

397. Johannes Wislicenus: Ueber die 2.5-Dimethyl-1.1-Di- und 1-Mono-Carbonsäuren des Cyclopentans.

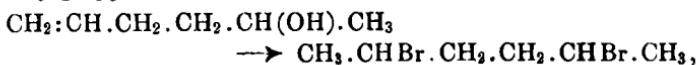
[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium Leipzig; nach Versuchen von Kurt Peters, Otto Schramm und Otto Mohr.]

(Eingegangen am 22. Juli 1901.)

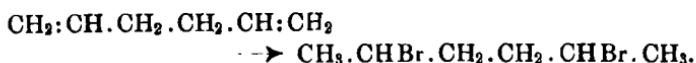
Durch Einwirkung von Dinatriummalonsäureester auf *o*-Xylylenbromid waren A. v. Baeyer und W. H. Perkin jun.¹⁾ zu einem Hydrindenderivat gelangt, zum Diäthylester der Hydrindonaphthen-dicarbonsäure.

Es musste nun möglich sein, durch Ausdehnung dieser Reaction auf aliphatische Dibromüre, deren Bromatome sich in analoger gegenseitiger Stellung befinden wie die im *o*-Xylylenbromid, zu einfachen Pentamethylenderivaten zu gelangen.

Ein verhältnismässig leicht zugängliches solches Dibromür war das 2.5-Dibromhexan, darstellbar entweder aus Methylbutylcarbinol durch Anlagerung von Bromwasserstoff und Ersatz der Hydroxylgruppe durch Brom:

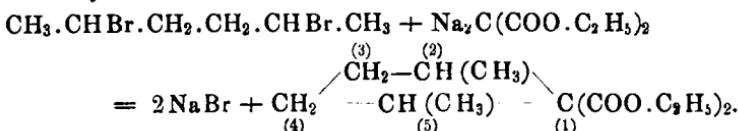


oder aus Diallyl durch Anlagerung von zwei Molekülen Bromwasserstoff:



In beiden Fällen erhält man das Dibromür als farbloses, stark lichtbrechendes Oel, Kp. _{20 mm}: 99–100°, das auch bei langem Stehen in Winterkälte keine Krystallabscheidung zeigt.

Auf meine Veranlassung unternahm zunächst Kurt Peters²⁾ die Condensation dieses Dibromürs mit Dinatriummalonsäureester und gelangte dabei zu einem ölichen Condensationsproduct, das, in der Hauptsache bei 251–259° siedend, bei der Verbrennung angenäherte Werthe für den gewünschten 2.5 - Dimethylcyclopentan - 1.1 - dicarbonsäurediäthylester lieferte:



Auffallender Weise lieferte dieser Ester bei der Verseifung mit alkoholischem Kali kein einheitliches Verseifungsproduct, sondern ein Gemisch von

¹⁾ Diese Berichte 17, 124 [1884].

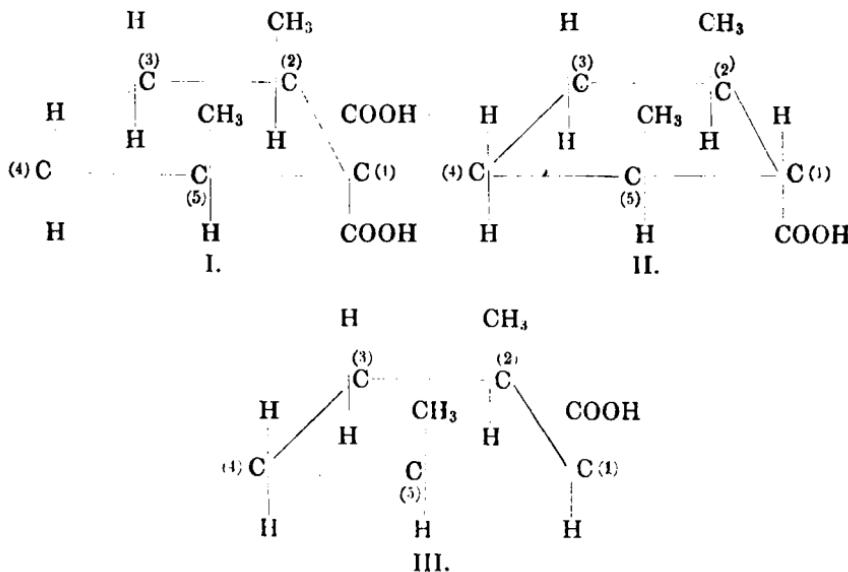
²⁾ Inaugural-Dissertation, Leipzig 1892:

1. einer Dicarbonsäure, Schmp. 204—205°, die beim Erhitzen bis zu ihrem Schmelzpunkt Kohlendioxyd abspaltet und in eine einheitliche Monocarbonsäure, Schmp. 49—50°, übergeht und

2. einer Estersäure, Schmp. 81.5°, die durch Koblendioxyd-abspaltung bei 150—180° in einen Monocarbonsäureester, Kp. 187—188°, überführbar ist. Durch Verseifung lässt sich aus diesem Ester eine der unter 1. genannten isomeren Monocarbonsäure, Schmp. 75—77°, darstellen.

