

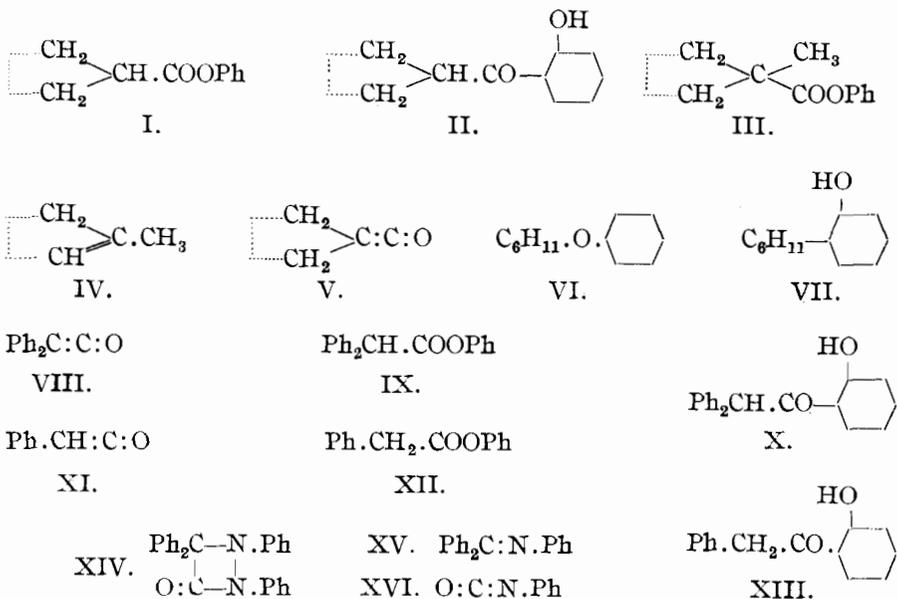
174. Siegfried Skraup und Otmar Binder: Überhitzung einheitlicher organischer Verbindungen, V.: Naphthensäure-arylester und Versuche zum Mechanismus ihrer Umwandlungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 6. März 1929.)

Als Modellversuche für das Verhalten der Naphthensäure-arylester überhaupt prüften wir im Anschluß an die letzte Arbeit dieser Untersuchungsreihe¹⁾ zunächst an Vertretern anderer Ringsysteme, ob und wieweit die an dem bisher einzigen Beispiel der Cyclohexan-carbonsäure gemachte Beobachtung allgemeine Gültigkeit hat.

Dies ist in der Tat der Fall. Denn wie der Cyclohexan-carbonsäurephenylester isomerisieren sich auch der Cyclopentan-, Cyclobutan- (und wahrscheinlich²⁾ der Cyclopropan-) carbonsäurephenylester (I) zu den entsprechenden *o*-Oxy-phenyl-ketonen (II), die durch Analyse und Borsäure-ester-Reaktion nach Dimroth³⁾ als solche erkannt und charakterisiert wurden.



Dabei steht allerdings nicht ganz fest, ob nicht etwa der alicyclische Rest an sich eine konstitutive Änderung erfahren hat, die wohl am ehesten beim Cyclopropan-carbonsäurephenylester in Betracht käme, dessen Ring bekanntlich⁴⁾ in seiner Resistenz nicht überschätzt werden darf.

Die Temperatur-Empfindlichkeit nimmt vom Cyclohexan- über den Cyclopentan- zum Cyclobutan-carbonsäurephenylester ziemlich regelmäßig

¹⁾ IV.: Skraup und Beifus, B. **60**, 1070 [1927].

²⁾ vgl. unten Beschreibung der Versuche!

³⁾ B. **54**, 3020 [1921]; A. **446**, 97 [1926].

⁴⁾ vgl. z. B. B. **29**, 1297 [1896], **32**, 702 [1899], **35**, 1063 [1902], **36**, 2014 [1903]; Journ. prakt. Chem. [2] **58**, 458, **59**, 302, **62**, 270.

zu. Bei annähernd gleichen Umsätzen mußten der Ester des 6-Ringes auf 360°, der des 5-Ringes auf etwa 330°⁵⁾ und der des 4-Ringes auf 300° erhitzt werden.

Überraschend abweichende Ergebnisse lieferten diejenigen Derivate des Cyclohexan- und Cyclopentan-carbonsäure-phenylesters, bei denen das carboxyl-substituierte Ring-Kohlenstoffatom durch Eintritt von Methyl an Stelle vom Wasserstoffatom quartär geworden ist (III). Sie sind wesentlich resistenter, da sie bei 360° praktisch unverändert blieben. Bei 390° tritt statt der Isomerisierung (der tertiären Homologen) ein Zerfall ein, der zu Methyl-cyclohexen bzw. Methyl-cyclopenten (IV) einerseits und Ameisensäure-phenylester andererseits führt, der wie bei Skraup und Nieten⁶⁾ in Phenol und Kohlenoxyd zerfällt.

Diese drastische Änderung des Reaktions-Typus bei Alkyl-Substitution⁷⁾ des α -ständigen Wasserstoffatoms legt wohl einen Schluß auf den Mechanismus der oben festgestellten Isomerisierung nahe: Wie nach Skraup und Beifus (a. a. O.) die „Umlagerung“ des Cyclohexyl-phenyl-äthers (VI) in *o*-Cyclohexyl-phenol (VII) über eine Spaltung in Cyclohexen und Phenol verläuft, so könnten zwar die Naphthensäure-phenylester der allgemeinen Formel (I), nicht aber ihre α -Alkyl-Derivate (III), primär in Phenol und ein cyclisches⁸⁾ Keten (V) zerfallen, die sich sekundär zum *ortho*⁹⁾-Oxy-phenylketon vereinigen.

