den Schmp. 64–65⁰. Sie ist sehr leicht in Äthyl- und Methylalkohol, Chloroform, Petroläther und Benzin löslich, reagiert mit Methyl-magnesiumjodid und Kaliumpermanganat, sowie auch mit Natrium in der Kälte nur schwach, beim Erwärmen aber energischer.

¹⁷⁾ Bei vorsichtiger Destillation des übergetriebenen Äthers wurden 4,1 g einer leichtflüchtigen Substanz vom Sdp.₇₈₈ 99,5–102⁰ — wahrscheinlich Methylen-cyclohexan — erhalten.

0,1216 g Sbst.: 0,3879 g CO₂, 0,1423 g H₂O.

C₇H₁₂. Ber. C 87,50, H 12,50. Gef. C 87,00, H 13,00.

0.1698 g Sbst.: 0.4994 g CO₂, 0.1881 g H₂O. — 0.1303 g Sbst.: 0.3830 g CO₂, 0.1443 g H₂O.

C₁₄H₂₆O. Ber. C 80.00, H 12.38. Gef. C 80.21, 80.16, H 12.31, 12.30.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol (K = 50):

0.1190 g Sbst. in 8.7 g Benzol: Δ 0.32°.

C₁₄H₂₆O. Ber. Mol.-Gew. 210. Gef. Mol.-Gew. 213.7.

Die Substanz vom Sdp.₁₄ 162—164° und Schmp. 64—65° ist also Di-cyclohexyl-1.2-äthanol-1. Die Ausbeute betrug 20.6 g oder 31.5% der Theorie.

Di-cyclohexyl-1.2-äthanon-1.

Dieses Dodekahydro-desoxybenzoin wurde durch Oxydation des Carbinols nach Beckmann dargestellt: Als ich zu 9 g Di-cyclohexyl-1.2-äthanol-1 ziemlich rasch ein Gemisch von 4.3 g Kaliumbichromat, 5.1 g konz. Schwefelsäure und 33 ccm Wasser unter lebhaftem Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur zufließen ließ, erwärmte sich das Gemisch alsbald und nahm eine braungrüne Färbung an. Nach 2—3 Stdn. langem Umrühren wurde es 2 Stdn. bis auf 60° erwärmt, der flüchtige Anteil des Produktes mit Wasserdampf abdestilliert, mit Äther extrahiert und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum bei 16 mm destilliert: Sdp.₁₆ 164—165°; Ausbeute 6.8 g = 75% d. Th. Bei einem zweiten Versuch betrug die Ausbeute 65% d. Th., und die Substanz siedete unter 26 mm Druck bei 172—173°.

0.1502 g Sbst.: 0.4446 g CO₂, 0.1582 g H₂O. — 0.1035 g Sbst.: 0.3058 g CO₂, 0.1090 g H₂O.

C₁₄H₂₄O. Ber. C 80.77, H 11.54. Gef. C 80.73, 80.58, H 11.70, 11.70.

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol (K = 50):

0.1862 g Sbst. in 14.03 g Benzol: Δ 0.335°. — 0.1341 g Sbst. in 13.28 g Benzol: Δ 0.260°.

C₁₄H₂₄O. Ber. Mol.-Gew. 208. Gef. Mol.-Gew. 198, 194.3.

Spez. Gew.: Sbst. 0° = 1.0153; Sbst. 20° = 0.9996;

H₂O 0° = 1.0504; H₂O 20° = 1.0492.

$d_4^0 = 0.9666$; $d_{20}^{20} = 0.9527$; $d_4^{20} = 0.9511$.

Das Di-cyclohexyl-1.2-äthanon-1-Semicarbazon entstand in theoretischer Menge beim Schütteln einer alkohol. Keton-Lösung mit Semicarbazid-Lösung. Bei 3-maligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol schieden sich hübsche, flache Krystalle vom Schmp. 190—191° aus, der sich nach dem Zumischen von Di-cyclohexyl-acetaldehyd-Semicarbazon stark erniedrigte.

0.1483 g Sbst.: 20.3 ccm N (13°, 769 mm).

C₁₅H₂₇ON₃. Ber. N 15.85. Gef. N 16.08.

