

216. Julius v. Braun und Peter Kurtz: Veresterung und Verseifung vom Standpunkt der elektronischen Theorie der Bindung (II. Mitteil.).

[Aus d. Laborat. von J. v. Braun, Heidelberg.]
(Eingegangen am 5. Mai 1937.)

Vor einiger Zeit konnte von dem einen von uns und F. Fischer¹⁾ gezeigt werden, daß die Diisopropyl-essigsäure, $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, und die Dicyclopentyl-essigsäure, $(\text{C}_5\text{H}_9)_2\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (A), ungemein schwer veresterbar und ihre Äthylester ungemein schwer verseifbar sind. Die Raumverhältnisse (Verzweigung an den zum Carboxylkohlenstoff β -ständigen C-Atomen) gaben keine genügende Erklärung für dieses Verhalten, so daß wir versucht haben, sie in elektrischen Ladungsverhältnissen zu finden: durch die elektronen-abstoßende Wirkung der CH_3 -Gruppen in den Isopropyl- bzw. der CH_2 -Gruppen in den Cyclopentyl-Resten wird in dem Dipol $\overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{O}}$ der Carbonylgruppe der $+$ -Charakter des C geschwächt und seine Fähigkeit, sich mit $\text{C}_2\text{H}_5\bar{\text{O}}$ (bei der Veresterung) bzw. mit HO^- (bei der Verseifung) zu vereinigen²⁾, herabgesetzt.

Um die Verhältnisse an weiteren Beispielen zu studieren, entschlossen wir uns, einige Fälle heranzuziehen, wo der Einfluß der genannten Art nur in halber Stärke zu erwarten war: Säuren, die neben einem passend β -ständig zum Carboxyl-C-Atom verzweigten Rest einen unverzweigten oder erst in größerer Entfernung verzweigten Rest tragen. Nach einigen die präparative Seite der Darstellung betreffenden Vorversuchen blieben wir bei den Beispielen der Cyclopentyl-isoamyl-essigsäure, $\text{C}_5\text{H}_9\cdot\text{CH}[\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (B), und der Cyclohexyl-*n*-butyl-essigsäure, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (C), stehen, denen wir zum Vergleich noch die Diisoamyl-essigsäure, $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2]_2\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (D), zur Seite stellten. Wie zu erwarten war, ergab sich, daß B und C schwerer veresterbar als D und ihre Äthylester schwerer verseifbar als der Äthylester von D sind, und zwar nehmen sie unter gleichen Versuchsbedingungen eine Mittelstellung zwischen A und D ein: in der folgenden Zusammenstellung z. B. zeigt Reihe I den prozentualen Betrag der Veresterung bei 2-stdg. Einleiten von HCl in das Gemisch von 1 Mol. Säure und 10 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ bei Wasserbadtemperatur, Reihe II den prozentualen Betrag der Verseifung bei 2-stdg. Erwärmen von 1 Mol. Ester mit 2 Mol. KOH, der dem KOH gleichen Gewichtsmenge H_2O und der 8-fachen Gewichtsmenge $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

	A	B	C	D	E
I.....	0	80	60	100	100
II.....	0	59	41	100	100

Wenn die Zahlen bei C sich von denen bei B deutlich unterscheiden, so liegt das, wie wir glauben, daran, daß zu den elektronischen Einflüssen sich noch in gewissem Betrag rein räumliche addieren und diese eben vom Hexamethylenring in höherem Maße als vom Pentamethylenring ausstrahlen. — Es wäre uns nun zur Prüfung dieser Frage und zur Vervollständigung der zwei

¹⁾ B. 66, 101 [1933].

²⁾ vergl. E. H. Ingold u. C. K. Ingold, Journ. chem. Soc. London 1932, 756.

