

Auszüge wurden mit verd. Salzsäure und anschließend mit verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und durch Verdampfen des Lösungsmittels bei niedriger Temperatur gleichzeitig auch vom darin gelösten Wasser befreit (5.8 g Rohprodukt). Das Rohprodukt wurde 30 Min. mit 20 ccm Kollidin im Ölbad auf 180° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch auf Eis gegossen und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Die benzolischen Anteile wurden mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert und durch Abdestillieren des Lösungsmittels gleichzeitig vom darin gelösten Wasser befreit. Das so gewonnene dunkelbraun gefärbte Öl wurde mit wenigen ccm Petroläther aufgenommen und über Aluminiumoxyd (n. Brockmann) filtriert. Nach dem Abdampfen des Petroläthers wurde der Rückstand einer Kugelrohr-Destillation unterworfen; man erhielt 2 g gelbes Öl. λ_{\max} 272 μ , $\epsilon = 13100 \text{ cm}^{-1}$; die Nebenmaxima waren nicht zu erkennen.

α,β -Bis-[2-methyl- Δ^1 -cyclohexenyl-(1)]-äthylen (*cis*-Isomeres) (IIc): Die partielle Hydrierung der Dreifachbindung von Ic wurde, wie bei der Darstellung von IIa beschrieben, ausgeführt. 20 ccm absol. Benzol (thiophenfrei), 132 mg Palladium-Calciumcarbonat (1-proz.) und 0.06 ccm Chinolin wurden mit Wasserstoff gesättigt. 2.6 g Ic, in 15 ccm Benzol gelöst, wurden hinzugegeben und 295 ccm Wasserstoff bei gleichmäßig sinkender Hydrierungsgeschwindigkeit aufgenommen, bevor die Reaktion abgebrochen wurde. Es wurden 1.2 g erhalten; Sdp._{1,5} 104–108°, λ_{\max} 257 μ , $\epsilon = 12910$.

Bei einem anderen Ansatz wurde Lindlar-Katalysator¹⁾ verwendet; es kam dabei zu keiner Wasserstoff-Aufnahme.

α,β -Bis-[2-methyl- Δ^1 -cyclohexenyl-(1)]-äthylen (*trans*-Isomeres) (IIIc)

a) Isomerisierung wie bei der Darstellung von IIIa: 1.2 g IIc wurden in 20 ccm absol. Benzol gelöst und 30 Min. mit 14 mg Jod erwärmt. Es wurden 0.5 g eines blaß gelben Öls vom Sdp._{1,5} 105–109° erhalten. λ_{\max} 274 μ , $\epsilon = 19500$; 284 μ , $\epsilon = 21060$; (295) μ , $\epsilon = 16380$.

b) Isomerisierung durch Bortrifluorid-ätherat: 2.5 g IIc wurden in 20 ccm absol. Benzol gelöst und nach Zugabe von 0.2 ccm Bortrifluorid-ätherat 21 Std. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Darauf wurde das Reaktionsgemisch mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und anschließend mit Wasser ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und schließlich vom Lösungsmittel befreit. Nach Filtrieren des Rückstandes über Aluminiumoxyd (n. Brockmann) zeigte sich folgende Absorption (1.9 g): λ_{\max} 274 μ , $\epsilon = 16530$; 284 μ , $\epsilon = 18060$; 296 μ , $\epsilon = 14100$.

226. Margarete Mengelberg: Über Imino-cyclohexyläther

[Aus dem Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin]

(Eingegangen am 19. Juli 1954)

Die Darstellung einer Reihe von Imino-cyclohexyläthern aus Nitrilen und Cyclohexanol, ihre Hydrolyse und ihre thermische Zersetzung werden beschrieben.

Seit der Entdeckung der Iminoäther durch A. Pinner¹⁾ ist eine große Zahl von Vertretern dieser Verbindungsklasse dargestellt worden. Als alkoholische Komponenten dienten fast ausschließlich primäre Alkohole, während über Iminoäther aus sekundären Alkoholen nur ganz vereinzelt Angaben in der Literatur zu finden sind^{2,3)}. Wir haben im Cyclohexanol einen solchen sekun-

1) „Die Iminoäther und ihre Derivate“, Verlag R. Oppenheim, Berlin 1892.

