

3,613 mg Subst. gaben 9,414 mg CO₂ und 2,771 mg H₂O

C ₁₄ H ₂₀ O ₃	Ber. C 71,14	H 8,53%
	Gef. „ 71,06	„ 8,58%

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Die Säure wurde unter Kühlung in Sodalösung mit Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rotfärbung geschüttelt. Dann wurde mit Bisulfit versetzt, die klare Lösung in Wasser gegossen und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieb eine gelbe Masse zurück, welche aus Alkohol umkrystallisiert lange gelbe Nadeln vom Smp. 198^o gaben und sich leicht als reines Campherchinon identifizieren liessen.

Katalytische Hydrierung der Camphoryliden-essigsäure.

Die ganz reine, über Zinkstaub destillierte Säure wurde in wässriger Lösung als Natriumsalz oder in alkoholischer Lösung mit Nickelkatalysator, ferner mit Palladium unter 90 Atmosphären Druck und bei 65^o zu hydrieren versucht, aber immer ohne Erfolg. Unter solchen Bedingungen wird die *Claisen'sche* Säure mit grosser Leichtigkeit vollständig zur gesättigten Säure reduziert.

Es sei zum Schlusse noch erwähnt, dass bei der Einwirkung von 2 Mol Bromessigester auf Campherchinon ausschliesslich der oben beschriebene Oxy-ester entsteht.

Basel, Anstalt für organische Chemie.

173. Die katalytische Hydrierung des Oxymethylen-cyclo-hexanons

von H. Rupe und Otto Klemm.

(18. X. 38.)

Seit vor längerer Zeit die katalytische Hydrierung des Oxymethylen-camphers mit Nickel zum primären Keto-alkohol, zum Camphoryl-carbinol, gelungen war, sind verschiedene andere Oxymethylenketone auf diese Weise in unserm Laboratorium hydriert worden. Diese Hydrierungen verliefen nicht jedesmal in dem Sinne, dass nur der primäre Alkohol entstand, wie z. B. mit Oxymethylenhydrindon¹⁾ oder mit Oxymethylen-menthon²⁾, sondern es kann auch ein Glykol entstehen unter Reduktion der Ketogruppe, wie mit Oxymethylen-acetophenon³⁾ oder mit Oxymethylen-tetrahydro-carvon⁴⁾. Deshalb interessierte es uns, wie die bisher noch nicht ausge-

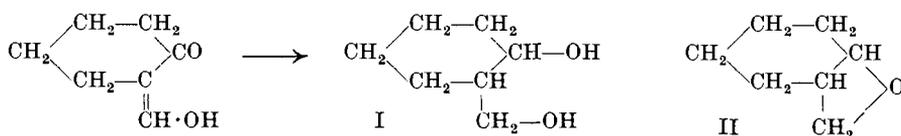
¹⁾ Rupe und Wieland, *Helv.* **9**, 1001 (1926).

²⁾ Rupe und Gubler, *Helv.* **9**, 582 (1926).

³⁾ Rupe und Müller, *Helv.* **5**, 841 (1922).

⁴⁾ Rupe und Schäfer, *Helv.* **11**, 470 (1928).

führte katalytische Hydrierung des Oxymethylen-cyclo-hexanons vor sich gehen würde. Es zeigte sich, dass ein Glykol, ein primär-sekundärer Alkohol gebildet wurde: Oxymethyl-cyclo-hexanol (Formel I) in einer Ausbeute von 83 % der Theorie. Nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff verlangsamt sich die Wasserstoffaufnahme; sie verläuft offenbar in zwei Stufen, doch konnte, wenn die Hydrierung hier unterbrochen wurde, kein einheitliches Reduktionsprodukt erhalten werden. Natriumamalgam in saurer Lösung ergab ebenfalls das Glykol. Aus dem zweiwertigen Alkohol liess sich, allerdings in unbefriedigender Ausbeute, durch Erwärmen mit Schwefelsäure ein Oxyd, Formel II, darstellen.



Experimenteller Teil.

Oxymethylen-cyclo-hexanon¹⁾.