Zahlenreihen sehr erwünscht gewesen, noch den Einfluß zu verfolgen, den bei A, B und C das Hineinflechten einer CH_2 -Gruppe in das Molekül zwischen $>\text{CH}$ und CO_2H ausüben wird. Denn es ist uns wahrscheinlich, daß bei dieser Entfernung der Verzweigungsstelle von CO_2H die elektronischen Einflüsse fast ganz, die räumlichen nicht restlos verschwinden würden. Leider erwies es sich nicht möglich, das für die lückenlose Prüfung der Frage notwendige Material zu beschaffen: denn während die Ester von B und C sich mit $\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, wenn auch weniger glatt als die Ester sich normal verhaltender Säuren, zu den Alkoholen $\text{C}_5\text{H}_9 \cdot \text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{11}) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ und $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ reduzieren lassen, bleibt der Ester von A auch bei sehr energischer Reduktion so gut wie unverändert, und die Erfassung selbst einer kleinen Menge des Alkohols $(\text{C}_5\text{H}_9)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ erwies sich als nicht durchführbar. Wir begnügten uns unter diesen Umständen mit dem Studium der Cyclopentyl-isoamyl-Reihe und konnten, nachdem wir aus dem Alkohol $\text{C}_5\text{H}_9 \cdot \text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{11}) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ über das entspr. Bromid die Säure $\text{C}_5\text{H}_9 \cdot \text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{11}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (E) synthetisiert hatten, in der Tat feststellen, daß bei ihr in bezug auf Veresterung und Verseifung irgendwelche Hinderungserscheinungen nicht mehr auftreten: sie schließt sich, wie die oben mitgeteilte Tabelle zeigt, zahlenmäßig der Säure D an.

Zu einer letzten Versuchsreihe, in die wir aus dem oben angeführten Grunde die Dicyclopentyl-Verbindung leider nicht mit einbeziehen konnten, gab uns folgende Überlegung die Veranlassung. Die Fittig-Würtzsche Reaktion dürfte in ihrer ersten Phase³⁾ höchstwahrscheinlich nach dem Schema $\text{R} \cdot \text{Hg} + \text{Na} \rightarrow \text{R}- + \text{HgNa}$ verlaufen und wird daher begünstigt werden, wenn durch die Bauart von R eine Elektronenverschiebung nach dem Halogen hin bedingt wird. Das läßt bis zum gewissen Grade erwarten, daß bei den Bromiden: a) $(\text{C}_5\text{H}_9)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, b) $\text{C}_5\text{H}_9 \cdot \text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{11}) \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, c) $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9) \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ und d) $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$, die Tendenz zur Umsetzung mit Na in der Richtung $a \rightarrow d$ sinken wird. Das Ergebnis unserer mit den Bromiden b), c) und d) in ganz der gleichen Weise angestellten Versuche war leider negativ; eine verschiedene Energie der Umsetzung ließ sich nicht wahrnehmen, vermutlich, weil diese Energie an sich schon zu hoch ist. Aber eine andere Erscheinung trat zutage: sie betrifft die schon lange bekannte, aber systematisch noch nicht untersuchte Nebenreaktion der Fittig-Würtzschen Synthese, bei der Paraffine und Olefine mit einer der Halogenverbindung gleichen C-Zahl auftreten:

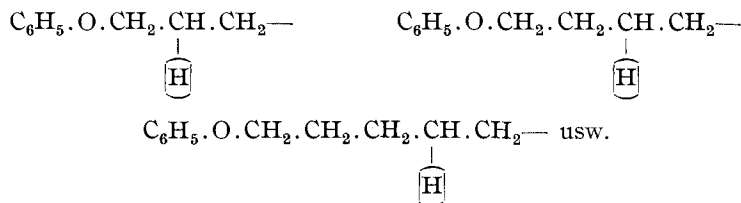


Man muß wohl annehmen⁴⁾, daß diese Nebenreaktion um so mehr in den Vordergrund treten wird, je lockerer das eingekreiste H-Atom gebunden, je protonähnlicher es sein wird, und daß dem so ist, glauben wir aus der Übersicht der Verhältnisse in einer von dem einen von uns vor Jahren — damals rein empirisch — untersuchten Reihe⁵⁾ entnehmen zu können: in den Jodiden $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_n\text{J}$ nimmt der Umfang der zur Diskussion stehenden Nebenreaktion zugunsten der synthetischen Wirkung des Natriums mit wachsendem n immer mehr ab. Das wird verständlich, wenn man bedenkt, daß in der Reihe:

³⁾ vergl. z. B. Schlubach u. Goes, B. **55**, 2889 [1922].

⁴⁾ vergl. Schlubach u. Goes, l. c.

