

Über Cycloketonalkohole;

von Arthur Kötz.

Über α -Oxyketone der Cyclohexanon- und Cycloheptanonreihe;

von Arthur Kötz, K. Blendermann, R. Rosenbusch und E. Siringhaus.

(Eingelaufen am 6. Juni 1913.)

Bouveault und Chereau¹⁾ führten das Chlor-2-cyclohexanon-1 durch Erhitzen mit Pottaschelösung in das Oxy-2-cyclohexanon-1 über. Kötz und Steinhorst²⁾ stellten aus den drei isomeren Methylcyclohexanon- und den beiden p-Menthanonen, Tetrahydrocarvon und Menthon, über die Monochlorverbindungen verschiedene *Oxycyclohexanone* dar. Uns interessierte eine Eigenschaft der α -Halogenketone der *Cyclopentan-* bis *-heptanreihe* zum Vergleich heranzuziehen, nämlich die Möglichkeit ihrer hydrolytischen Abwandlung unter Bildung von α -Oxyketonen, die den aliphatischen Zuckerarten entsprechen. Weiterhin bildete die Gewinnung des *Dimethyl-1,4-oxy-2-cyclohexanons-3* für die Ermittlung der Konstitution des aus Dimethyl-1,4-cyclohexanon-3 und Chlor gewonnenen Monochlordimethyl-1,4-cyclohexanons-3 eine Rolle; schließlich interessierte uns die Gewinnung des *Oxy-2-p-menthons-3*. Die *C/Cl-Hydrolyse* wurde durch wäßrige Lösungen von Alkalicarbonat (bzw. Alkalibicarbonat) verschiedener Konzentrationen in der Kälte oder Wärme zu erreichen gesucht.

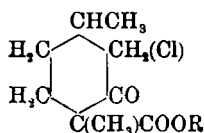
Das α -Oxypentanon — über dessen Bildung aus α -Chlorcyclopentanon durch Erhitzen mit Wasser mit oder ohne

¹⁾ Compt. rend. 142, 1086 (1906).

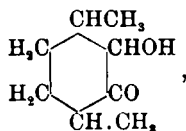
²⁾ Diese Annalen 379, 1 (1911).

Zusatz von BaCO_3 auf 100° Godchot und Taboury¹⁾ berichten — nach dem von uns angewandten Verfahren zu erhalten, hat sich als undurchführbar herausgestellt; es resultierten harzige Massen. Siringhaus stellte fest, daß die Hydrolyse beim Chlorhexanon sich leichter vollzieht als beim Chlorsuberon, sie kann nämlich bereits durch mehrstündiges Schütteln mit Pottaschelösung in der Kälte durchgeführt werden, während beim Chlorsuberon nach Rosenbusch zur Erzielung guter Ausbeuten, die aber immer noch hinter den beim Oxyhexanon beobachteten zurückbleiben, sechsständiges Erhitzen mit konz. Pottaschelösung nötig ist.

Oxy-2-dimethyl-1,4-cyclohexanon-3 wurde aus dem durch Chlorieren von Dimethyl-1,4-cyclohexanon-3 gewonnenen Chlor-2-dimethyl-1,4-cyclohexanon-3 mittelst konz. Pottaschelösung in der Hitze gewonnen. Daß ihm die zugeschriebene Konstitution zukommt, wurde dadurch bewiesen, daß der — aus Dimethyl-1,4-cyclohexanon-3-



carbonester-4 durch Einführung von Cl gebildete — Chlor-2-dimethyl-1,4-cyclohexanon-3-carbonester-4 bei der Hydrolyse unter gleichzeitiger CO_2 -Abspaltung ein mit dem obigen identisches Oxy-2-dimethyl-1,4-cyclohexanon-3,



gab. Aus dem Methyl-1-isopropyl-4-chlor-2-cyclohexanon-3-carbonester-4 (Chlor-2-p-menthonicarbonester) wurde das Oxy-2-p-menthon-3 (Menthonol) gewonnen.

Von dem Verhalten des α -Oxycyclohexanons und

¹⁾ Compt. rend. 156, 332—334 (1913).

α-Oxycycloheptanons seien hier zunächst die Ergebnisse der Reaktionsfähigkeit des *Hydroxyls* und des *Carbonyls* sowohl gegenüber den für jede von ihnen charakteristischen Stoffen, wie auch solchen Verbindungen gegenüber erwähnt, die auf *beide* Gruppen wirken können.

1. *Verhalten des Hydroxyls.* Die beiden *α*-Oxyketone haben insofern deutliche Unterschiede aufzuweisen, als das *Oxyhexanon* keine sauren Eigenschaften besitzt, während man das *Oxysuberon* bei der Behandlung des Chlorsuberons mit Pottasche als Kaliumsalz erhält, aus dem es erst durch Säuren in Freiheit gesetzt werden muß.