In einem mit Rückflusskühler und Rührwerk versehenen Dreihalskolben mischt man 60 g Cyclo-hexanon und 75 g Isoamyl-formiat mit 250 cm³ Äther und fügt unter Eiskühlung und kräftigem Rühren portionenweise 15 g feingekörntes Natrium dazu im Verlauf von 2 Stunden. Die dunkelrote Lösung wird allmählich dickflüssig, man gibt nochmals 100 cm³ Äther dazu und lässt über Nacht stehen. Man versetzt mit Eiswasser, extrahiert die wässrige Schicht einige Male mit Äther, fällt die Oxymethylenverbindung mit Essigsäure aus und extrahiert unter Zusatz von Kochsalz wieder mit Äther. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Magnesiumsulfat destilliert die Oxymethylenverbindung unter 14 mm bei 85—87°; Ausbeute 83% der Theorie.

Oxymethyl-cyclo-hexanol.

46 g Oxymethylen-cyclo-hexanon, gelöst in 250 cm³ Wasser und 230 cm³ Äthylalkohol, werden mit 80 g Nickelkatalysator bei Atmosphärendruck hydriert. Im Verlauf von 27 Stunden werden 17,03 Liter Wasserstoff aufgenommen, das sind 94% der für 2 Mol Wasserstoff berechneten Menge von 18,31 Liter. Die Hydrierungskurve zeigt nach der Aufnahme von 1 Mol H₂ einen kleinen Knick, verläuft aber dann in gleicher Weise weiter. Vom Katalysator wird abfiltriert und dieser mehrmals mit kochendem Alkohol ausgewaschen. Der Alkohol wird mit einer Widmer-Kolonnen abdestilliert, wobei sich ein Teil des Glykols in Wasser abscheidet; es muss wegen seiner verhältnismässig grossen Schwerlöslichkeit in Äther im Extraktionsapparat ausgeäthert werden. Der reine Körper destilliert als zähflüssiges, schwach gelb gefärbtes Öl unter 9 mm Hg von 135—137°; er konnte auch nach längerem Stehen bei starker Ab-

¹⁾ Borsche, A. 377, 84 (1910).

kühlung nie fest erhalten werden. Ausbeute 44,6 g = 88% der Theorie.

3,399 mg Subst. gaben 8,015 mg CO₂ und 3,025 mg H₂O

C₇H₁₄O₂ Ber. C 64,56 H 10,84%

Gef. „ 64,31 „ 10,99%

Diacetat des Glykols.

5 g Glykol werden mit 10 g Essigsäure-anhydrid und 1 g Kaliumacetat 12 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gegossen, ausgeäthert, mit Bicarbonat gewaschen und getrocknet. Man erhält 5 g eines dünnflüssigen, schwach gelbgefärbten Öles von angenehmem aromatischem Geruch, das ohne nennenswerten Vorlauf unter 13 mm bei 133° destilliert.

4,634 mg Subst. gaben 10,455 mg CO₂ und 3,56 mg H₂O

C₁₁H₁₈O₄ Ber. C 61,63 H 8,47%

Gef. „ 61,54 „ 8,59%

Di-p-nitrobenzoat des Glykols.

5 g Glykol wurden gelöst in 30 g trockenem Pyridin und 15 g p-Nitrobenzoylchlorid zugesetzt. Bei der üblichen Aufarbeitung fällt das neue Derivat in fester Form aus. Nach dem Abpressen auf Ton wird es aus Eisessig umkrystallisiert und bildet weisse Prismen vom Smp. 134°.

3,863 mg Subst. gaben 8,36 mg CO₂ und 1,665 mg H₂O

5,714 mg Subst. gaben 0,339 cm³ N₂ (17,5°, 727 mm)

C₂₁H₂₀O₈N₂ Ber. C 58,58 H 4,70 N 6,54%

Gef. „ 59,02 „ 4,82 „ 6,65%

Eine weitere Hydrierung wurde unter Verwendung eines Silicagel-Katalysators ausgeführt. Sie verlief quantitativ, genau so wie die mit Nickel, nur viel langsamer, die nötige Menge Wasserstoff war erst nach 70 Stunden aufgenommen worden. Es wurde weiterhin versucht, die Hydrierung abzubrechen, als gerade 1 Mol Wasserstoff aufgenommen war. Bei der Aufarbeitung, wobei das nicht hydrierte Oxymethylenketon mit Natronlauge ausgeschüttelt wurde, erhielt man 22 g eines Hydrierungsproduktes, welches bei der fraktionierten Destillation unter 14 mm drei Fraktionen lieferte.