⁵⁾ J. v. Braun, B. **42**, 4541 [1909].



der protonähnliche Charakter von H mit wachsender Entfernung von dem die Elektronen anziehenden Sauerstoff immer schwächer werden muß⁶⁾.

Überlegt man nun die Verhältnisse bei b), c) und d), so ist zu erwarten, daß diese „Nebenreaktion“ bei d) größer als bei b) und c) sein wird, und dem entsprechen in sehr deutlicher Weise unsere Beobachtungen: das Mengenverhältnis der Nebenprodukte der Fittig-Würtz-Synthese bei d) einerseits; bei b) und c) andererseits ist etwa wie 5:4. — Wir glauben nach diesem Ergebnis, daß es sich lohnen dürfte, von diesem Gesichtspunkt aus die alte Fittig-Würtzsche Reaktion auch an anderen für eine Untersuchung geeigneten Beispielen einer exakten Nachprüfung zu unterziehen.

Beschreibung der Versuche.

I) Verbindungen der Diisoamyl-Reihe.

Der Äthylester der auf dem Wege der Malonester-Synthese leicht zugänglichen Diisoamyl-essigsäure, die rein bei 48° schmilzt und bei 162° bis 165°/17 mm siedet, bildet sich unter den in der Einleitung erwähnten Bedingungen in quantitativer Ausbeute. Sdp.₁₅ 122°. d_4^{19} 0.8567.

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$. Ber. C 73.61, H 12.09. Gef. C 73.52, H 11.85.

Quantitativ verläuft auch seine Verseifung zur Säure unter den in der Einleitung genannten Bedingungen. Reduziert man ihn in Äthylalkohol mit 10 Atomen Na, so kann man bei der üblichen Aufarbeitung mit fast 60% Ausbeute den Alkohol $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ fassen, während der Rest als Diisoamyl-essigsäure isolierbar ist. Der β, β' -Diisoamyl-äthylalkohol, $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, stellt eine farblose, fast geruchlose Flüssigkeit dar. Sdp.₁₄ 122–124°. d_4^{20} 0.8340.

0.0326 g Sbst.: 0.0919 g CO_2 , 0.0396 g H_2O .

Er wandelt sich bei 20-stdg. Erwärmen mit konz. BrH in der Wasserbadkanone in ein Öl, von dem der allergrößte Teil, nur einen kleinen Rückstand hinterlassend, bei 122°/12 mm als reines Diisoamyl-äthylbromid farblos übergeht. d_4^{18} 1.036.

0.0531 g Sbst.: 0.0396 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{Br}$. Ber. Br 32.08. Gef. Br 31.71.

Die Würtzsche Reaktion, für die wir hier und bei den nachfolgend beschriebenen Versuchen in stets gleicher Weise 1.25 Atome Na und das $1\frac{1}{2}$ -fache Volumen Äther benützt haben, tritt leicht ein. Nach der Beendigung wurden die Na-Reste mit etwas Methanol gelöst, viel Wasser zugegeben, die gebildeten Kohlenwasserstoffe in Äther aufgenommen und sorgfältig fraktioniert. Unter

⁶⁾ Nur $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_2\text{J}$ bildet eine Ausnahme: an Stelle von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ entsteht (Hamonet, Compt. rend. Acad. Sciences 136, 96 [1903]) in nicht durchsichtiger Reaktion Äthylen.

15 mm erhält man eine 26% betragende Fraktion (A), die um 90° übergeht, dann steigt die Temperatur schnell, und wenn man den Druck erniedrigt, so geht unter 0.1 mm bei 162°, zum Schluß nur um wenige Grade steigend und keinen nennenswerten Rückstand hinterlassend, der Rest (72%) als zweite Fraktion (B) über. Sie ist das erwartete $\alpha, \alpha', \delta, \delta'$ -Tetraisoamylbutan, $[\text{C}_5\text{H}_{11}]_2\text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$. Farblose Flüssigkeit; d_4^{21} 0.8000.

0.0298 g Sbst.: 0.0927 g CO_2 , 0.0396 g H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{50}$. Ber. C 85.11, H 14.89. Gef. C 84.84, H 14.87.