Das Di-cyclohexyl-1.2-äthanon-1-Oxim wurde durch Einwirkung von Soda und überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin auf eine alkoholische Lösung des Ketons dargestellt. Hierbei schieden sich sofort leichte Flocken aus, und bald erstarrte die ganze Masse. Beim Umkrystallisieren aus 90-proz. Alkohol erhielt man Krystalle in Form langer, glänzender Nadeln vom Schmp. 112—113°, die mit Di-cyclohexyl-acetaldehyd-Oxim eine scharfe Depression des Schmp. ergaben. 0.5 g Keton lieferten 0.5 g reines Oxim.

0.1156 g Sbst.: 6.5 ccm N (14°, 745 mm).

C₁₄H₂₅ON. Ber. N 6.28. Gef. N 6.45.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Di-cyclohexyl-
1,2-äthanon-1.

3 g Keton wurden mit 4,5 g gepulvertem Kaliumhydroxyd und 15 ccm 96-proz. Alkohol 6 Stdn. im Rohr auf 145–148° erhitzt. Die Masse wurde dann mit Wasser verdünnt, mit CO₂ neutralisiert, die neutralen Produkte mit Wasserdampf abdestilliert und mit Äther extrahiert. Aus den neutralen Produkten wurden 0,9 g Cyclohexan¹⁸⁾ isoliert, das nach der Destillation über Natrium bei 80–81° siedete und bei Eis-Kühlung erstarrte. Ausbeute 75% der Theorie.

0,2003 g Sbst.: 0,6279 g CO₂, 0,2614 g H₂O.

C₆H₁₂. Ber. C 85,70, H 14,30. Gef. C 85,49, H 14,50.

Die zurückgebliebene Salzmasse wurde mit einer Mineralsäure zerlegt und die entstandene organische Säure mit Äther extrahiert. So wurden 1,6 g (Theorie: 2 g) Cyclohexyl-essigsäure¹⁹⁾ vom Schmp. 31° erhalten, die keine Schmp.-Depression mit einem anderen Präparat von Cyclohexyl-essigsäure lieferte.

0,4062 g Sbst.: 0,0706 g CaO.

(C₈H₁₃O₂)₂Ca. Ber. Ca 12,42. Gef. Ca 12,16.

Verhalten der Natriumverbindung des Di-cyclohexyl-1,2-äthanons-1
gegen Methyljodid.

Während Desoxy-benzoin leicht Natriumderivate liefert, die mit Alkylhalogeniden reagieren, zeigte das Di-cyclohexyl-1,2-äthanon-1 keine entsprechende Reaktion. Als die beim Erwärmen mit Natriumäthylat entstehende braune Lösung mit Jodmethyl 1 Stde. gekocht wurde, trat keine Umsetzung ein. Die CH₂-Gruppe des Ketons ist also nicht durch Alkyl substituierbar.

Isomerisation des Di-cyclohexyl-acetaldehyds zu Di-cyclo-
hexyl-1,2-äthanon-1.

Der Aldehyd verwandelt sich in dieses Keton beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure oder alkoholischer Sublimat-Lösung, ferner auch bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure in der Kälte. Beim Zersetzen des Di-cyclohexyl-acetaldehyd-Semicarbazons mit genügend starker Schwefelsäure entsteht ebenfalls Di-cyclohexyl-1,2-äthanon-1. Bei allen diesen Versuchen muß man jedoch den Aldehyd vor der Oxydation bewahren.

I. Versuch: Ein Gemisch von 4 g Aldehyd (Sdp.₁₀ 154–155°) und 100 ccm 60-proz. Schwefelsäure wurde im CO₂-Strom im Ölbade 3½ Stdn. unter Umrühren auf 165–170° erhitzt. Hierbei trat ziemlich starke Verharzung ein. Das ölige Produkt wurde mit Wasserdampf abgetrieben, mit Äther extrahiert, dann getrocknet und im Vakuum destilliert. So wurden 2,5 g Substanz vom Sdp.₁₇ 165–166° erhalten. Als Rückstand hinterblieb eine geringe Menge Di-cyclohexyl-essigsäure. Die überdestillierte Substanz lieferte das Di-cyclohexyl-1,2-äthanon-1-Semicarbazon, das nach dem Umkrystallisieren aus 80-proz. Alkohol den Schmp. 190° zeigte. Die Ausbeute an Keton betrug 62,5% der Theorie.