Fraktion 1) von 54—60°, 5 g (Oxyd)

Fraktion 2) von 100—104°, 2,8 g

Fraktion 3) von 138—141°, 12 g (Glykol)

Fraktion 1) lieferte mit Ferrocyanwasserstoffsäure das Oxoniumsalz des Oxydes, woraus nach dem Waschen mit Benzol und Zersetzung mit Sodalösung 2,3 g des reinen, nachher zu beschreibenden Oxydes vom Sdp. 57° unter 14 mm erhalten wurden.

In Fraktion 2) vermuteten wir den gesuchten Keto-alkohol. In der Tat zeigte sie in alkoholischer Lösung mit Eisen(III)-chlorid eine starke Rotfärbung und lieferte mit Calciumchlorid eine feste Verbindung, aber nach der Zersetzung mit Wasser wurde daraus ein Produkt erhalten, das sehr unscharf von 63—102° destillierte, von stark ungesättigtem Charakter. Man musste also annehmen, dass hier wenigstens teilweise eine Methylenverbindung beigemischt war.

Es wurden noch weitere Hydrierungen ausgeführt, so z. B. mit Natriumamalgam und Kupferchromit. Die erste wurde in essigsaurer Lösung durchgeführt, das Endprodukt aber war neben erheblichen Mengen von Harz das Glykol, das nur in geringer Ausbeute erhalten wurde. Die Reduktion mit Kupferchromit¹⁾ blieb selbst bei einem Überdruck von 150 Atmosphären ganz resultatlos.

Versuche zur Darstellung eines Bromhydrines.

Diese Versuche wurden zunächst unter verschiedenen Bedingungen mit Bromwasserstoff durchgeführt. Beim Stehenlassen mit Eisessig-Bromwasserstoff unter Eiskühlung wurde nach 12-stündigem Stehen eine Mischung von drei Fraktionen isoliert, unter 11 mm.

Fraktion 1) von 40—44°, 1,3 g (farblos, dünnflüssig, Geruch ähnlich wie Amylacetat).

Fraktion 2) von 99—106°, 3,2 g farb- und geruchlos (Dibromid).

Fraktion 3) von 122—126°, 7,5 g farb- und geruchlos (Bromhydrin).

Die dritte Fraktion ergab bei wiederholter Destillation unter 11 mm 3,5 g eines konstant bei 125° übergehenden Öles; sein Bromgehalt wurde zu 43,9% gefunden, er liegt zwischen den für ein Bromhydrin und ein Dibromid berechneten Zahlen. Die Versuche wurden dann fortgesetzt, indem mit Eisessig-Bromwasserstoff im Einschmelzrohr 4 Stunden auf 100° erhitzt wurde, aber auch auf diese Weise konnte ein einheitlich siedendes Produkt von bestimmtem Bromgehalt nicht gewonnen werden, dafür aber trat erhebliche Verharzung ein. Auch Behandlung mit Phosphortribromid führte zu keinem erfreulichen Resultate, und das gleiche gilt für die Versuche, durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas, Thionylchlorid oder Phosphortrichlorid ein einheitliches Chlorderivat zu erhalten.

Oxyd.

In 25 g Glykol, mit Alkohol auf 100 cm³ verdünnt, liessen wir langsam unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserdampf Schwefelsäure von 20 % eintropfen. Das Destillat wurde mit Äther extrahiert, erhalten wurden 21,5 g eines angenehm riechenden Öles von stark ungesättigtem Charakter. Mit Ferrocyanwasserstoffsäure bildete sich damit sofort ein weisser flockiger Niederschlag, der abfiltriert und mit Benzol gründlich ausgewaschen werden konnte; Ausbeute 12,5 g. Im benzolischen Filtrat fanden sich 7,5 g eines Öles, das zwischen 91 und 150° überdestillierte, daneben aber war viel Harz entstanden. Das Oxoniumsalz mit Ferrocyanwasserstoffsäure wurde durch Erwärmen mit Sodalösung zersetzt, das abgeschiedene Öl ausgeäthert und unter 11 mm destilliert: dünnflüssiges, farbloses, angenehm riechendes Öl vom Sdp. 54°, Ausbeute 1,3 g.

3,876 mg Subst. gaben 10,62 mg CO₂ und 3,82 mg H₂O

C ₇ H ₁₂ O	Ber. C 74,94	H 10,79%
	Gef. „ 74,71	„ 11,03%

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

¹⁾ Am. Soc. 1931, 1091.