A besitzt eine zwischen $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ und $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ liegende Zusammensetzung, verhält sich ungesättigt und ist als Gemisch von $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{CH} \cdot \text{CH}_3$ und $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{C} \cdot \text{CH}_2$ zu betrachten.

II) Verbindungen der Isoamyl-cyclopentyl-Reihe.

Den Isoamyl-cyclopentyl-malonester synthetisierten wir zuerst, da wir von anderen Versuchen her über Cyclopentyl-malonester verfügten, daraus mit Hilfe von Isoamylbromid. Der Weg ist wenig zu empfehlen, da die Umsetzung schwierig erfolgt, sehr viel Cyclopentylester unverbraucht bleibt und die Herausfraktionierung der ganz reinen disubstituierten Verbindung mit so großen Verlusten verbunden ist, daß die Ausbeute daran nur 7—8% beträgt. Viel besser geht man aus vom Isoamyl-malonester, den man mit Δ_2 -Cyclopentenylchlorid umsetzt, wobei die Reaktion schnell und glatt verläuft. Beim Destillieren des flüssigen Produktes geht das meiste nach einem kleinen Vorlauf und kaum einen Rückstand hinterlassend, unter 14 mm bei 164—166° als analysenreiner Isoamyl-cyclopentenyl-malonester über. Ausb. 65%. $d_4^{18.5}$ 1.005.

0.0335 g Sbst.: 0.0848 g CO_2 , 0.280 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_4$. Ber. C 68.87, H 9.53. Ber. C 69.04, H 9.35.

Mit Ni + H_2 läßt sich die Verbindung schon bei geringem H_2 -Überdruck und 100° schnell zum Isoamyl-cyclopentyl-malonester hydrieren, der nur wenig tiefer (158—161°₁₄) siedet.

0.0299 g Sbst.: 0.0750 g CO_2 , 0.0279 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_4$. Ber. C 68.25, H 10.11. Gef. C 68.42, H 10.44.

Mit 50-proz. Alkali findet bei 100° selbst nach 8 Stdn. vorwiegend nur die Verseifung einer Estergruppe statt, denn wenn man den geringen alkalilöslichen Teil entfernt, ansäuert und das abgeschiedene Öl fraktioniert, dann geht es unter CO_2 -Abgabe unter 16 mm in weiten Grenzen zwischen 130° und 180° über und läßt sich mit Alkali in einen alkalilöslichen Hauptteil (A) und eine alkalilösliche, mit H_2SO_4 ausfallende Säure (B), die weniger als 50% von A ausmacht, trennen.

A, dessen Sdp. sich beim Fraktionieren auf 134° unter 15 mm einstellt, stellt den Äthylester der Isoamyl-cyclopentyl-essigsäure dar und verdankt seine Entstehung dem Zerfall der Estersäure $\text{C}_5\text{H}_{11}(\text{C}_5\text{H}_9)\text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$. Farblose Flüssigkeit; d_4^{20} 0.9025.

0.0331 g Sbst.: 0.0920 g CO_2 , 0.0344 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$. Ber. C 74.27, H 11.59. Gef. C 74.47, H 11.53.

B, das unter 14 mm bei 170—172° siedet, ist gleichfalls flüssig (d_4^{20} 0.9486); es stellt die dem Ester entsprechende Säure $\text{C}_5\text{H}_{11}(\text{C}_5\text{H}_9) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ dar und entsteht aus der Dicarbonsäure $\text{C}_5\text{H}_{11}(\text{C}_5\text{H}_9) \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$.

0.0345 g Sbst.: 0.0918 g CO_2 , 0.0341 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Ber. C 72.66, H 11.19. Gef. C 72.56, H 11.06.

Beim Verseifen von A unter den in der Einleitung angeführten Bedingungen konnten aus 10.7 g 4.4 g (= 41%) zurückgewonnen und nur 5.5 g (= 59%) B erhalten werden, beim Verestern lieferten 8 g B 7.1 g (= 80%) A, während 1.4 g (= 18%) unverestert blieben.