2) J. Houben u. E. Pfankuch, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2392 [1926].

3) R. H. Hartigan u. J. B. Cloke, J. Amer. chem. Soc. 67, 709 [1945].

dären Alkohol gefunden, der sich glatt an Nitrile anlagert, und auf diese Weise eine Reihe von Imino-cyclohexyläthern dargestellt.

Die Umsetzung der Nitrile mit Cyclohexanol erfolgte im wesentlichen nach der von Pinner beschriebenen Methode durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in ein äquimolekulares Gemisch der Komponenten, nur wurde der Chlorwasserstoff nicht in äquivalenter Menge zugeführt, sondern bis zur Sättigung eingeleitet⁴⁾.

Die gebildeten Imino-cyclohexyläther-hydrochloride fielen hierbei als dickflüssige Öle an, die sich durch Behandlung mit trockenem Äther zur Kristallisation bringen ließen und nach der Reinigung durch Fällung mit Äther aus konz. Eisessig-Lösung⁵⁾ recht beständige, bei Feuchtigkeitsausschluß längere Zeit haltbare Verbindungen darstellten. Durch Umsetzung mit Kaliumcarbonat-Lösung¹⁾ ließen sich die Hydrochloride in die gegen hydrolytische Einflüsse erheblich widerstandsfähigeren freien Iminoäther überführen, von denen einige als solche kristallisierten und die übrigen durch ihre Hydrochloride oder Pikrate charakterisiert wurden.

Während sich die freien Imino-cyclohexyläther als sehr beständig gegen heißes Wasser erwiesen, wurden ihre Hydrochloride durch kurzes Kochen mit Wasser glatt zu den entsprechenden Carbonsäure-cyclohexylestern hydrolysiert, die auf diesem Wege unter milderer Bedingungen gewonnen werden können als durch direkte Veresterung der Carbonsäuren, bei der im allgemeinen ein Arbeiten bei höherer Temperatur und die Verwendung von konz. Schwefelsäure unumgänglich ist.

Wir haben über die Iminoäther-hydrochloride die Cyclohexylester der Essigsäure, Phenylessigsäure, Benzoesäure, Milchsäure⁶⁾, α -Oxy-buttersäure, α -Oxy-isobuttersäure und Mandelsäure mit befriedigenden Ausbeuten erhalten. Zur Darstellung von Aminosäure-cyclohexylestern erwies sich der beschriebene Weg als nicht gangbar, da sich beim Einleiten von Chlorwasserstoff in das Gemisch von Cyclohexanol und Aminosäure-nitril dessen Hydrochlorid abschied, das mit dem reaktionsträgen Cyclohexanol nicht zur Umsetzung zu bringen war⁷⁾. Acylierte Aminonitrile, wie Hippursäurenitril und [*p*-Toluolsulfonylamino]-acetonitril, bei denen die Basizität der Aminogruppe zurückgedrängt ist, lieferten hingegen glatt Imino-cyclohexyläther-hydrochloride, die sich zu Acylaminocarbonsäure-cyclohexylestern hydrolysieren ließen.

Der von Pinner beobachtete Zerfall der Iminoäther-hydrochloride in Säureamid und Alkylhalogenid beim trockenen Erhitzen erfolgt auch bei den Imino-cyclohexyläther-hydrochloriden, nur treten an Stelle des zu erwartenden Cyclohexylchlorids dessen Spaltprodukte Cyclohexen und Chlorwasserstoff auf. Bei der Pyrolyse einzelner Imino-cyclohexyläther-hydrochloride erhielten wir indes anomale Reaktionsprodukte, die ihre Entstehung offenbar einer weiteren Umwandlung des Säureamids verdanken.

Phenylacetimino-cyclohexyläther-hydrochlorid lieferte neben Phenylacetamid in annähernd gleicher Menge eine wasserunlösliche Verbindung vom Schmp. 194⁰, die sich als *symm.* Diphenyl-diacetamid erwies. Während aus

⁴⁾ C. A. MacKenzie, G. A. Schmidt u. L. R. Webb, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4990 [1951]. ⁵⁾ G. Blaese, Dissertat. Berlin, 1924.

⁶⁾ Die Darstellung des Milchsäure-cyclohexylesters über das (nicht isolierte) Imino-cyclohexyläther-hydrochlorid ist bereits in dem Engl. Pat. 325531 der I.-G.-Farbenindustrie (C. 1930 II, 135) beschrieben.