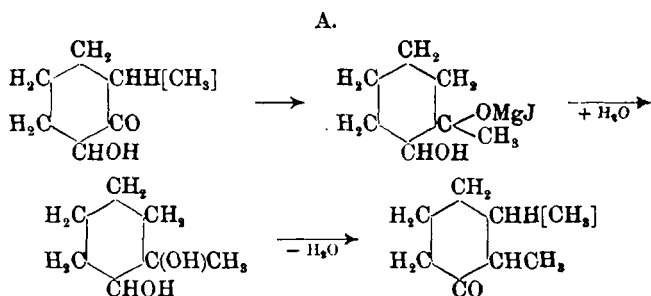
Das Hydroxyl läßt sich, wie die Bildung des Methoxyhexanons und -heptanons, des Äthoxyhexanons und Benzoyloxycyclohexanons zeigt, ätherifizieren und esterifizieren.

Das Äthoxyhexanon geht beim Erwärmen mit Methylalkohol in Methoxyhexanon über.

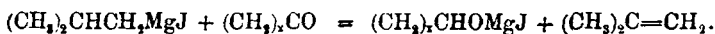
2. *Verhalten des Carbonyls.* Es wurde festgestellt, daß *α*-Oxycyclohexanon, wenn auch schwer, ein Semicarbazon und Oxim gibt, *α*-Oxycycloheptanon dagegen nicht. Wie Kahl¹⁾ bei den Zuckern zeigte, geben übrigens die Ketosen mit Säurehydraziden — im Gegensatz zu den Aldosen — keine Verbindungen. Die Reaktionsfähigkeit der Gruppe CO im Oxycyclohexanon gegenüber Semicarbazid und Hydroxylamin verschwand beim Ersatz des H der OH-Gruppe durch Alkylreste; *Methoxycyclohexanon* gibt weder Semicarbazon noch Oxim. Neigung zur Bildung der Gruppe $—HC(OCH_3)—C(=NOH)—$ scheint nicht zu bestehen, da es auch nicht gelang, das *Oxyhexanonoxim* nach der beim Oxyhexanon angewendeten Methode zu ätherifizieren.

Über das Verhalten des Carbonyls dem *Grignardreagens* gegenüber liegen folgende Beobachtungen vor. Oxycyclohexanon ist nur schwer mit $MgJCH_3$ in Reaktion zu bringen. Die Umsetzung verlief aber nicht gemäß den Gleichungen:

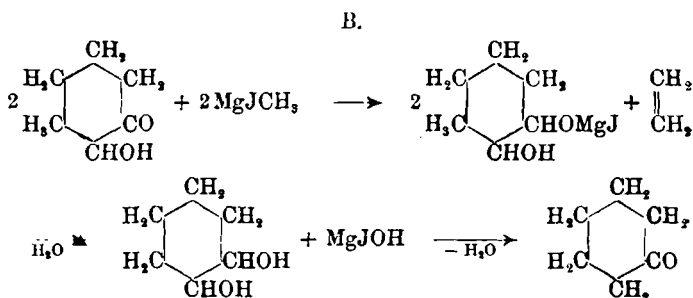
¹⁾ Zentralbl. 1904 II, 1493.



unter Bildung des *o*-Methylcyclohexanons, sondern führte zu dem *Cyclohexanon*. Dessen Entstehung erklärt sich durch die Beobachtung von Sabatier und Mailhe¹⁾, daß — oft als Neben-, manchmal als Hauptreaktion — die Rückbildung des dem Keton entsprechenden Alkohols unter gleichzeitiger Abspaltung eines Äthylenkohlenwasserstoffs stattfindet:



Für den vorliegenden Fall kommen die Gleichungen:



in Betracht.

Aus dem *Methyl-1-cyclohexanon-2-ol-3* wurde mittelst MgJCH_3 von Kötzt und Anger²⁾ gemäß der Gleichungenfolge A ein *Dimethyl-1,2-cyclohexanon-3* gewonnen, das die Eigenschaften des von Kötzt und Mähner³⁾ dargestellten Orthodimethylcyclohexanons zeigt.

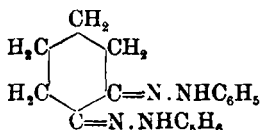
¹⁾ Zentralbl. 1905 II, 751.

²⁾ Diss. Göttingen 1911, 72.

³⁾ Diss. Göttingen 1913.

Während die Gruppe CO von *α*-Oxycyclohexanonem — wenn auch schwierig — mit dem Grignardreagens Umsetzungen zeigte, bleiben sie bei *α*-Oxalkylcyclohexanonem, wie z. B. dem Methoxyhexanon, aus.