Bei gelindem Erwärmen substituiert allerdings Diphenyl-keten (VIII) das Phenol nicht nach diesem Schema im Kern zum Oxy-keton (X), sondern im Hydroxyl zum Diphenyl-essigsäure-phenylester (IX)¹⁰⁾. Wie bei der Martiusschen Umlagerung der *N*-Alkyl-aniline¹¹⁾ tritt aber bei höheren Temperaturen die Kern-Substitution in den Vordergrund, was folgende Beispiele aus einer mit J. Kaupp begonnenen Untersuchung beweisen: Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom am absteigenden Kühler spalten Diphenyl- oder Phenyl-essigsäure-phenylester (IX und XII) um 300° in einigen Stunden 95–85% der theoretisch möglichen Menge Phenol ab, während sich die entstandenen Ketene (VIII und XI) unter diesen Bedingungen polymerisieren. Wird aber die Zersetzung mit Rückfluß oder im Rohr vorgenommen, so fängt das Phenol einen Teil des Ketens ab, wobei die Oxy-ketone (X und XIII) entstehen.

Durch Zusätze von Katalysatoren, wie Kupferbronze, Silicaten (verschiedene Bleicherden z. B.) u. a. kann die Zersetzungs-Temperatur sehr merklich (bis um 140°) herabgesetzt werden, wobei (bei den Versuchen unter Rückfluß!) die Ausbeute am Oxy-keton sich erheblich verbessert¹²⁾.

Die intermediäre Bildung der Ketene ist unter anderem durch Verwendung von Azobenzol als Abfangmittel nachzuweisen, das nach

⁵⁾ Die 340° des experimentellen Teils erwiesen sich durch die merkliche Verkohlung als etwas zu hoch. ⁶⁾ B. 57, 1294 [1924].

⁷⁾ Diese könnte bei einer einfachen intramolekularen „Wanderung“ des Acyls vom Sauerstoff zum Kern-Kohlenstoff eigentlich keine besondere Bedeutung haben.

⁸⁾ Solche Ring-Ketone, sowie ungesättigte „Allen-ketene“ oder „Chino-ketene“ sind bisher unbekannt (Staudinger und Ott, B. 44, 1633 [1911]).

⁹⁾ Die Bildung des *ortho*-Derivates entspricht den Ansichten von Skraup und Beifus, B. 60, 1074 [1927].

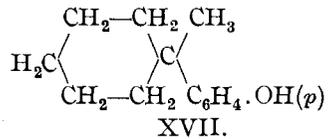
¹⁰⁾ Staudinger, A. 356, 89 Anm. [1907].

¹¹⁾ B. 4, 742 [1871].

¹²⁾ Der Weiterausbau der Katalysator-Versuche nach mehreren Richtungen ist im Gange.

Staudinger¹³⁾ mit Diphenyl-keten eine heterocyclische Verbindung (XIV) gibt, deren Überhitzung als neue Zerfallsprodukte im wesentlichen Benzophenon-anil (XV) und Phenylisocyanat (XVI) liefert. Diese erhielten wir nun glatt, neben Phenol, beim Erhitzen von Diphenyl-essigsäurephenylester mit Azobenzol; auch beim analogen Versuch mit Phenyl-essigsäure-phenylester ist das Phenylisocyanat so sicher erkannt worden: Ketene sind demnach als Spaltprodukte der Arylester primärer und sekundärer Säuren erwiesen¹⁴⁾.

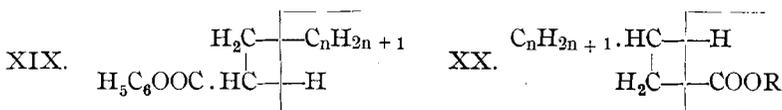
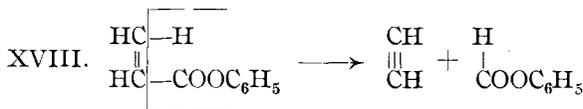
Die 1-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-1 (vergl. III) erhielten wir auf einem in gewisser Hinsicht überraschenden Wege: Sie entsteht nämlich durch Permanganat-Oxydation in alkalischer Lösung aus dem Methyl-cyclohexyl-phenol, das Schrauth und Quasebarth¹⁵⁾ durch Kondensation von Phenol und Methyl-cyclohexen gewannen. Damit ist einmal die Konstitution dieses Kondensationsproduktes im Sinne der Formel XVII bewiesen, sodann die Erfüllung der Markownikow-Regel, obwohl hier ein quartäres Kohlenstoffatom zustande kommt, ein sonst bekanntlich nicht leicht eintretender Vorgang.



Die bei den Estern der Formel III beobachtete Abspaltung von Wasserstoff und Carboxy-phenyl ($\text{H} + \text{COOC}_6\text{H}_5$) als Ameisensäure-phenylester war bisher nur beim Acrylsäure-phenylester (XVIII) bekannt, der so Acetylen liefert und von Skraup und Nieten¹⁶⁾ als Zwischenprodukt der Abspaltung gesättigter Paraffine aus Fettsäure-phenylestern (XIX) aufgefaßt wird. Der neue Befund legte nun aber den Gedanken nahe, daß diese letztere Reaktion möglicherweise derart verlief, daß aus dem Fettsäure-ester primär Ameisensäure-ester abgespalten würde unter Bildung eines Δ^1 -Alkylens (XX), das unter den gewählten Bedingungen sekundär in Acetylen und gesättigtes Paraffin zerfiel.

Am Beispiel des Hexadecylens (XXI), das so aus dem Margarinsäure-phenylester¹⁷⁾ entstände, wurde diese Vermutung nachgeprüft und zugleich widerlegt: Das Hexadecylen liefert kein Acetylen, sondern bleibt neben der Bildung eines Dimeren und noch höher siedender Produkte größtenteils unverändert.

Zu den Säuren mit Carboxyl unmittelbar am alicyclischen Kern glaubte man bisher, nach dem offenbar einzigen exakt durchgearbeiteten Beispiel



¹³⁾ Die Ketene, Stuttgart 1912, S. 91.

¹⁴⁾ Einige experimentelle Konsequenzen dieser Feststellung werden z. Z. bearbeitet.

¹⁵⁾ B. 57, 854 [1924].

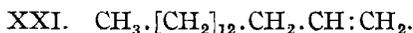
¹⁶⁾ B. 57, 1294 [1924].