⁷⁾ Auch Äthanol liefert mit Aminoacetonitril-hydrochlorid nur unbefriedigende Ausbeuten an Glycin-imino-äthyläther-dihydrochlorid; vergl. K. Freudenberg u. Mitarb., Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1183 [1932].

α -Oxy-butylimino-cyclohexyläther-hydrochlorid in normaler Reaktion das anscheinend noch nicht beschriebene α -Oxy-butylamid entstand, wurde aus α -Oxy-isobutyrimino-cyclohexyläther-hydrochlorid als ausschließliches Reaktionsprodukt eine Verbindung $C_7H_{13}O_2N$ vom Schmp. 166–167° erhalten, die mit dem aus Aceton und Aceton-cyanhydrin bei Gegenwart von Chlorwasserstoff darstellbaren Diaceton-cyanhydrin, $(CH_3)_2C(OH) \cdot O \cdot C(CH_3)_2CN^8$), identifiziert werden konnte.

Ihre Bildung aus dem α -Oxy-isobutyrimino-cyclohexyläther-hydrochlorid dürfte so zu erklären sein, daß das primär entstehende α -Oxy-isobutylamid⁹) sich teilweise zum Aceton-cyanhydrin dehydratisiert, teilweise unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Ammoniak in Aceton übergeht, worauf sich dieses mit dem Cyanhydrin unter der Einwirkung des bei der Pyrolyse entwickelten Chlorwasserstoffs kondensiert.

Herrn Prof. O. Neunhoeffler sei für sein Interesse bei der Durchführung der Arbeit gedankt.

Beschreibung der Versuche

Acetimino-cyclohexyläther: Man sättigt ein Gemisch von 8.2 g Acetonitril und 20 g Cyclohexanol bei 0° mit trockenem Chlorwasserstoff und bringt das erhaltene Acetimino-cyclohexyläther-hydrochlorid durch Übergießen mit absol. Äther zur Kristallisation; Ausb. 80% d.Theorie. Zur Reinigung wird das Salz in wenig Eisessig gelöst, gegebenenfalls von geringen Mengen Ammoniumchlorid abfiltriert und durch Zugabe von absol. Äther in schillernden Prismen vom Schmp. 146° abgeschieden.

$C_8H_{15}ON \cdot HCl$ (177.7) Ber. C 54.13 H 9.08 N 7.88 Gef. C 53.93 H 9.08 N 8.06

Zur Darstellung des freien Iminoäthers wird das Hydrochlorid in kleinen Anteilen mit konz. Kaliumcarbonat-Lösung und Äther geschüttelt, der nach dem Trocknen über Calciumchlorid und Verdampfen eine angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp.₂₀ 74–75° hinterläßt; Ausb. 80% d.Theorie. Eine Probe liefert mit Chlorwasserstoff in Äther das Hydrochlorid zurück.

Das Pikrat kristallisiert aus der heißen Benzol-Lösung des Iminoäthers auf Zusatz von benzol. Pikrinsäure-Lösung in länglichen Blättchen, die aus Eisessig zu Prismen vom Schmp. 136–137° umgelöst werden.

$C_8H_{15}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$ (370.3) Ber. C 45.40 H 4.90 N 15.13 Gef. C 45.38 H 4.94 N 15.17

Essigsäure-cyclohexylester: Man kocht 15 g Acetimino-cyclohexyläther-hydrochlorid mit 150 ccm Wasser kurz auf, salzt aus und extrahiert mit Äther, der nach dem Verdampfen 9.5 g (80% d.Th.) Essigsäure-cyclohexylester vom Sdp.₇₆₀ 172° hinterläßt (Lit.¹⁰): 174°).

Phenylacetimino-cyclohexyläther: Das aus 11.7 g Benzylcyanid und 10 g Cyclohexanol durch Sättigen mit Chlorwasserstoff in 83-proz. Ausbeute wie oben dargestellte Phenylacetimino-cyclohexyläther-hydrochlorid kristallisiert aus Eisessig-Äther in Nadelbüscheln vom Schmp. 133°.