3. *Gleichzeitige Reaktionen der Gruppen —CO— und —CH(OH)— bzw. —CO— und —CH(OAlkyl)—.* Das *α*-Oxycyclohexanon gab nach Kötzt und Takens¹⁾ mit Phenylhydrazin, wie die Ketosen, ein *Osazon*:



Es wäre zu erwarten gewesen, daß das *Methoxyhexanon* mit Phenylhydrazin ein *Phenylhydrazon* geben würde; überraschenderweise bildete sich aber aus *Methoxy* wie aus *Äthoxyhexanon* dasselbe *Osazon* wie aus dem *Oxyhexanon*.

Unter dem Gesichtspunkte, daß —CO— und —CHOH— bzw. —CO— und —CH(OAlkyl)— bei der Reaktion gleichzeitig angegriffen werden, müssen vor allem die *Oxydationen* des *Oxyhexanons* und seiner Äther mit *Permanganat* behandelt werden.

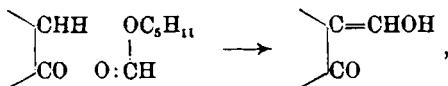
Als allgemeiner Unterschied war zu bemerken, daß die *Oxydation* beim *Oxyhexanon* sehr viel glatter und leichter verlief als bei *Methoxyhexanon*, daß also die Gruppe —OCH₃ auf die *Oxydation* hemmend wirkte, eine Erscheinung, die wiederum mit dem Einfluß der Gruppe —OCH₃ auf die Reaktionen des Carbonyls im Einklang steht. Wie dort die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe durch *Methoxyl* stärker eingeschränkt wurde als durch *Hydroxyl*, so traten auch hier, wo die CO-Gruppe mit diesen Gruppen zusammen in Reaktion tritt, diese Erscheinungen auf.

Bei der *Oxydation* des *Oxyhexanons* entsteht *Adipinsäure*, ebenso aus *Methoxyhexanon*.

¹⁾ Diss. Göttingen 1910, 29.

4. Verhalten der dem —CO— benachbarten Gruppe CH_2 im α -Oxyhexanon und α -Methoxyhexanon. Wie Wallach und Mallison¹⁾ und Wallach und v. Martius¹⁾ gezeigt haben, lassen sich cyclische Ketone der hydroaromatischen Reihe mit 1 oder 2 Mol. Aldehyd kondensieren, wobei der Aldehyd mit dem zum Ketoncarbonyl benachbarten Methylen in Reaktion tritt. Der Zimtaldehyd eignete sich hierzu besonders. Eine Ausnahme von dieser Kondensationsfähigkeit machten jedoch die Ketone, die in der Orthostellung ein Methyl als Substituenten tragen, die also die Gruppe $\text{—CH}_2\text{—CO—CH(CH}_3\text{)—}$ enthalten. Da nun das α -Oxyhexanon und α -Methoxyhexanon ebenfalls orthosubstituierte Ketone sind, war die Frage, ob die —OH und —OCH_3 -Gruppe ebenfalls auf die Kondensation hindernd wirken, naheliegend. Es wurde das Verhalten der Ketone gegen Benzaldehyd und Zimtaldehyd untersucht. Die Versuche wurden in alkoholischer Lösung ausgeführt und als Kondensationsmittel diente Natronlauge. Das Ergebnis war, daß selbst nach längerem Stehen eine Kondensation nicht eintrat. Es läßt sich die Regel ableiten, daß bei Kondensation von hydroaromatischen Ketonen mit Aldehyden Methyl, Hydroxyl und Methoxyl als Substituenten in der Orthostellung zum Carbonyl des Ketons die dieser Gruppe benachbarte CH_2 -Gruppe in demselben Sinne beeinflussen.

Das Methoxyhexanon wurde auf sein Kondensationsvermögen mit *Estern* der Ameisen- und der Oxalsäure einer näheren Untersuchung unterzogen. Wie die cyclischen Ketone nach Arbeiten von Claisen²⁾, Wallach³⁾ und Steindorff mit Amylformiat Oxymethylenverbindungen geben:

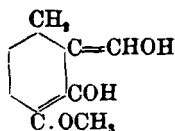


¹⁾ Wallach, Terpene und Campher, S. 103 (1908).

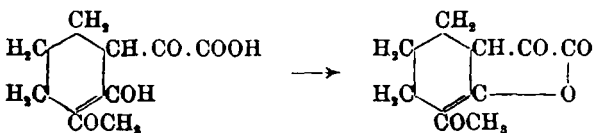
²⁾ Diese Annalen 281, 306 (1894).

³⁾ Terpene und Campher, S. 107.