¹⁷⁾ Skraup und Schwamberger, A. 462, 141 [1928].

von Markownikow¹⁸⁾, die in den Erdölen natürlich vorkommenden Naphthensäuren rechnen zu müssen. Noch im Gang befindliche Untersuchungen von J. v. Braun¹⁹⁾ und Mitarbeitern haben allerdings ergeben, daß in der überwiegenden Menge der Erdöl-Naphthensäuren das Carboxyl um mehrere Kohlenstoffatome vom alicyclischen Ring getrennt steht. Diese Säuren nehmen also eine Art Mittelstellung zwischen den oben untersuchten alicyclischen Kern-Carbonsäuren und den gewöhnlichen Fettsäuren ein, und es schien uns von Interesse, inwieweit sich das bei der Überhitzung ihrer Arylester bemerkbar macht.

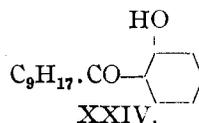
Unsere Versuche wurden mit einer Säure $C_{10}H_{18}O_2$ aus galizischem Erdöl²⁰⁾ ausgeführt, deren Arylester überraschenderweise weder der Reaktionsweise der kern-Carboxylierten Naphthensäuren, noch derjenigen der Fettsäuren folgen. Vielmehr vereinigen sich unter Kohlensäure-Abspaltung die beiden Reste „Naphthenyl“ und Phenyl unter Bildung eines alicyclisch substituierten Benzols²¹⁾ (XXIII), in dem der aromatische Charakter durch Sulfurierbarkeit nachzuweisen ist. Der Befund wurde durch die Gewinnung des alicyclisch substituierten Anisols (XXIII) aus dem *p*-Anisylester der Naphthensäure (XXII) kontrolliert und bestätigt.

Die Isomerisierung zu einem *o*-Oxy-keton (XXIV) scheint hier nur eine untergeordnete Rolle zu spielen. Einzelne Fraktionen gaben wohl die sehr empfindliche Borsaure-ester-Reaktion auf *o*-Oxy-ketone, es gelang jedoch nicht, ein solches zu isolieren.



XXII.

XXIII.



Beschreibung der Versuche²²⁾.

Allgemeines.

Zur Darstellung der Arylester gingen wir von den mittels Thionylchlorids²³⁾ hergestellten Säure-chloriden aus, die mit überschüssigem Phenol bei 100–140° behandelt, in Äther mittels eiskalter, 20-proz. Kalilauge vom Ausgangsmaterial befreit, bereits bei einmaliger Destillation im Vakuum konstanten Siedepunkt zeigten. Ermittlung der geeigneten Überhitzungs-Temperaturen in Probeversuchen, Ausführung der Hauptversuche im mit Stickstoff gefüllten Rohr, Konstanthaltung der Versuchs-Temperaturen im elektrischen Regulierofen auf $\pm 2-3^\circ$, Prüfung und Verarbeitung auf leichtsiedende Reaktionsprodukte erfolgten wie in den früheren Mitteilungen

¹⁸⁾ C. 1899, I 1211; Journ. Rus. phys.-chem. Ges. 31, 214 [1899]; A. 307, 335 [1899]

¹⁹⁾ Mineralöle 1, 13 [1928]; Dissertat. Heymons, Greifswald 1928.

²⁰⁾ Für deren freundliche Überlassung sei Hrn. Prof. Dr. v. Braun auch an dieser Stelle unser verbindlichster Dank ausgesprochen.

²¹⁾ Die Reaktion verläuft also ganz analog der von Skraup und Beng, B. 60, 942 [1927], sowie Anschütz und Mitarbeitern, B. 60, 1320 [1927] und früher, in zahlreichen Beispielen beschriebenen Stilben-Bildung aus Zimtsäure-arylestern u. ähnl.

²²⁾ In Einzelheiten ausführlicher in den Dissertationen von O. Binder und J. Kaupp.

²³⁾ In einzelnen Fällen mußte dieses zur Erzielung reiner Ester nach Monatsh. Chem. 34, 569 [1913] peinlichst gereinigt werden.

dieser Reihe angegeben²⁴). Auch das Aufarbeitungs-Verfahren mittels Petroläthers und „Claisenscher Lauge“ zur Abtrennung der neutralen von den phenolischen und sauren Bestandteilen, die dann durch Kaliumbicarbonat weiter zerlegt werden, hat sich uns wieder²⁵) bewährt.

Beim Zusatz der Lauge auftretender typischer Ester-Geruch rührte, wie bei der Cyclobutan-carbonsäure (s. u.) nachgewiesen, von der Bildung des Methylesters der verwandten Säure her. Ob es sich um sog. „Umesterung“, sonst bei Alkoholat-Einwirkung schon beobachtet²⁶), handelt, steht nicht fest.

In der folgenden Siedepunkts-Tabelle ist hervorzuheben, daß die Einführung des α -ständigen Methyls sowohl bei der Cyclohexan-, wie der -pentan-carbonsäure fast keine Siedepunkts-Änderung der Säuren oder der Ester bewirkt, was für die Praxis der Fraktionierung von Naphthensäuren von Interesse ist.

	Siedepunkte.		
	-carbon-säure	-phenyl-ester	Oxy-keton R.CO.C ₆ H ₄ .OH
Cyclopropan-	184 ⁰ /760 mm	117 ⁰ /13 mm	85 ⁰ /13 mm
Cyclobutan-	96 ⁰ /15 mm	127 ⁰ /13 „	139 ⁰ /15 „
Cyclopentan-	112 ⁰ /14 „	137 ⁰ /13 „	ca. 130 ⁰ /13 mm
Cyclohexan-	123 ⁰ /17 „	150 ⁰ /12 „	167 ⁰ /16 mm
Methyl-cyclopentan-	117 ⁰ /17 „	137 ⁰ /14 „	—
Methyl-cyclohexan-	129 ⁰ /13 „	149 ⁰ /13 „	—

Alle Ester, mit Ausnahme des fast geruchlosen Methyl-cyclohexan-carbonsäure-esters, hatten schwachen, angenehm frucht-artigen Geruch, sämtliche Oxy-ketone gaben bei der Dimrothschen Borsäure-ester-Reaktion (a. a. O.) Farbvertiefung nach gelb mit intensiver blaugrüner Fluorescenz.