II. Versuch: Ein gleichartiges Gemisch von 3 g Aldehyd (Sdp.₁₂ 156°), 4,7 g Sublimat (1,2 Mol. HgCl₂ auf 1 Mol. Aldehyd), 40 ccm 96-proz. Äthyl-

¹⁸⁾ Beilstein, V, 20.

¹⁹⁾ Beilstein, IX, 14.

alkohol und 7 ccm Wasser wurde im zugeschmolzenen Rohr in CO₂-Atmosphäre 9 Stdn. im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen entstand ein lockerer Niederschlag, der bei der (sehr langsam verlaufenden) Wasserdampf-Destillation in Lösung ging. Das Destillat wurde mit Äther extrahiert, mit Soda-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgetrieben und der Rückstand im Vakuum unter 14 mm destilliert. Die erhaltene Substanz (Sdp.₁₄ 161–162.5⁰, 2.2 g) gab keine Aldehyd-Reaktionen und verwandelte sich vollständig in ein Semicarbazon vom Schmp. 188–190⁰. Nach sorgfältiger Krystallisation wurden aus 2.2 g Substanz 1.3 g Keton-Semicarbazon (Schmp. 190–191⁰), 0.3 g Gemisch von Aldehyd- und Keton-Semicarbazon (Schmp. 176–188⁰) und 0.3 g Aldehyd-Semicarbazon (Schmp. 183–184⁰) erhalten. Die Ausbeute an Keton betrug nicht weniger als 54% der Theorie.

III. Versuch: 3.5 g reines Aldehyd-Semicarbazon (Schmp. 183⁰) wurden mit 100 ccm 55-proz. Schwefelsäure im CO₂-Strom im Ölbad unter Umrühren 4½ Stdn. auf 160–165⁰ erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch mit Wasser zersetzt und mit Dampf destilliert. Das Produkt (1.6 g, Sdp.₂₁ 169–170⁰) lieferte ein Semicarbazon und ein Oxim, die sich vom Di-cyclohexyl-1.2-äthanon-1 ableiteten. Di-cyclohexyl-essigsäure war nicht nachzuweisen. Die Ausbeute an Keton betrug 59% d. Th., der Rest entfällt auf gleichzeitig entstandenes Harz.

IV. Versuch: 4.2 g frisch destillierter Di-cyclohexyl-acetaldehyd (Sdp.₁₂ 156⁰) wurde mit 15 ccm bis auf –12⁰ abgekühlter konz. Schwefelsäure vermischt und im zugeschmolzenen Rohr unter Abkühlung bis auf –8⁰ 27½ Stdn. stehen gelassen. Die dunkle, dicke Flüssigkeit wurde auf Eis gegossen und die ölige Schicht mit Äther extrahiert. Der Äther hinterließ eine ölige Masse (2.1 g) vom Sdp.₂₅ 162–175⁰. Als Rückstand hinterblieben ziemlich viel Kondensationsprodukte. Das Destillat lieferte ein Semicarbazon, das nach 4-maligem Umkrystallisieren aus 85-proz. Alkohol bei 190.5–191⁰ schmolz und mit dem Keton-Semicarbazon keine Depression des Schmp. zeigte. Es wurden 1.9 g Semicarbazon, entspr. 1.8 g oder ca. 43% d. Th. Keton, gewonnen. Außerdem wurden noch 0.2 g Gemisch von Aldehyd- und Keton-Semicarbazon (Schmp. 175–188⁰) und 0.17 g Aldehyd-Semicarbazon (Schmp. 183⁰) erhalten.

Bei kürzerer Behandlung des Aldehyds mit konz. Schwefelsäure in der Kälte vermindert sich die Ausbeute an Keton; und man erhält, falls keine Vorsichtsmaßregeln gegen Oxydation getroffen werden, beträchtliche Mengen Di-cyclohexyl-essigsäure.