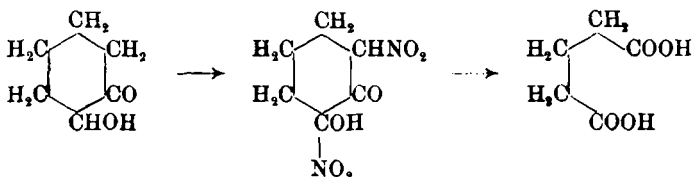
reagierte auch das Methoxyhexanon unter Bildung seines Oxymethylderivates,



Die Kondensation von Oxalester mit *alicyclischen* Ketonen, die Kötz und seine Mitarbeiter studiert haben, gelang auch im vorliegenden Falle, und zwar bildete sich aus der Oxalsäure ein Lacton¹⁾ der Konstitution:



5. *Reaktionen, bei denen die Gruppe —CH₂—CO—CH(OH)— bzw. —CH₂—CO—CH(OAlkyl)— in Mitleidenchaft gezogen wird.* Ein derartiger Fall liegt bei der *Oxydation* des *α*-Oxycyclohexanons und seines Äthers durch *Salpetersäure* vor. Hierbei wurde unter Sprengung des Ringes ein Kohlenstoffatom aus diesem eliminiert, so daß *Glutarsäure* entstand. Legt man diesem Vorgang die Erklärung, die *Nametkin*²⁾ vor einiger Zeit für die *Oxydation* von *Grenzkohlenwasserstoffen* durch *Salpetersäure* gegeben hat, zugrunde, so hat man sich den Übergang von *Oxyhexanon* in *Glutarsäure* folgendermaßen vorzustellen:



Der Übergang des Äthers in *Glutarsäure* verläuft ganz entsprechend. Hierbei wurden die Eintrittsstellen für die Nitrogruppen scheinbar in der Weise durch Konzen-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 88, 270 (1913).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges 42, 1372 (1909).

tration der Salpetersäure festgelegt, daß sie mit zunehmender Konzentration sich von dem sauerstofftragenden Kohlenstoffatom entfernen. Denn während im vorliegenden Falle die Oxydation mit HNO_3 vom spez. Gew. 1,22 Glutarsäure lieferte, erhielten Bouveault und Chereau¹⁾ bei der Oxydation des Oxyhexanons mit konz. HNO_3 ein Gemisch von Oxal- und Bernsteinsäure.

Experimenteller Teil.

Versuche zur Darstellung des Cyclopentanon-1-ols-2 aus Halogen-2-cyclopentanon-1.

1. 5 g Chlorpentanon wurden mit 15 g Pottasche in 15 g Wasser 4 Stunden gekocht. Ausäthern führte nur zu harzigen Produkten.

2. 4 g Chlorpentanon wurden 2 Stunden mit einer Lösung von 12 g Natriumbicarbonat in 120 ccm Wasser am Rückflußkühler unter beständigem Durchleiten von Kohlensäure gekocht. Weitere Behandlung wie oben mit gleichem Ergebnis.

3. 3,5 g Chlorpentanon und 6 g Silberacetat reagierten weder beim Erwärmen unter Äther, noch trocken auf dem Wasserbade. Als mit freier Flamme schwach angeheizt wurde, trat Verharzung ein.

Über weitere Versuche enthält die Dissertation Rosenbuschs, Göttingen 1911, S. 73 und 74, nähere Angaben.

α -Oxyhexanon aus Chlorhexanon.

50 g frisch destilliertes Chlorhexanon — das kein Hexanon mehr enthalten darf — wurden mit einer Lösung von 150 g Pottasche in 250 ccm Wasser geschüttelt. Nach 5—6 Stunden wurde das in Form kleiner Kügelchen gebildete Oxyhexanon auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 98°. Ausbeute 21 g, gleich 50 Proz.

¹⁾ Compt. rend. 142, 1086 (1906).

0,1852 g gaben 0,4279 CO₂ und 0,1447 H₂O.

	Ber. für C ₈ H ₁₀ O ₂	Gef.
C	63,2	63,0
H	8,8	8,7

Die *Benzoylverbindung* schied sich nach 24 Stunden aus, als zu 2 g Oxyhexanon in 10 g Pyridin und einigen Tropfen Eisessig die berechnete Menge Benzoylchlorid gegeben wurde. Die durch Waschen mit 30proz. Essigsäure von Pyridin gereinigten Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin den Schmelzpt. 122—123°.

0,0877 g gaben 0,2293 CO₂ und 0,0503 H₂O.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₄ O ₃	Gef.
C	71,5	71,3
H	6,4	6,4

Das *Semicarbazon* des Oxyhexanons schied sich erst nach sehr langem Stehen und wiederholtem tropfenweisen Zusetzen von Wasser aus. Schmelzpt. 238°, aus Methylalkohol umkrystallisiert.

0,1246 g gaben 0,2233 CO₂ und 0,0824 H₂O.