Cyclopentan-carbonsäure-phenylester (II).

Cyclopentan-carbonsäure: Da bei den bisherigen Darstellungsweisen der Säure²⁷) besonders der letzte Schritt zu ihrer Gewinnung recht unbefriedigend verläuft, wählten wir dafür die katalytische Hydrierung der durch ihren Schmelzpunkt charakterisierten Cyclopenten-carbonsäure²⁸) als auch in diesem neuen Beispiel sehr glatt sich vollziehenden Prozeß: 7 g der Säure in 42 ccm Methylalkohol unter Zugabe von 5 ccm einer 1-proz. Palladiumchlorür-Lösung und 80 g Gummi arabicum in 1,7 ccm Wasser bei Zimmer-Temperatur hydriert; die Wasserstoff-Aufnahme war bei einem ganz reinen Präparat (Schmp. 120⁰) in 4 Stdn. beendet und entsprach der erwarteten Menge. Bei nicht völlig reinem Material (Schmelzpunkt nur wenig tiefer) verlief die Hydrierung unvollkommen. Die Aus-

²⁴) B. 58, 2491 [1925], 61, 1666 [1928], 57, 1304 [1924].

²⁵) B. 60, 1072 Anm. 24 [1927].

²⁶) Monatsh. Chem. 26, 783 [1905], 28, 383 [1907], 29, 23 [1908].

²⁷) A. 275, 339 [1893]; Journ. chem. Soc. London 65, 98 [1894]; A. 327, 184 [1903]; B. 41, 2627 [1908]; C. 1915, I 984.

²⁸) Darstellung aus Adipinsäure-ester über Cyclopentanon-carbonsäure-ester nach Reimann, Dissertat., Heidelberg 1926, dann über Cyclopentanol-carbonsäure nach A. 317, 65ff. [1901].

beute an Cyclopentan-carbonsäure betrug nach der Destillation im Vakuum 6.5 g (= 91.6% d. Th.); Sdp.₁₄ 112—113°.

Eine geringe Menge der Säure setzte sich mit dem als Lösungsmittel dienenden Methylalkohol zum Ester um; es muß daher noch verseift werden.

Phenylester: Aus 5.0 g Säure wurden 5.4 g Ester erhalten (= 65% d. Th.); Sdp.₁₃ 137°; erstarrt bei -15° nicht.

0.1441 g Subst.: 0.4003 g CO₂, 0.0960 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₂. Ber. C 75.75, H 7.42. Gef. C 75.76, H 7.45.

Überhitzung: Nach 72-stdg. Erhitzen von 4.5 g Ester auf 340° war ein Teil der Substanz verkohlt, und beim Öffnen des Rohres entwich viel Gas. Aus den zwischen 80° und 143° (13 mm) überdestillierten 2.8 g waren (außer 0.7 g Ester, 0.5 g Phenol und 0.4 g Säure) noch 0.25 g Cyclopentyl-*o*-oxyphenyl-keton vom Sdp.₁₃ 125—135° als blaßgelbe, bei -15° nicht erstarrende Flüssigkeit zu isolieren.

0.1854 g Subst.: 0.5138 g CO₂, 0.1225 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₂. Ber. C 75.75, H 7.42. Gef. C 75.58, H 7.39.

Cyclobutan-carbonsäure-phenylester.

Cyclobutan-carbonsäure nach Perkin und Sinclair²⁹⁾ dargestellt, wobei für die Kondensation des Natrium-malonsäure-esters mit Trimethylenbromid die Verbesserung von Dox¹ und Yoder³⁰⁾ benutzt wurde. Der Phenylester, in Menge von 26 g aus 27 g Säure (= 54%) erhalten, siedet bei 127° (13 mm), erstarrt bei -15° nicht; *d*¹⁸ = 1.0747.

0.6600 g Subst. mit 6.37 ccm *n*-Kalilauge verseift, mit 30.73 ccm ¹/₁₀-*n*. Säure neutralisiert.

C₁₁H₁₂O₂. Äquiv.-Gew. Ber. 318.6, gef. 312.9.

Überhitzung von 13 g Ester, 72 Stdn. auf 300°, lieferte merklich Gas, einen noch ununtersuchten Vorlauf vom Sdp.₇₅₀ 90—100°, 2.2 g Ausgangsmaterial zurück und (neben 3 g Phenol und 3.1 g Säure) Cyclobutyl-*o*-oxyphenyl-keton vom Sdp.₁₅ 139—140° in Menge von 1.8 g; farblos, bei -15° noch flüssig, Eisenchlorid-Reaktion in Alkohol dunkelviolett.

0.1540 g Subst.: 0.4222 g CO₂, 0.0940 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₂. Ber. C 74.96, H 6.87. Gef. C 74.77, H 6.83.

Als Nebenprodukt der Aufarbeitung konnten hier 0.4 g Cyclobutan-carbonsäure-methylester isoliert werden: leicht bewegliche farblose Flüssigkeit, Sdp.₁₃ 40°, von starkem Ester-Geruch, deren Dämpfe zum Husten reizen.

0.1487 g Subst.: 0.3453 g CO₂, 0.1176 g H₂O.

C₄H₁₀O₂. Ber. C 63.11, H 8.83. Gef. C 63.33, H 8.85.

Cyclopropan-carbonsäure-phenylester.

Cyclopropan-carbonsäure: Zur Darstellung des Cyclopropan-dicarbonsäure-(1,1)-diäthylesters aus Äthylenbromid und Malonester wurde die neuere Vorschrift von Dox und Yoder³¹⁾ benutzt. Die Verseifung gab nach sämtlichen beschriebenen Methoden³²⁾ befriedigende

²⁹⁾ Journ. chem. Soc. London **61**, 40 [1892].

³⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 680 [1921].

³¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 2097 [1921].

³²⁾ B. **17**, 54 [1884]; A. **227**, 13 [1885]; Journ. chem. Soc. London **47**, 810 [1885].