Bei der Reduktion des Esters A nach Bouveault-Blanc zeigt sich, daß man neben der alkalilöslichen Säure B (etwa 35%) in etwas mehr als 60% Ausbeute ein in Alkali unlösliches Öl bekommt, das im Gegensatz zum Reduktionsprodukt des Diisoamyl-essigesters nicht allein aus dem β, β' -Isoamyl-cyclopentyl-äthylalkohol, $C_5H_{11} \cdot CH(C_5H_9) \cdot CH_2OH$, besteht, sondern zur Hälfte den gleich siedenden Ausgangsester enthält. Er wird erst durch 20-stdg. Verseifen mit wäßrig-alkohol. Alkali entfernt. Der dann verbleibende Alkohol (Sdp.₁₄ 134—136°) besitzt fast die gleiche Dichte (d_4^{20} 0.8994) und ist so gut wie geruchlos.

0.0300 g Sbst.: 0.0861 g CO₂, 0.0345 g H₂O.

$C_{12}H_{24}O$. Ber. C 78.18, H 13.13. Gef. C 78.27, H 12.87.

Mit konz. BrH bei 100° (12 Stdn.) entsteht fast quantitativ das zugehörige farblose Bromid $C_5H_{11} \cdot CH(C_5H_9) \cdot CH_2Br$ vom Sdp.₁₄ 130—132°; d_4^{17} 1.117.

0.0485 g Sbst.: 0.0364 g AgBr.

$C_{12}H_{23}Br$. Ber. Br 32.34. Gef. Br 31.94.

Seine Umsetzung mit Natrium zeigt im Verlauf keine merkliche Verschiedenheit gegenüber dem Diisoamyl-äthylbromid. Von dem halogenfreien Reaktionsprodukt destillieren aber nur 20% (statt wie dort 26%) unter 14 mm um 90° und erweisen sich als Gemisch des gesättigten Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_{24}$ und des ungesättigten $C_{12}H_{22}$. Der Rest geht erst bei 172° unter 0.2 mm über und stellt das α, δ -Diisoamyl- α', δ' -dicyclo-pentyl-butan, $C_5H_{11} \cdot CH(C_5H_9) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_5H_9)C_5H_{11}$, dar. Fast farbloses Öl; d_4^{20} 0.8690.

0.0335 g Sbst.: 0.1054 g CO₂, 0.0413 g H₂O.

$C_{24}H_{46}$. Ber. C 86.13, H 13.87. Gef. C 85.81, H 13.81.

Das Isoamyl-cyclopentyl-äthylbromid setzt sich mit Magnesium recht leicht um. Mit CO₂ erhält man neben dem soeben erwähnten Butankohlenwasserstoff, die β, β' -Isoamyl-cyclopentyl-propionsäure, $C_5H_{11} \cdot CH(C_5H_9) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, die auch flüssig ist, bei 134—136°/0.05 mm siedet und die Dichte d_4^{20} 0.9376 besitzt.

0.0293 g Sbst.: 0.0792 g CO₂, 0.0298 g H₂O.

$C_{13}H_{24}O_2$. Ber. C 73.58, H 11.32. Gef. C 73.72, H 11.38.

Von der Isoamyl-cyclopentyl-essigsäure unterscheidet sie sich dadurch, daß sie unter Bedingungen, unter denen die letztere zu 80% verestert wird, restlos der Veresterung anheimfällt. Der Sdp. des Äthylesters liegt bei 136° bis 138°/12 mm, die Dichte (d_4^{20}) beträgt 0.9151.

0.0314 g Sbst.: 0.0860 g CO₂, 0.0328 g H₂O.

$C_{16}H_{28}O_2$. Ber. C 74.93, H 11.75. Gef. C 74.70, H 11.69.

Er wird auch restlos zur Säure unter Bedingungen verseift, unter denen der Betrag der Verseifung beim Essigsäure-Derivat nur etwa 60% beträgt.

III) Verbindungen der *n*-Butyl-cyclohexyl-Reihe.