	Ber. für C ₇ H ₁₃ O ₂ N ₃	Gef.
C	49,1	48,9
H	7,6	7,4

Der *Methyläther* des Oxyhexanons bildete sich, als 10 g zu einer Lösung von 1,4 g Chlorwasserstoff in 20 g über Natrium destilliertem Methylalkohol gegeben und durch schwaches Erwärmen gelöst wurden, in einer Ausbeute von 54 Proz. Schmelzpt. 162°, aus Methylalkohol umkrystallisiert.

0,1748 g gaben 0,4190 CO₂ und 0,1446 H₂O.

	Ber. für C ₇ H ₁₁ O ₂	Gef.
C	65,6	65,6
H	9,4	9,3

Der in entsprechender Weise gewonnene *Äthyläther* des Oxyhexanons krystallisiert in Blättchen vom Schmelzpt. 137°.

0,1630 g gaben 0,4035 CO₂ und 0,1422 H₂O.

	Ber. für C ₆ H ₁₄ O ₂	Gef.
C	67,6	67,5
H	9,8	9,8

Der *Methyläther* wurde auch erhalten, als 5 g Oxyhexanon in Natronlauge gelöst und *allmählich* unter Schütteln mit 5 g Jodmethyl versetzt wurden. Nach 14 Tagen wurden die Krystalle auf Ton getrocknet und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 162°.

0,1395 g gaben 0,3361 CO₂ und 0,1174 H₂O.

	Ber. für C ₇ H ₁₂ O ₂	Gef.
C	65,6	65,7
H	9,4	9,4

Die Versuche, das Oxyhexanon und das Methoxyhexanon mit *Benzaldehyd* und *Zimtaldehyd* in äthylalkoholischen Lösungen durch einige Tropfen Natronlauge zu kondensieren, führten nur zu den Natriumsalzen der Benzoesäure und Zimtsäure.

Das *Oxim* des Oxyhexanons bildete sich aus 8 g und der methylalkoholischen Lösung vom dreifachen der berechneten Menge Hydroxylamins nach 14 tägigem Stehen in einer Ausbeute von 8 g, gleich 89 Proz. Schmelzpunkt 102—103°, aus Methylalkohol umkrystallisiert.

0,1643 g gaben 0,3370 CO₂ und 0,1265 H₂O.

0,2729 g „ 25,9 ccm Stickgas bei 13° und 756 mm Druck.

	Ber. für C ₆ H ₁₁ O ₂ N	Gef.
C	55,8	55,9
H	8,5	8,6
N	10,9	11,1

Cyclohexanon aus Oxyhexanon, Magnesium und Methyljodid.

(Siehe theoretischen Teil, S. 58).

Es wurde der unten näher geschilderte Weg zur Bildung des Dimethyl-1,2-cyclohexanons-3 aus Methyl-1-oxy-3-cyclohexanon-2 eingeschlagen. Bei der Destillation spaltete sich Wasser ab. Außer Oxyhexanon erhielt man ein Öl, das mit Methylalkohol und Semicarbazid das Semicarbazid des Cyclohexanons gab.

Dimethyl-1,2-cyclohexanon-3 aus Methyl-1-oxy-3-cyclohexanon-2.

(Siehe theoretischen Teil, S. 58).

1,9 Magnesium wurden mit 35 ccm absolutem Äther übergossen und unter Kühlung 11,1 g Methyljodid hinzugefügt. Dann wurden 10 g Oxyketon¹⁾, in 30 ccm Äther gelöst, unter Eiskühlung tropfenweise hinzugegeben. Nach dem Versetzen mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser wurde ausgeäthert. Beim Destillieren der getrockneten ätherischen Lösung ließ sich aus dem Vorlauf ein bei 178—179° siedendes Öl gewinnen, das als Dimethyl-1,2-cyclohexanon-3 anzusprechen ist.

0,2586 g gaben 0,7140 CO₂.

	Ber. für C ₈ H ₁₄ O	Gef.
C	76,19	76,79

Oxydation des Oxyhexanons mit Permanganat zu Adipinsäure.

5 g Oxyhexanon wurden in Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von 5 g KMnO₄ in 500 ccm Wasser geschüttelt. Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wurde unter Einleiten von Kohlensäure zur Trockne verdampft und die mit Schwefelsäure abgeschiedene Adipinsäure in Äther aufgenommen. Schmelzp. 147—148°, aus Wasser umkrystallisiert.

0,1425 g gaben 0,2572 CO₂ und 0,0875 H₂O.

	Ber. für C ₆ H ₁₀ O ₄	Gef.
C	49,3	49,2
H	6,9	6,9

Oxydation des Oxyhexanons mit Salpetersäure zu Glutarsäure.