Ausbeuten. Wegen der großen Wasser-Löslichkeit der freien Säure ist es zur Vermeidung von Verlusten unbedingt erforderlich, das Ausäthern mittels eines Extraktions-Apparates vorzunehmen. Größere Schwierigkeiten bot die Kohlensäure-Abspaltung aus der Dicarbonsäure. Durch trockne Destillation³³⁾ erhält man sehr schlechte Ausbeuten; beim Erhitzen in indifferenten Lösungsmitteln krystallisierte aus Acetylentetrachlorid oder Bromoform nach dem Erkalten die Säure, besonders schön aus ersterem, wieder aus; beim Erhitzen von 1 Tl. Substanz und 4 Tln. Nitro-benzol oder Cymol waren die Ausbeuten ca. 30% d. Th. Am besten eignet sich Naphthalin: die Dicarbonsäure wurde mit der 3-fachen Gewichtsmenge Naphthalin versetzt, worin sich die Säure beim Erwärmen auflöste. Die Temperatur wurde dann allmählich auf 200° gesteigert. In 8 Stdn. entwickelten sich 83% der berechneten Kohlensäure-Menge. Nach dem Erkalten wurde in Benzol gelöst und die Säure mit Soda-Lösung ausgeschüttelt. 50 g Dicarbonsäure gaben so, durch mehrmalige Destillation und Ausschütteln mit Soda-Lösung gereinigt, schließlich 12.7 g (38.4% d. Th.) Cyclopropan-monocarbonsäure, die bei 182—184° siedet; Amid: Schmp. 120°.

Phenylester: Aus 11 g Säure wurden 11 g Ester (= 53.0% d. Th.) erhalten. Sdp.₁₃ 117—118°. Farblose Flüssigkeit, die bei -15° nicht erstarrte.

0.1944 g Sbst.: 0.5282 g CO₂, 0.1060 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₂. Ber. C 74.04, H 6.21. Gef. C 74.10, H 6.10.

Überhitzung: 10 g Ester wurden 72 Stdn. auf 360° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entströmte viel Gas, ein großer Teil des Inhalts war verkohlt. Bei der Destillation gingen zunächst unter gewöhnlichem Druck 0.2 g bei ca. 105—115° über, die zum Teil sauer, zum Teil neutral waren, aber zur näheren Untersuchung nicht ausreichten. Unter 13 mm wurde zwischen 68—89° neben Phenol und Säure eine Fraktion von 0.5 g erhalten, die bei 85—86° siedete und die Borsäure-ester-Reaktion gab. Eisenchlorid-Reaktion in Alkohol braunrot.

Die Analysenzahlen wichen von den Werten für das erwartete Oxy-keton stark ab.

0.1403 g Sbst.: 0.3954 g CO₂, 0.0996 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₂. Ber. C 74.04, H 6.21. Gef. C 76.86, H 7.94.

1-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-phenylester (III).

1-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-1: 20 g Methyl-cyclohexylphenol³⁴⁾ wurden in 25 g einer ca. 20-proz. Kalilauge aufgenommen; die auf 600 ccm verdünnte Lösung wurde dann auf 0° abgekühlt und unter ständigem Rühren im Verlaufe von 4 Stdn. eine eisgekühlte 3-proz. Lösung von 46 g Kaliumpermanganat in Wasser hinzutropfen gelassen; hierbei darf die Temperatur nicht über 5° steigen. Das Rühren wurde noch einige Zeit fortgesetzt; der Braunstein (am besten über Nacht) absitzen gelassen, dann abfiltriert, 2-mal mit Wasser ausgekocht und die vereinigten Filtrate eingedampft. Die nach dem Ansäuern ausgeätherte Säure destillierte im

³³⁾ A. 327, 182 [1903]; Journ. chem. Soc. London 47, 815 [1885].

³⁴⁾ Dargestellt nach Schrauth und Quasebarth, B. 57, 854 [1924], durch Kondensation von Phenol mit Δ¹-Methyl-cyclohexen. Letzteres wurde aus 1-Methyl-cyclohexanol-(2) durch Wasser-Abspaltung mittels entwässerter Oxalsäure oder einfacher (vergl. Organic syntheses, Bd. V, 33 für Cyclohexen) mit konz. Schwefelsäure gewonnen.

Vakuum unter 13 mm bei 127—130°. Ausbeute 3 g (= 21% d. Th.). Das Amid schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 67°.

Die Amide der isomeren Säuren zeigen alle einen bedeutend höheren Schmelzpunkt, wie nachfolgende Tabelle zeigt³⁵⁾:

	Schmp. der Amide	
1-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-1	68—69°	
2-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-1	<i>cis-</i>	<i>trans-</i>
	151—153°	180—181°
3-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-1	inaktiv	<i>d-</i>
	155—156°	155—156°
4-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-1	aus fester Säure	aus flüssiger Säure
	220—221°	176—178°

Das Vorliegen der 1-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-1 ist also erwiesen.

Trotzdem Bemühungen, die relativ schlechte Ausbeute durch Abänderung der Versuchs-Bedingungen zu verbessern, einstweilen erfolglos blieben, ist unser Verfahren zur Darstellung der Säure den bisher bekannten umständlichen Wegen³⁶⁾ doch wohl vorzuziehen.

Vom Phenylester wurden 10 g aus 10 g Säure (= 65 4%) als farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₃ 149—150° erhalten, die bei —15° noch nicht erstarrte und als einziger, von uns gewonnener Napthensäure-ester fast geruchlos war.

0.1688 g Sbst.: 0.4755 g CO₂, 0.1226 g H₂O.

C₁₄H₁₈O₂. Ber. C 77.01, H 8.31. Gef. C 76.83, H 8.12.

Überhitzung: 72-stdg. Erhitzen auf 360° ließ den Ester in der Hauptsache noch unverändert. Erst als die Temperatur 72 Stdn. auf 390° gehalten wurde, ließ sich aus 4.8 g des Esters unter Durchleiten von Kohlendioxyd und Anheizen des Reaktionsproduktes auf fast 160° eine kleine Menge Leichtflüchtiges austreiben, während der Rest, von 82—155° (14 mm) in Menge von 3,5 g übergehend, im wesentlichen aus unverändertem Material und etwas Phenol bestand.