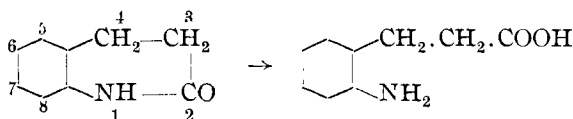
V. Versuch: Zu 18 ccm bis auf –5⁰ abgekühlter konz. Schwefelsäure wurden innerhalb 5 Min. 5 g frisch destillierter Aldehyd unter lebhaftem Umrühren hinzugefügt. Die Temperatur des Gemisches stieg bis auf –2⁰. Um den Aldehyd vor der Oxydation zu bewahren, wurde der ganze Versuch in CO₂-Strom durchgeführt. Nach 45 Min. langem Stehen bei –10⁰ wurde die Masse auf Eis gegossen, mit Äther extrahiert, mit Soda-Lösung gewaschen und im Vakuum im CO₂-Strom destilliert; hierbei gingen 0.6 g Substanz vom Sdp.₁₅ 159–162⁰ über. Die beiden ersten Fraktionen ergaben ein Gemisch von Aldehyd- und Keton-Semicarbazon: 0.5 g vom Schmp. 168–181⁰ und 3.5 g vom Schmp. 172–189⁰. Da eine Trennung nicht gelang, wurde das Semicarbazon-Gemisch durch 3-stdg. Erhitzen mit 75 ccm 52-proz. Schwefel-

säure auf 160° im CO₂-Strom zerlegt. Das zum Teil verharzte Produkt wurde mit Wasserdampf behandelt und das Destillat mit Äther extrahiert; Ausbeute: 1.2 g Substanz vom Sdp.₂₄ 170–171°. Die niedriger siedende Fraktion enthielt sehr wenig Di-cyclohexyl-acetaldehyd, der sich durch Selbstoxydation zu Di-cyclohexyl-essigsäure zu erkennen gab. Die Hauptfraktion lieferte 1.9 g Keton-Semicarbazon und eine geringe Menge (gegen 0.6 g) von Keton- + Aldehyd-Semicarbazon. Die Ausbeute an Keton entsprach mithin 51% der Theorie.

305. Fritz Mayer, H. Philipps, F. W. Ruppert und A. Th. Schmitt: Über die Aufspaltung von Hydro-carbostyryl und seinen Abkömmlingen zu [2-Amino-phenyl]-propion- und -buttersäuren¹⁾.

(Eingegangen am 3. August 1928.)

Hydro-carbostyryl und seine Abkömmlinge sind durch die Arbeiten von F. Mayer, van Zütphen und Philipps²⁾ leicht zugänglich geworden. Wir haben nunmehr die Frage geprüft, ob die Aufspaltung solcher Verbindungen im Sinne folgender Gleichung:



gelingt. Noch in dem Lehrbuche von Meyer-Jacobsen Band II, 3, 981 ist die Angabe enthalten: „Das Hydro-carbostyryl ist also nicht zur *o*-Amino-hydrozimtsäure aufspaltbar, die überhaupt in freiem Zustande nicht bekannt ist.“ Nur Reissert³⁾ hat einmal aus *o*-Benzoylamino-zimtsäure durch Reduktion mit Natrium-amalgam unter gleichzeitiger Abspaltung der Benzoylgruppe und Addition von Wasserstoff das Natriumsalz der β -[2-Amino-phenyl]-propionsäure in Lösung neben Benzoesäure erhalten und die Benzoylverbindung isoliert.

Die Gewinnung der Aminophenyl-propion- und -buttersäuren wird nun zu einer verhältnismäßig einfachen Operation, wenn man Hydro-carbostyryl und seine im carbo- oder heterocyclischen Kern substituierten Abkömmlinge mit wäßrigem Bariumhydroxyd auf etwa 150° unter Druck erhitzt. Man erhält die zugehörigen Säuren in Form eines Salzes. Die Beständigkeit der Natriumsalze, welche wir in allen Fällen isoliert haben, ist eine verschiedene. Manche sind nur in alkalischer Lösung haltbar, andere sind leicht umkrystallisierbar und in reiner Form zu gewinnen. Zu letzteren gehören in erster Linie die Natriumsalze der β -[2-Amino-phenyl]-propionsäure selbst und ihrer aromatischen Substitutionsprodukte, während die aus dem 4-Methyl-hydrocarbostyryl und seinen Abkömmlingen erhältlichen meist nur in amorpher Form und nicht ganz rein zu gewinnen waren.

¹⁾ Deutsch. Reichs-Pat.-Anmeld. d. I.-G. Farbenindustrie in Frankfurt a. M. F 58556 IV/12q vom 6. 4. 1925.

²⁾ B. 60, 858 [1927].

³⁾ B. 38, 3424 [1905].