In 7 g siedende Salpetersäure vom spez. Gew. 1,22 wurden 2 g Oxyhexanon eingetragen. Nachdem alles gelöst war, wurde zur Vertreibung der nitrosen Gase kurze Zeit erwärmt. Nach mehreren Stunden schieden sich

¹⁾ Aus Chlor-3-methyl-1-cyclohexanon-2 (Anger, Dissertation Göttingen 1911, 71 und 72) wie Oxyhexanon, S. 62 gewonnen.

im Exsiccator über Schwefelsäure tafelförmige Krystalle aus. Schmelzp. 95—96°, aus Wasser umkrystallisiert.

0,1427 g gaben 0,2384 CO₂ und 0,0793 H₂O.

	Ber. für C ₆ H ₈ O ₄	Gef.
C	45,4	45,6
H	6,1	6,2

Oxymethylen-2-methoxy-6-cyclohexanon-1.

2 g Methoxyhexanon, in Äther gelöst, wurden mit 2 g Amylformiat versetzt. 0,4 g zugegebenes Natrium riefen eine Trübung und einen gelbbraunen Niederschlag hervor. Nach Zusatz von Wasser wurde die ätherische Schicht abgelassen und die dunkelrot gefärbte Lösung des Natriumsalzes des Oxymethylens nach mehrmaligem Ausäthern mit 30proz. Essigsäure versetzt. Das mit Äther aufgenommene Oxymethylen ging bei 98—100° unter 11 mm Druck als farblose Flüssigkeit von intensivem Geruch über.

0,1476 g gaben 0,3317 CO₂ und 0,1007 H₂O.

	Ber. für C ₈ H ₁₂ O ₃	Gef.
C	61,5	61,3
H	7,7	7,6

Sein *Semicarbazon* schied sich nach längerem Stehen in braunen Flocken aus. Schmelzp. 212—215°, aus Methylalkohol umkrystallisiert.

0,1189 g gaben 21,8 ccm Stickgas bei 20° und 746 mm Druck.

	Ber. für C ₉ H ₁₅ O ₃ N ₃	Gef.
N	19,7	20,1

Überführung des Äthoxy- in das Methoxyhexanon.

Beim Erwärmen einer Lösung von Äthoxyhexanon in Methylalkohol erstarrte plötzlich die Lösung. Nach weiterem Erwärmen ging der Krystallbrei wieder in Lösung und nach dem Abkühlen schieden sich nadel förmige Krystalle vom Schmelzp. 162° ab.

0,1478 g gaben 0,3550 CO₂ und 0,1243 H₂O.

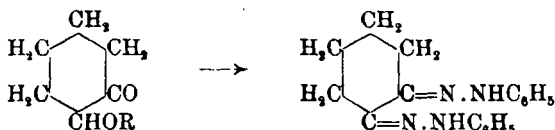
	Ber. für C ₇ H ₁₂ O ₂	Gef.
C	65,6	65,5
H	9,4	9,4

Über die erfolglosen Versuche, aus dem Methoxyhexanon das Oxim darzustellen, ist näheres in der Dissertation Sirringhaus, Göttingen 1912, S. 44 und 45, angegeben; auch die Umsetzung Nitroso-1-chlor-2-cyclohexan + Natriummethylat = Oximido-1-methoxy-2-cyclohexan:



ließ sich nicht verwirklichen.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Methoxy- und Äthoxyhexanon,



1 g Methoxyhexanon (bzw. Äthoxyhexanon) wurde in eine Lösung von 5 g Phenylhydrazin und 3 g Eisessig eingetragen. Das sich rot färbende Gemisch wurde mit 20 ccm Wasser versetzt und eine halbe Stunde gekocht. Beim Abkühlen schied sich eine rote Krystallmasse aus. Schmelzpt. 150—151°, aus Äthylalkohol umkrystallisiert.

0,1709 g gaben 0,4654 CO₂ und 0,1075 H₂O.
 0,1407 g „ 23,8 ccm Stickstoff bei 17,5° u. 754 mm Druck.
 0,1167 g (aus Äthoxyhexanon) gaben 0,3171 CO₂ u. 0,0725 H₂O.
 0,1263 g gaben 20,6 ccm Stickgas bei 16° und 744 mm Druck.

	Ber. für C ₁₈ H ₃₀ N ₄	Gef.	
C	74,0	74,2	74,1
H	6,8	7,0	6,9
N	19,2	19,4	18,9

Oxydation des Methoxyhexanons mit Permanganat zu Adipinsäure.

Die Oxydation gestaltete sich erheblich schwieriger als die des Oxyhexanons. 5 g Methoxyhexanon wurden fein gepulvert, mit Natronlauge zu einem Brei angerührt

und mit einer Lösung von 6,2 g Kaliumpermanganat in 450 ccm Wasser 2 Stunden lang in einem doppelwandigen, durch Wasserdampf auf 100° erhitzten Kupferkessel geschüttelt. Aus der vom Braunstein abfiltrierten Flüssigkeit wurde mit Wasserdampf Ausgangsmaterial überblasen. Der Rückstand wurde unter Einleiten von Kohlensäure eingedampft und aus ihm durch verdünnte Schwefelsäure Adipinsäure freigemacht. Schmelzp. 147 bis 148°, aus Wasser umkrystallisiert.