Der für sich bei ca. 110° siedende Vorlauf von 0.2 g hatte den charakteristischen Geruch des Methyl-cyclohexens und erwies sich auch als solches durch das Nitrosat³⁷⁾ vom Schmp. 105—106° und das Nitrolpiperidid³⁸⁾ vom Schmp. 152°, sowie durch die Mischprobe beider Derivate mit den zum Vergleich besonders hergestellten aus Methyl-cyclohexen (gewonnen wie oben, Anm. ³⁴⁾).

1-Methyl-cyclopentan-1-carbonsäure-phenylester (III) wurde in einer Ausbeute von 3.8 g (= 69%) aus 3.5 g der nach Nametkin und Delektorsky³⁸⁾ dargestellten Säure erhalten, Sdp.₁₄ 137°, farblos, bei —15° nicht erstarrend.

0.2444 g Sbst.: 0.6833 g CO₂, 0.1708 g H₂O.

C₁₃H₁₆O₂. Ber. C 76.42, H 7.92. Gef. C 76.25, H 7.82.

Überhitzung: 3.5 g Ester wurden 72 Stdn. auf 390° erhitzt; dies dürfte etwas zu hoch gewesen sein, denn ein geringer Teil war verkohlt. Beim Öffnen entwich viel Gas, und unter 740 mm destillierte bei 75° eine

³⁵⁾ Schmelzpunkts-Angaben nach Beilstein IX, 15—19.

³⁶⁾ Butt, B. 40, 2069 [1907]. — Meerwein, A. 396, 233 [1913].

³⁷⁾ Wallach, A. 329, 369 [1903], 359, 301 [1908]. ³⁸⁾ B. 57, 584 [1924].

farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit in Menge von 0.2 g über, die durch Sdp., Geruch und (den Ergebnissen des folgenden Abschnitts entsprechend) Oxydation mittels Mercuriacetat-Lösung als 1-Methyl-cyclopenten-(1) identifiziert wurde.

0.1442 g Subst. mit der Mercuriacetat-Lösung 50 Stdn. geschüttelt, fällten 0.8332 g Mercuroacetat (= 91.4% d. Th.) aus.

Unter 14 mm gingen aus dem Überhitzungsprodukt bis 146° zunächst etwas Phenol, dann noch etwa 2 g Ausgangsmaterial über.

Identifizierung von 1-Methyl-cyclopenten-(1): Eine einigermaßen glatt verlaufene Synthese dieses Kohlenwasserstoffes war bei Beginn unserer Untersuchung³⁹⁾ offenbar noch nicht durchgeführt. In 65% d. Th. erhielten wir ihn leicht, als wir 6 g des 1-Methyl-cyclopentanol-(1) von Zelinsky⁴⁰⁾ im Wasserstoffstrom nach Zusatz von 30 g wasser-freier Oxalsäure allmählich von 90° auf 120° erhitzen und das in gut gekühlter Vorlage aufgefangene, mit Chlorcalcium getrocknete Destillat noch über Natrium destillierten. Erhalten 3.2 g vom Sdp. 76°.

Ein festes Nitrosat war daraus nicht zu erhalten, das sehr zersetzliche flüssige Rohprodukt diesbezüglicher Versuche gab auch kein kristallisiertes Nitropiperidid.

Oxydation mit Chromsäure führte nicht zu der erwarteten γ -Acetobuttersäure⁴¹⁾, obwohl diese aus anderem Material unter den gewählten Bedingungen schon erhalten wurde⁴²⁾, sondern zu Essigsäure und Bernsteinsäure:

0.38 g Methyl-cyclopenten wurden mit 0.93 g Chromtrioxyd in 7 ccm verd. Schwefelsäure am Rückflußkühler bis zur völligen Lösung (2 Stdn.) auf dem Wasserbade erhitzt, dann die entstandene Essigsäure (Silbersalz) mit Dampf übergetrieben; dem eingeeengten Rückstand entzieht Äther die durch Schmelzpunkt, Mischprobe und Ba-Gehalt ihres Bariumsalzes⁴³⁾ identifizierte Bernsteinsäure.

Bei kleinen Mengen des Kohlenwasserstoffes kommt dies Verhalten aber als Bestimmungsmethode als zu ungenau nicht in Betracht.

Als vorteilhafter erwies sich die Oxydation mittels Mercuriacetats⁴⁴⁾, bei der pro Mol. des ungesättigten Methyl-cyclopentens 2 Mole Mercuroacetat zur Abscheidung kommen: 1 Mol des Kohlenwasserstoffes wurde mit der Lösung von 3 Molen Mercuriacetat in der 4-fachen Gewichtsmenge Wasser und einer Spur Essigsäure 43 Stdn. geschüttelt, wonach der Geruch des Ausgangsmaterials verschwunden und 6.3 g Mercuroacetat, d. h. die berechnete Menge, ausgefallen waren.

Hexadecen (XXI).

Aus 16 g Walrat konnten⁴⁵⁾ 3.9 g (= 52.7% d. Th.) Hexadecen, Sdp.₁₂ 149–154°, Schmp. 3.4–4.1°, gewonnen werden; verbraucht in Chloroform in kurzer Zeit die berechnete Menge Brom, nach längerem Stehen mit einem Überschuß aber auch größere Mengen. Nach 52-stdg. Erhitzen von

³⁹⁾ Nach Abschluß dieser Versuche erschien die Mitteilung von Chavanne und de Vogel, C. 1928, II 37, die ihn ganz ähnlich wie wir darstellten.

⁴⁰⁾ B. 35, 2683 [1902].

⁴¹⁾ Chavanne und de Vogel (a. a. O.) erhielten diese mittels Permanganats.

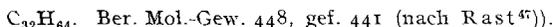
⁴²⁾ A. 331, 324 [1904].

⁴³⁾ Ztschr. analyt. Chem. 21, 538 [1882].

⁴⁴⁾ vergl. Balbiano, B. 48, 394 [1915], 35, 2994 [1902]. — Tausz, C. 1919, II 125.