$C_{14}H_{19}ON \cdot HCl$ (253.8) Ber. C 66.26 H 7.94 N 5.52 Gef. C 66.33 H 7.93 N 5.21

Der freie Iminoäther wird neben einer geringen Menge Phenylacetamid (Schmp. 158°) aus dem Hydrochlorid auf dem oben beschriebenen Wege als Flüssigkeit vom Sdp.₁₅ 156° erhalten. Er bleibt nach 3stdg. Kochen mit Wasser im wesentlichen unverändert und liefert mit äther. Salzsäure das Hydrochlorid zurück. Das in Benzol-Lösung dargestellte Pikrat kristallisiert aus Eisessig in derben, meist rautenförmigen Tafeln vom Schmp. 133°.

$C_{14}H_{19}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$ (446.4) Ber. C 53.80 H 4.92 N 12.55 Gef. C 53.82 H 5.03 N 12.58

⁸) A. J. Uitée, Recueil Trav. chim. Pays-Bas [2] 27, 257 [1909].

⁹) Pinner hat dieses Amid aus α -Oxy-isobutyrimino-äthyl-äther erhalten.

¹⁰) J.-B. Senderens u. J. Aboulenc, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 155, 1012 [1912].

Thermische Zersetzung. Man erhitzt 17 g Phenylacetimino-cyclohexyläther-hydrochlorid auf 180°, wobei Chlorwasserstoff und 5 g Cyclohexen entweichen. Dem Reaktionsprodukt entzieht man durch Auskochen mit heißem Wasser 5 g Phenylacetamid vom Schmp. und Misch-Schmp. 157° und kristallisiert den wasserunlöslichen Rückstand aus Alkohol zu 3 g *symm.* Diphenyl-diacetamid¹¹⁾ vom Schmp. und Misch-Schmp. 194° um.

Phenyllessigsäure-cyclohexylester wird analog dem Essigsäure-cyclohexylester durch Hydrolyse des Iminoäther-hydrochlorids neben wenig Phenylacetamid (Schmp. 157°) in 85-proz. Ausb. als dickflüssiges Öl vom Sdp.₁₅ 158° erhalten (Lit.¹²⁾: Sdp.₂₅ 180.5°).

Benzimino-cyclohexyläther: Benzimino-cyclohexyläther-hydrochlorid wird aus 10.3 g Benzonitril, 10 g Cyclohexanol und Chlorwasserstoff in 50-proz. Ausb. erhalten. Das Salz kristallisiert aus Eisessig-Äther in feinen Prismen und Blättchen vom Schmp. 145°.

(₁₃H₁₇ON·HCl (239.7) Ber. C 65.12 H 7.57 N 5.80 Gef. C 65.06 H 7.62 N 5.93

Der aus dem Hydrochlorid dargestellte freie Iminoäther bildet ein gelbliches Öl vom Sdp.₂₀ 165–168°, das nach 3stdg. Kochen mit Wasser zu 90% unverändert zurückgewonnen wird. Er liefert mit Chlorwasserstoff in Äther das Hydrochlorid, bildet jedoch kein Pikrat.

Thermische Zersetzung: Man erhitzt 5.5 g Iminoäther-hydrochlorid auf 170°, wobei Chlorwasserstoff und 1.7 g Cyclohexen entweichen. Der Rückstand wird aus Wasser oder Alkohol zu 2.9 g Benzamid vom Schmp. und Misch-Schmp. 127° umkristallisiert.

Benzoessäure-cyclohexylester wird in 75-proz. Ausb. neben 10% Benzamid (Schmp. 127°) durch Hydrolyse des Iminoäther-hydrochlorids mit Wasser als Flüssigkeit vom Sdp.₁₅ 132–133° erhalten (Lit.¹³⁾: Sdp.₆₁ 192–193°).

p-Tolylimino-cyclohexyläther: Das aus 4.5 g *p*-Tolunitril, 5 g Cyclohexanol und Chlorwasserstoff in 45-proz. Ausbeute dargestellte *p*-Tolylimino-cyclohexyläther-hydrochlorid kristallisiert aus Eisessig-Äther in Nadeln vom Schmp. 143°.