0,1251 g Silbersalz gaben 0,0807 Ag.

	Ber. für $C_6H_8O_4Ag_2$	Gef.
Ag	59,98	59,73

Oxydation des Methoxyhexanons zu Glutarsäure durch Salpetersäure.

Die Oxydation wurde wie bei Oxyhexanon geleitet. Die Ausscheidung der Krystalle blieb jedoch länger aus auch mußte die Reinigung der Glutarsäure über das Calciumsalz vorgenommen werden. Schmelzp. 94—95°.

0,1138 g gaben 0,1886 CO_2 und 0,0602 H_2O .

	Ber. für $C_5H_8O_4$	Gef.
C	45,4	45,2
H	6,1	5,9

Darstellung von Oxy-2-cycloheptanon-1 aus Chlor-2-cycloheptanon-1.

1. Es wurde versucht, ob sich die bereits von Kárpáti¹⁾ angegebene Verseifung nicht schon in der Kälte durchführen ließe, da beim Erwärmen eine stärkere Bildung von Nebenprodukten sich nicht vermeiden läßt. Zu diesem Zwecke wurden 9 g Chlorsuberone mit einer Lösung von 27 g Pottasche in gleichen Teilen Wasser 2 Tage lang auf der Maschine geschüttelt. Es trat jedoch keine Reaktion ein.

2. Durch Einhaltung folgender Versuchsbedingungen gelang es die bisherige Ausbeute an Oxysuberone zu ver-

¹⁾ Vgl. Kárpáti, Diss. Göttingen 1910, 42.

bessern: 14 g Chlorsuberone wurden mit 40 g Pottasche in 50 ccm Wasser energisch unter starkem Rühren 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, hierauf ausgeäthert und über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert und das Oxysuberone im Vakuum destilliert. So erhielt man 4,5 g Oxysuberone vom Schmelzpt. 28°. Die Ausbeute war also von 22 Proz., wie sie Kárpáti angibt — er hatte nicht so starke Mittel angewandt — auf 36 Proz. gestiegen.

Methoxy-2-cycloheptanon-1.

In eine Lösung von 3 g Oxysuberone und 6 g Methylalkohol wurde Chlorwasserstoffgas eingeleitet, bis die Gewichtszunahme einen Gehalt von ungefähr 6 Proz. anzeigte. Nach kurzem Erwärmen am Rückflußkühler auf dem Wasserbad wurden der Alkohol und Chlorwasserstoff vertrieben und bei der Vakuumdestillation unter 12 mm Druck 2 g vom Siedep. 65—66° erhalten, die einen angenehmen Geruch zeigten.

0,1202 g gaben 0,2982 CO₂ und 0,1073 H₂O.

	Ber. für C ₈ H ₁₄ O ₂	Gef.
C	67,56	67,66
H	9,92	9,84

Die Bildung eines *Oxims* gelang weder beim Oxysuberone noch beim Methoxycycloheptanon.

Dimethyl-1,4-cyclohexanon-3-ol-2 aus Dimethyl-1,4-chlor-2-cyclohexanon-3.

50 g Chlordimethylcyclohexanon wurden mit einer heiß gesättigten Pottaschelösung, 300 g in 200 g Wasser, 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Das entstandene Oxyketone wurde mit Wasserdampf übergeblasen, in Äther aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers erhielt man in guter Ausbeute das Oxyketone als ein wasserklares, stark lichtbrechendes Öl von angenehm erfrischendem Geruch, das unter 13 mm Druck bei 91° siedete.

0,1562 g gaben 0,4885 CO₂ und 0,1387 H₂O.

	Ber. für C ₈ H ₁₄ O ₂	Gef.
C	67,60	67,75
H	9,86	9,93

Dimethyl-1,4-cyclohexanon-3-ol-2 aus Dimethyl-1,4-chlor-2-cyclohexanon-3-carbonester-4.

Zunächst wurde der Dimethyl-1,4-chlor-2-cyclohexanon-3-carbonester-4 aus Dimethyl-1,4-cyclohexanon-3-carbonester-4 gewonnen.