⁴⁵⁾ nach B. 16, 3023 [1883].

3.2 g Hexadecen auf 310° entwich beim Öffnen des Rohres kein Gas, im Rohr konnte⁴⁶⁾ kein Acetylen nachgewiesen werden. Aus dem farblosen Rohrinhalt waren zunächst 1.5 g Ausgangsmaterial durch Destillation zwischen 145° und 154° (13 mm) (Schmp. 2–4°, Brom-Verbrauch) zu gewinnen, dann im Hochvakuum (Bad-Temperatur 400°, 1–2 mm) noch 0.3 g einer festen, farblosen Substanz, die, auf Ton abgepreßt, den Schmp. 52–53° zeigte und ein Dimeres ist:



Schmp.: Campher 170.5°; Schmp. von 0.1088 g Campher + 0.0096 g Sbst.: 162.5°.

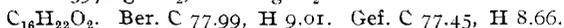
Ein hochviscoser Rückstand von 1 g, der nicht überzudestillieren war, wurde nicht weiter untersucht.

Naphthensäure.

Die zu den folgenden Versuchen verwendete, aus galizischem Erdöl stammende Säure hatte ein Äquiv.-Gew. von 174.9 (für $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ ber. 170.1) und ein Siede-Intervall von 150–165° (19 mm); das Amid, aus Wasser umkrystallisiert, schmolz bei 104–108°.

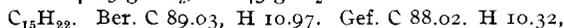
Der Naphthensäure-phenylester (XXII), aus 30 g Säure in einer Ausbeute von 30 g (= 70%) erhalten, ist eine farblose, schwach, aber angenehm riechende Flüssigkeit; bei –15° nicht erstarrend, Sdp.₁₃ 161–171°.

0.2103 g Sbst.: 0.5972 g CO_2 , 0.1628 g H_2O .



Überhitzung: 21 g Ester wurden zunächst 42 Stdn. auf 320°, anschließend 24 Stdn. auf 350° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entwich viel Kohlendioxyd. Bei der Destillation des Rohr-Inhaltes wurde eine erste Fraktion, von 87–160° (12 mm) siedend, abgezweigt und aus ihr (neben 3.5 g Säure und 2.6 g Phenol) als neutraler Anteil 0.5 g eines Kohlenwasserstoffes (XXIII) isoliert.

0.1241 g Sbst.: 0.4005 g CO_2 , 0.1145 g H_2O .



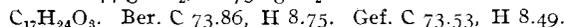
Da die geringe Menge Substanz nicht besonders gereinigt werden konnte, ist die Genauigkeit der Analyse nur gering (vergl. dagegen unten das Anisyl-derivat!). Die Auffassung der Substanz als Phenyl-naphthen wurde durch ihre Sulfurierbarkeit (Bildung eines wasser-löslichen Bariumsalzes nach der Auflösung in schwach rauchender Schwefelsäure) gestützt. Das Sulfamid, wie üblich hergestellt, wurde nur ölig erhalten.

Nach der Überhitzung dieses und des folgenden Esters zeigten die letzten Fraktionen der durch Verseifung zurückerhaltenen Naphthensäure durch die deutliche Borsäure-ester-Reaktion einen geringen Gehalt an Oxy-ketonen, der aber zu einer Isolierung nicht ausreichte.

Naphthensäure-anisylester (XXII).

30.0 g Naphthensäure-chlorid, Sdp.₁₃ 83–100°, zu 94.7% d. Th. aus der Säure erhalten und mit 21.0 g Hydrochinon-monomethyläther⁴⁸⁾ wie üblich verarbeitet gaben 39 g (= 88.8% d. Th.) des Esters als blaßgelbe, bei –15° nicht erstarrende Flüssigkeit vom Sdp.₁₃ 198–210°.

0.2279 g Sbst.: 0.6144 g CO_2 , 0.1730 g H_2O .



⁴⁶⁾ nach B. 53, 938 [1920].

⁴⁷⁾ B. 55, 1051, 3727 [1922].

⁴⁸⁾ Darstellung nach A. 327, 116 [1903].

Überhitzung: Nach 72-stdg. Erhitzen von 32 g des Esters auf 340° entwickelte sich beim Öffnen des Rohres das Kohlendioxyd aus der zähflüssigen Masse langsam durch längere Zeit, so daß es durch Einleiten in Barytwasser leicht zu identifizieren war. Aus dem von 125—198° (13 mm) übergehenden ersten Anteil einer Fraktionierung wurden als neutrale Substanz abgeschieden 0.8 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.₁₃ 150°. Sie erwies sich als Anisyl-naphthen (XXIII) durch die Analyse:

0.1996 g Sbst.: 0.6047 g CO₂, 0.1837 g H₂O.

C₁₆H₂₄O. Ber. C 82.69, H 10.42. Gef. C 82.63, H 10.30.

und die von tief-orangeroter Halochromie-Farbe begleitete, glatte Löslichkeit in kalter konz. Schwefelsäure.

Die Versuche mit Naphthensäure werden nach Erhalt weiteren Materials fortgesetzt.

Phenyl-essigsäure-phenylester⁴⁹⁾ (XII).

a) 8 g des Esters⁵⁰⁾, im Destillierkölbchen 8 Stdn. auf 300° erhitzt, spalteten 3.1 g (= 86% d. Th.) Phenol ab (Bestimmung und Nachweis als Tribrom-phenol). — b) Bei Zusatz von 20% einer Bleicherde zum Ester tritt die Spaltung schon bei ca. 250° ein. — c) 8.48 g Ester, zusammen mit 7.3 g (1:1 Mol) Azobenzol 5 Stdn. auf 275° erhitzt, spalteten 2.92 g Phenol (= 70%) ab; das entstandene Phenylisocyanat wurde an seinem Geruch erkannt und nach Zusatz von Anilin als Diphenyl-harnstoff (Schmp. 236°, Mischprobe) nachgewiesen. — d) 8.41 g Ester wurden für sich oder besser mit Zusatz von 20% Bleicherde unter Rückfluß 9 Stdn. auf 200° gehalten. Aus dem in Alkali löslichen Teil des Reaktionsproduktes wird etwas Phenol mit dem *ortho*-Oxy-keton zusammen durch Wasserdampf übergetrieben, während sich aus der hinterbliebenen wäßrigen Lösung beim Erkalten etwas [*p*-Oxy-phenyl]-benzyl-keton⁵¹⁾, Schmp. 141°, abscheidet. Durch Destillation im Vakuum ist die kleine Menge Phenol leicht vom [*o*-Oxy-phenyl]-benzyl-keton (XIII) zu trennen: Gelbe Krystalle vom Schmp. 55°, Sdp.₂₃ ca. 165°, Borsäure-ester-Reaktion nach Dimroth stark positiv.