C₁₄H₁₉ON·HCl (253.8) Ber. C 66.26 H 7.94 N 5.52 Gef. C 66.23 H 7.93 N 5.70

Thermische Zersetzung: 2.5 g Iminoäther-hydrochlorid liefern beim Erhitzen auf 150° 1.3 g *p*-Toluylsäureamid vom Schmp. 158–159°. Die gleiche Verbindung wird als Hauptprodukt bei der Hydrolyse des Iminoäther-hydrochlorids mit Wasser an Stelle des erwarteten *p*-Toluylsäure-cyclohexylesters erhalten.

α -Oxy-propionimino-cyclohexyläther: α -Oxy-propionimino-cyclohexyläther-hydrochlorid wird aus 4 g α -Oxy-propionitril (Acetaldehyd-cyanhydrin), 6 g Cyclohexanol und Chlorwasserstoff unter Kühlung als zähflüssige Masse erhalten, die nicht zur Kristallisation zu bringen ist. Der aus dem Rohprodukt durch Hydrolyse mit Wasser gewonnene Milchsäure-cyclohexylester, Sdp.₁₂ 114–119° (Lit.⁶⁾: Sdp.₇ 110°, wird zur Charakterisierung durch 3stdg. Erhitzen mit der berechneten Menge Phenylisocyanat und 2 Tropfen Pyridin auf 100° in das Phenylurethan übergeführt, das durch Anreiben mit Essigester zur Kristallisation gebracht und aus 70-proz. Alkohol zu Nadeln vom Schmp. 81° umgelöst wird.

C₁₆H₂₁O₄N (291.3) Ber. N 4.81 Gef. N 5.06

α -Oxy-butyrimino-cyclohexyläther: α -Oxy-butyrimino-cyclohexyläther-hydrochlorid wird in 65-proz. Ausb. durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von 8.5 g α -Oxy-butyronitril (Propionaldehyd-cyanhydrin) und 10 g Cyclohexanol bei 0° gewonnen. Das in Äther gegossene Reaktionsprodukt kristallisiert nach 2tägigem Aufbewahren bei 0° in Büscheln von Prismen, die man aus wenig Eisessig-Äther zu hygroskop. Prismen vom Schmp. 101° umlöst.

C₁₀H₁₉O₂N·HCl (221.7) Ber. C 54.16 H 9.09 Gef. C 54.04 H 9.04

¹¹⁾ C. E. Colby u. F. D. Dodge, Amer. chem. J. **13**, 1 [1891].

¹²⁾ J.-B. Senderens u. J. Aboulenc, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **155**, 1254 [1912].

¹³⁾ L. Brunel, Bull. Soc. chim. France [3] **33**, 268 [1905].

Thermische Zersetzung: Der nach dem Erhitzen des Iminoäther-hydrochlorids auf 140° verbleibende Rückstand wird aus Aceton zu Plättchen vom Schmp. 108° umkristallisiert, in denen offenbar das α -Oxy-butynamid vorliegt. Der gleiche Stoff wird aus α -Oxy-buttersäure-cyclohexylester und 25-proz. Ammoniak durch 14 tägiges Aufbewahren bei Raumtemperatur erhalten.

$C_8H_{15}O_2N$ (103.1) Ber. C 46.58 H 8.79 N 13.58 Gef. C 46.50 H 8.66 N 13.81

α -Oxy-buttersäure-cyclohexylester, dargestellt durch Hydrolyse des Iminoäther-hydrochlorids in 75-proz. Ausbeute, bildet eine Flüssigkeit vom Sdp.₂₅ 125–126°. Das wie oben bereitete Phenylurethan des Oxy Säureesters kristallisiert aus 70-proz. Alkohol in länglichen Plättchen vom Schmp. 86°.

$C_{17}H_{23}O_4N$ (305.4) Ber. C 66.86 H 7.59 Gef. C 67.05 H 7.66

α -Oxy-isobutyrimino-cyclohexyläther: Das aus 8.5 g Aceton-cyanhydrin und 10 g Cyclohexanol durch Sättigen mit Chlorwasserstoff bei 0° dargestellte α -Oxy-isobutyrimino-cyclohexyläther-hydrochlorid kristallisiert beim Übergießen mit Äther in verfilzten Nadeln, die nach dem Umlösen aus Eisessig-Äther bei 115–116° schmelzen; Ausb. 90% d.Theorie.

$C_{10}H_{19}O_2N \cdot HCl$ (221.7) Ber. C 54.16 H 9.09 Cl 15.99 Gef. C 53.63 H 9.24 Cl 15.88

Der freie Iminoäther bildet aus Chloroform Rhomboeder vom Schmp. 76°.