Ein Gemisch von 50 g Dimethylcarbonester¹⁾, 16,6 Calciumcarbonat und 25 ccm Wasser wird durch einen mäßig schnellen Chlorstrom unter starkem Umrühren chloriert. Um Kondensationen zu vermeiden, ist darauf zu achten, daß die Temperatur 40° nicht übersteigt. Bei klarem Wetter war nach 3—4 Stunden alles Calciumcarbonat durch die frei werdende Salzsäure in Lösung gebracht. Da sich Chlorprodukte dieser Art sehr rasch zersetzen — die Zersetzung zeigt sich durch Dunkelwerden der Reaktionsprodukte an —, wurde sofort nach Beendigung des Chlorierens Äther hinzugefügt. Wurde nun durch die ätherische Lösung des Chlorketocarbonesters Luft gesogen, so ging mit dem Äther unter vermindertem Drucke Chlorwasserstoff und Chlor weg und das anfangs gelbgefärbte Öl wurde wasserklar. Auf diese Weise behandelte Chlorcyclohexanoncarbonester zeigte auch nach wochenlangem Stehen keinerlei Verharzung. Er konnte aber selbst im Vakuum nicht destilliert werden, da er Chlorwasserstoff abspaltete. Die Chloranalysen stimmten deshalb nicht. Es wurde deshalb auf die Isolierung des Esters verzichtet und die Weiterverarbeitung auf Dimethyl-1,4-cyclohexanon-3-ol-2, wie folgt, vorgenommen: 60 g wurden 6 Stunden lang mit einer heiß gesättigten Pottaschelösung, 300 g in 200 g Wasser, gekocht. Hierdurch wurde das Chlor

¹⁾ Diss. Bieber, Göttingen 1905, und Diss. Blendermann, Göttingen 1913.

gegen Hydroxyl ausgetauscht und gleichzeitig der Ester unter Kohlensäureabspaltung verseift. Das entstandene Oxyketon wurde mit Wasserdampf übergeblasen, in Äther aufgenommen und über Na_2SO_4 getrocknet. Es destillierte unter 13 mm Druck bei 91° und stimmte in seinen Eigenschaften mit dem aus dem Chlordimethylcyclohexanon gewonnenen überein.

0,0939 g gaben 0,2331 CO_2 und 0,0822 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$	Gef.
C	67,60	67,70
H	9,86	9,80

Das aus dem Dimethyl-1,4-chlor-2-cyclohexanon-3 gewonnene Oxyketon wurde nach Schotten-Baumann bei Gegenwart von Alkali mit Benzoylchlorid versetzt. Es schied sich ein Öl ab, das in der Kälte zu farblosen Krystallen erstarrte. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag nach mehrfachem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol bei 162° .

0,1986 g gaben 0,5328 CO_2 und 0,1320 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3$	Gef.
C	73,17	73,17
H	7,32	7,44

Da die *Benzoylverbindung* des Dimethylcyclohexanonols aus dem Chlor-2-dimethyl-1,4-cyclohexanon-3-carbonester-4 ebenfalls bei 162° schmolz und beim Mischen beider Benzoylverbindungen keine Schmelzpunktserniedrigung eintrat, so war die Identität der beiden auf verschiedene Weisen gewonnenen Dimethylcyclohexanonole nachgewiesen.

Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-3-ol-2 (p-Menthonol) aus Methyl-1-isopropyl-4-chlor-2-cyclohexanon-3-carbonester-4.

Aus dem Methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-3-carbonester-4¹⁾ wurde wie oben der Methyl-1-isopropyl-4-chlor-2-cyclohexanon-3-carbonester-4 gewonnen und dieser in der beim Dimethyl-1,4-cyclohexanon-3-ol-2 geschilderten

¹⁾ Kötze und Hesse, diese *Annalen* **342**, 325 (1905).

Weise in das p-Menthanon-3-ol-2 übergeführt. Siedepunkt_{17 mm} 139°.

0,1430 g gaben 0,3701 CO₂ und 0,1374 H₂O.

	Ber. für C ₁₀ H ₁₈ O ₂	Gef.
C	70,59	70,58
H	10,59	10,75

Dieses Oxy-2-p-menthon-3 ist isomer mit dem aus dem Chlor-4-methyl-1-isopropyl-4-cyclohexanon-3 (Chlor-4-p-menthon-3) von Kötz und Steinhorst gewonnenen Oxy-4-p-menthon-3.

Ungesättigte Ringketone;

von *Arthur Kötz.*

Über Cyclohexen-2-one-1 und das Cyclohepten-2-on-1 (Tropilen),

von *A. Kötz, K. Blendermann, F. Mähner und R. Rosenbusch.*

(Eingelaufen am 21. Juni 1913).

Unsere Versuche bezweckten, Vergleiche zu ziehen zwischen Vertretern der Cyclopentan-, -hexan- und -heptanreihe, und zwar interessierte hauptsächlich die Frage nach ihrer Bildung aus:

1. α -Halogenketonen unter Abspaltung von Halogenwasserstoff,
2. α -Oxyketonen unter Abspaltung von Wasser,
3. ungesättigten Keton-1-carbonestern-2 (oder -4) durch Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure,
4. α -Halogen- β -ketoncarbonestern durch Verseifung und Abspaltung von Halogenwasserstoff und Kohlensäure.