0.1410 g Sbst.: 0.4100 g CO₂, 0.0690 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₂. Ber. C 79.25, H 5.66. Gef. C 79.32, H 5.48.

Diphenyl-essigsäure-phenylester⁵²⁾ (IX).

a) 0.765 g Ester, 6 Stdn. auf 300° erhitzt, spalteten 0.25 g (= 95%) Phenol ab. Bei Zusatz von 20% Bleicherde beginnt die Reaktion schon von ca. 160° an. — b) Als 5.76 g Ester mit 3.65 g (1:1 Mol) Azobenzol zusammen 8 Stdn. auf 240° erhitzt wurden, spalteten sich 0.97 g Phenol (= 48%) frei ab, während ein Teil desselben mit gleichzeitig gebildetem Phenylisocyanat sich zum *N*-Phenyl-carbaminsäure-phenylester, Ph.NH.CO.OPh, vereinigte. Das auch am Geruch kenntliche Isoyanat wurde wie oben als Diphenyl-harnstoff, Schmp. 236°, nachgewiesen. Der Kolbenrückstand gab mit konz. Salzsäure zunächst die gelbe Halochromie-Farbe des Benzophenon-anils (XV), nach einigem Erwärmen

⁴⁹⁾ Die hier folgenden Versuche wurden von cand. chem. J. Kaupp ausgeführt.

⁵⁰⁾ B. 38, 1962 [1905]. ⁵¹⁾ Weisl, Monatsh. Chem. 26, 984 [1905].

⁵²⁾ Zuerst beschrieben von Staudinger, A. 356, 89 [1907]; von uns nach der obigen allgemeinen Methode aus dem Säure-chlorid dargestellt.

konnten seine Spaltstücke leicht nachgewiesen werden: Anilin (0.4 g) durch Geruch, Kuppelung mit β -Naphthol, Bildung von Tribrom-anilin, Benzophenon durch sein Phenyl-hydrason vom Schmp. 135° (Mischprobe).

175. F. Feigl und P. Krumholz: Beiträge zur analytischen Auswertung komplexchemischer und induzierter Reaktionen.

[Aus d. II. Chem. Universitäts-Institut, Wien.]

(Eingegangen am 14. März 1929.)

Es bedarf wohl keiner näheren Begründung, daß die Verwendung spezifischer und empfindlicher Nachweis- und Bestimmungs-Methoden in der chemischen Analyse erhebliche Vorteile bietet. Dieselben sind am augenscheinlichsten bei der Lösung solcher analytischen Aufgaben, die nicht schulmäßiger, sondern praktischer Natur sind. Vornehmlich für die Auffindung kleiner Beimengungen in chemischen Produkten und Naturstoffen, sowie für die Feststellung von Material-Beanspruchungen sind empfindliche und spezifische Reaktionen wünschenswert. Eine Möglichkeit, zu solchen Reaktionen zu gelangen, besteht in der zielbewußten Aufsuchung und systematischen Anwendung vornehmlich komplexchemischer Umsetzungen. Die nachstehend beschriebenen Nachweise sollen hierfür einen Beitrag liefern.

I. Nachweise, die auf einer besonderen Reaktionsfähigkeit von koordinierter Molybdänsäure beruhen.

Freie Molybdänsäure und Molybdate reagieren mit Benzidin unter bestimmten Bedingungen nicht oder nur unmeßbar langsam. Bei Anwesenheit von Phosphorsäure, demnach beim Vorliegen der komplexen Phosphormolybdänsäure oder ihrer Salze, erweist sich die koordinierte Molybdänsäure als starkes Oxydationsmittel; sie ist dann u. a. imstande, Benzidin nach Abstumpfung freier Mineralsäure in ein blaufarbiges Oxydationsprodukt überzuführen, unter gleichzeitiger Bildung von Molybdänblau. Darauf gründet sich ein außerordentlich empfindlicher Nachweis von Phosphorsäure¹⁾, der auch bei Anwesenheit von As_2O_5 durchführbar ist. Beeinträchtigt wird die Eindeutigkeit dieses P_2O_5 -Nachweises, sofern er nicht mit einer weinsäuren Molybdat-Lösung und als Tüpfelreaktion auf Filtrierpapier durchgeführt wird, durch gleichzeitig anwesende Kieselsäure. Dieselbe bildet bekanntlich mit Molybdaten eine komplexe Silicomolybdänsäure, und in dieser ist das Molybdän gleichfalls befähigt, mit Benzidin zu reagieren. Die Umsetzung von Benzidin und Molybdän ist demnach eine Reaktion, die für eine besondere Bindeart von MoO_3 -Molekülen spezifisch ist. Die Stabilitäts-Verhältnisse im MoO_3 -Molekül werden offenbar durch eine koordinative Bindung desselben derartig verändert, daß eine Reduktion zu niederen Molybdänoxyden leichter erfolgen kann²⁾. Dieser

¹⁾ F. Feigl, Ztschr. analyt. Chem. **61**, 454 [1922], **74**, 386 [1928].

²⁾ Neuerdings haben F. Oberhauser und J. Schormüller (Ztschr. anorgan. Chem. **178**, 381 [1929]) darauf hingewiesen, daß auch durch alkalische Stannit-Lösung das Molybdän im Silicomolybdat zu Molybdänblau reduziert wird, wodurch sich SiO_2 mit einer Empfindlichkeit von etwa 1:500000 in 5 ccm nachweisen läßt.