$C_{10}H_{19}O_2N$ (185.3) Ber. N 7.56 Gef. N 7.94

Der Iminoäther wird nach 1stdg. Kochen mit Wasser unverändert zurückgewonnen.

Thermische Zersetzung: Man erhitzt 20 g α -Oxy-isobutyrimino-cyclohexyläther-hydrochlorid auf 130°, wobei Chlorwasserstoff entweicht und 6.5 g Cyclohexen abdestillieren, und kocht den Rückstand mit Aceton aus, das etwa 1 g Ammoniumchlorid ungelöst läßt. Aus der Aceton-Lösung scheiden sich beim Eindampfen 8.9 g längliche Platten ab, die aus heißem Wasser zu derben flachen Tafeln und Prismen vom Schmp. 166–167° umkristallisiert werden. Misch-Schmp. mit Diaceton-cyanhydrin¹⁴) ebenso.

$C_7H_{13}O_2N$ (143.2) Ber. C 58.72 H 9.15 N 9.78 Gef. C 58.69 H 9.16 N 10.04

α -Oxy-isobuttersäure-cyclohexylester: Der in der üblichen Weise aus dem Iminoäther-hydrochlorid durch Hydrolyse in 70-proz. Ausb. erhältliche α -Oxy-isobuttersäure-cyclohexylester stellt eine farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₅ 105–106° dar (Lit.¹⁴): Sdp.₄ 84°. Das Phenylurethan des Oxy Säureesters bildet aus Essigester Prismen vom Schmp. 93–94°, aus 70-proz. Alkohol Nadeln vom Schmp. 97–98°.

$C_{17}H_{23}O_4N$ (305.4) Ber. C 66.86 H 7.59 Gef. C 66.98 H 7.68

α -Oxy-phenylacetimino-cyclohexyläther: Das aus 26 g rohem Benzaldehyd-cyanhydrin und 20 g Cyclohexanol durch Sättigen mit Chlorwasserstoff in 50-proz. Ausbeute erhaltene α -Oxy-phenylacetimino-cyclohexyläther-hydrochlorid kristallisiert aus Eisessig-Äther in rautenförmigen und 6seitigen Tafeln vom Schmp. 135–136°.

$C_{14}H_{19}O_2N \cdot HCl$ (269.8) Ber. C 62.33 H 7.47 Gef. C 62.34 H 7.54

Der freie Iminoäther bildet aus Chloroform verfilzte Nadeln vom Schmp. 125°.

Thermische Zersetzung: Beim Erhitzen von 6 g Iminoäther-hydrochlorid auf 150° hinterbleiben nach dem Entweichen von Chlorwasserstoff und Cyclohexen 2.5 g Mandelsäureamid; aus Alkohol Blättchen vom Schmp. 133°.

Mandelsäure-cyclohexylester wird aus 13.5 g Iminoäther-hydrochlorid durch kurzes Kochen mit Wasser in 65-proz. Ausbeute als schwach gelblich gefärbtes Öl vom Sdp.₁₅ 183° erhalten (Lit.¹⁵) Sdp.₁₄ 178°), das nach eintägigem Stehenlassen erstarrt und sich aus Petroläther zu feinen langen Prismen vom Schmp. 61° umkristallisieren läßt. Das aus dem Oxy Säureester mit Phenylisocyanat gewonnene Phenylurethan bildet aus 50-proz. Alkohol lange Prismen vom Schmp. 100–101°.

$C_{21}H_{23}O_4N$ (353.4) Ber. N 3.91 Gef. N 4.22

¹⁴) C. R. Caryl u. Mitarbb. (American Cyanamid Co.), Amer. Pat. 2348710 (C. A. 1945, 1573).

¹⁵) N. V. Koninklijke Pharmaceut. Fabrieken, Holl. Pat. 68704 (C. A. 1952, 8676).

α -Nitro-isobutyrimino-cyclohexyläther: Das aus 1 g α -Nitro-isobutyronitril¹⁶⁾ und 5 g Cyclohexanol durch Einleiten von Chlorwasserstoff erhaltene und mit Äther abgeschiedene α -Nitro-isobutyrimino-cyclohexyläther-hydrochlorid kristallisiert aus 10% Eisessig enthaltendem Benzol in feinen Prismen vom Schmp. 115°.