Für die Synthese des Butyl-cyclohexyl-malonesters bot sich uns nur der über den Cyclohexyl-malonester und das *n*-Butylbromid führende Weg, obwohl wir nach den im Abschnitt II gewonnenen Erfahrungen darauf vorbereitet waren, daß er nur mit sehr schlechter Ausbeute ans Ziel führen würde. Denn bei der Einführung zuerst des Butyl und dann des Cyclohexyl-

Restes in den Malon- oder Cyanessigestern war eine noch schlechtere Ausbeute zu erwarten, und auch die Bereitung größerer Mengen des an sich sehr reaktionsfähigen Crotonylbromids, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, ist zu umständlich. In der Tat stellten wir fest, daß die Umsetzung des Cyclohexyl-malonesters mit *n*-Butyl-bromid sehr unerfreulich verläuft. Man erhält beispielsweise aus 250 g Ester und 137 g Bromid neben einer Fraktion (A) 140—170°/14 mm (232 g), die im wesentlichen Cyclohexyl-malonester ist, nur 4—5 g über 170° Siedendes (B), und wenn man A in der gleichen Weise noch 2-mal umsetzt, wobei im ganzen rund 400 g Butylbromid verbraucht werden, erreicht die Gesamtmenge der Fraktionen B erst 26 g. Der Sdp. liegt bei 170—180°/4 mm, und erst durch 2-maliges sorgfältiges Fraktionieren kann man daraus den ganz reinen disubstituierten Malonester vom Sdp. 176—178° fassen.

0.0333 g Sbst.: 0.0833 g CO_2 , 0.0294 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_4$. Ber. C 68.40, H 10.14. Gef. C 68.23, H 9.88.

Die Verseifung mit konz. KOH führt, wie bei der Cyclopentyl-Verbindung des Abschnitts II, zu einem Gemisch der Estersäure und der Dicarbonsäure, so daß die Destillation des alkalilöslichen Umsetzungsproduktes (Sdp. 145° bis 200°/16 mm) uns einerseits die *n*-Butyl-cyclohexyl-essigsäure (A), andererseits ihren Äthylester (B) lieferte. A siedet als zähes, farbloses Öl unter 14 mm bei 172—176°; d_4^{20} 0.9674.

0.0312 g Sbst.: 0.0831 g CO_2 , 0.0314 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Ber. C 72.54, H 10.81. Gef. C 72.64, H 11.19.

Der Sdp. von B liegt bei 136—138°/14 mm; d_4^{20} 0.9203.

0.0319 g Sbst.: 0.0873 g CO_2 , 0.0330 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$. Ber. C 74.27, H 11.59. Gef. C 74.64, H 11.15.

Aus 9 g Säure konnten bei der Veresterung unter den oben angegebenen Bedingungen 6 g (= 60%) Ester erhalten und 3 g (= 35%) Säure zurückgewonnen werden, 14 g Ester lieferten bei der Verseifung 5.4 g (= 41%) Säure, während 7.8 g (= 55%) unverändert blieben.

Dem entsprach auch das Ergebnis der Blanc-Bouveaultschen Ester-Reduktion. Wie im Abschnitt II entsteht als alkali-unlösliches Produkt ein Gemisch des Esters und des *n*-Butyl-cyclohexyl-äthylalkohols, $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{11})\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, aus dem der letztere nach energischer Verseifung in noch weniger als 30% Ausbeute zu fassen ist. Farbloses, geruchloses Öl vom Sdp.₁₄ 134°; d_4^{23} 0.9117.

0.0360 g Sbst.: 0.0742 g CO_2 , 0.0301 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$. Ber. C 78.18, H 13.13. Gef. C 77.83, H 12.96.

Das zugehörige Bromid siedet bei 138—140°/14 mm; d_4^{19} 1.132.

0.0525 g Sbst.: 0.0399 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{Br}$. Ber. Br 32.24. Gef. Br 32.34.

Setzt man es mit Natrium um, so beträgt die Menge des um 90° (14mm) siedenden Gemisches des Paraffins $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ und Olefins $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$ knapp 20%. Der Rest geht unter 0.2 mm bei 170° als schwach gelbliches, etwas dickes Öl über, dessen Dichte (d_4^{15}) 0.8823 ist und dessen Zusammensetzung der des α, δ -Di-*n*-butyl- α', δ' -dicyclohexyl-butans, $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{11})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{11})\cdot\text{C}_4\text{H}_9$, entspricht.

0.0303 g Sbst.: 0.0956 g CO_2 , 0.0374 g H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{46}$. Ber. C 86.13, H 13.87. Gef. C 86.05, H 13.81.