$C_{10}H_{18}O_3N_2 \cdot HCl$ (250.7) Ber. C 47.90 H 7.64 Gef. C 47.51 H 7.62

Hippurimino-cyclohexyläther: Aus der durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von 14 g Hippursäurenitril und 10 g Cyclohexanol in Benzol erhaltenen Lösung scheiden sich nach mehreren Stdn. Kristalle des Hippurimino-cyclohexyläther-hydrochlorids ab, die wegen ihrer Hygroskopizität nicht isoliert, sondern sogleich durch kurzes Kochen mit 150 ccm Wasser hydrolysiert werden. Man erhält nach dem Aussalzen und Ausschütteln mit Äther 8 g Hippursäure-cyclohexylester, die aus Alkohol zu langen Prismen vom Schmp. 105° umkristallisiert werden.

$C_{13}H_{18}O_3N$ (261.3) Ber. C 68.94 H 7.33 N 5.36 Gef. C 69.01 H 7.39 N 5.63

Als ätherunlösliches Nebenprodukt werden bei der Hydrolyse 4 g Hippursäureamid vom Schmp. und Misch-Schmp. 185° erhalten.

[*p*-Toluolsulfonylamino]-acetimino-cyclohexyläther: [*p*-Toluolsulfonylamino]-acetimino-cyclohexyläther-hydrochlorid wird aus 3.5 g *p*-Toluolsulfonylamino-acetonitril¹⁷⁾ und 5 g Cyclohexanol in 100 ccm Benzol-Äther-Gemisch (1:1) durch Einleiten von Chlorwasserstoff bei 0° dargestellt. Nach 12 Stdn. dampft man i. Vak. ein, löst den Rückstand in warmem Eisessig und scheidet das Hydrochlorid durch Zusatz von Äther in feinen Nadeln vom Schmp. 128° in 75-proz. Ausb. ab.

$C_{15}H_{22}O_3N_2S \cdot HCl$ (346.9) Ber. C 51.94 H 6.68 Gef. C 51.98 H 6.86

Thermische Zersetzung: 1.4 g Hydrochlorid hinterlassen nach dem Erhitzen auf 140°, wobei Chlorwasserstoff und Cyclohexen entweichen, einen Rückstand, der aus Wasser zu derben Polyedern und Prismen des *p*-Toluolsulfonylamino-acetamid^s vom Schmp. 179–180° umkristallisiert wird (Lit.¹⁷⁾ 165–166°).

$C_9H_{12}O_3N_2S$ (228.3) Ber. N 12.27 S 14.04 Gef. N 12.19 S 14.20

227. Franz Runge, Richard Hueter und Horst-Dieter Wulf*): Darstellung von Polycarbonsäuren, II. Mittel.**): Die Aufspaltung des α -substituierten Tetrahydrofuran-Ringes in der Alkalischemelze

[Aus dem Institut für technische Chemie der Universität Halle und dem Forschungslaboratorium des VEB Deutsches Hydrierwerk Rodleben]

(Eingegangen am 19. Juli 1954)

α -Tetrahydrofuryl-alkohole werden in der Alkalischemelze zu ω, ω' -Dicarbonsäuren aufgespalten. Der Reaktionsmechanismus wird aufgeklärt.

Bei unserem Bemühen aliphatische ω, ω' -Dicarbonsäuren herzustellen, wurde u. a. auch Furfurol als Ausgangsprodukt gewählt, das sich durch Kondensation mit Aldehyden und anschließende Hydrierung leicht in Tetrahydrofuryl-alkohole mit kürzeren oder längeren Seitenketten und endständiger Oxygruppe überführen läßt. Diese Verbindungen werden in schmelzenden Alkalien zu ω, ω' -Dicarbonsäuren aufgespalten. Da die Schmelzen eine Reihe

¹⁶⁾ W. Steinkopf u. A. Supan, Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 2895 [1911].

¹⁷⁾ Wallin, zit. in Beilsteins Handb. d. org. Chemie, Bd. XI, S. 107.

*) Dissertat. Halle, 1954.

**) I. Mittel.: F. Runge u. K. Goldann, Chem. Ber. 86, 377 [1953].