Die Isomerie der beiden Monocarbonsäuren erklärte Peters, voraussetzend, dass bei beiden Säuren die Methylgruppen des Dimethylcyclopentans auf ein und derselben Seite der Ringebene liegen, dadurch, dass er annahm, dass einmal Kohlendioxyd aus der Carboxylgruppe auf der Methylseite der Ringebene, das andere Mal aus der Carboxylgruppe auf der Wasserstoffseite abgespalten würde.

In diesem Fall würde die Dicarbonsäure durch Formel I, die beiden Monocarbonsäuren durch II und III dargestellt:



Darauf wären sämtliche, von Kurt Peters erhaltenen Säuren Derivate des *cis-cis*-2,5-Dimethylcyclopentans gewesen. Für das Vorhandensein von Derivaten des *cis-trans*-2,5-Dimethylcyclopentans fand er keinerlei Andeutungen.

Um diese Befunde Peters' womöglich noch zu erweitern und zu vervollständigen, vor allen Dingen aber, um festzustellen, ob in den Ver-

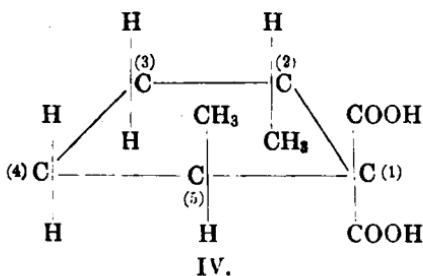
seifungsproducten des 2.5-Dimethylcyclopentan-1.1-dicarbonsäureesters wirklich keine Derivate des *cis-trans*-2.5-Dimethylcyclopentans enthalten wären, übernahm O. Schramm¹⁾ die Wiederholung der Peterschen Versuche in grösserem Maassstabe, und in der That gelang es ihm, noch eine weitere Anzahl Säuren in den genannten Verseifungsproducten aufzufinden, vor allen Dingen aber bestimmte er einwandsfrei, zu welcher Kategorie von Dimethylcyclopentanderivaten die einzelnen Säuren gehörten. Schramm fand ausser den von Peters bereits gefundenen beiden Säuren in den Verseifungsproducten des Esters noch

1. eine Monocarbonsäure, Schmp. 75—77° und
2. eine Dicarbonsäure, Schmp. 192—194°.

Die Constitution der einzelnen Säuren ergab sich nach Schramm aus folgenden Thatsachen:

1. Die Peters'sche Dicarbonsäure, Schmp. 204—205°, liefert beim Abspalten eines Moleküls Kohlensäureanhydrid stets nur eine einzige Monocarbonsäure, Schmp. 49—50°.

Diese Dicarbonsäure ist daher als *cis-trans*-Modification (IV)



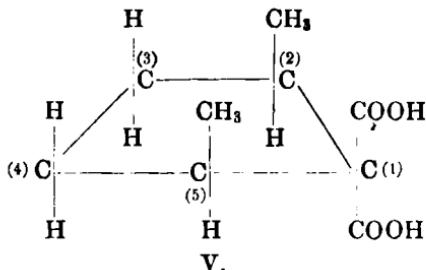
anzusprechen, denn lägen beide Methylgruppen auf einer Seite der Ringebene, wie Peters angenommen hatte, so wären zwei Möglichkeiten vorhanden: Die Kohlendioxyd-Abspaltung findet entweder auf der Seite der Ringebene statt, auf der die Methylgruppen liegen, oder sie findet auf der methylfreien Seite der Ringebene statt.

Es müssten also zwei isomere Monocarbonsäuren entstehen können, während stets nur eine einzige erhalten wurde.

2. Die Schramm'sche Dicarbonsäure, Schmp. 192—194°, liefert unter denselben Bedingungen zwei isomere Monocarbonsäuren: Schmp. 75—77° und 26—30°.

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Leipzig 1895.

In dieser Säure muss also die *cis-cis*-Modification (V) vorliegen.



3. Aus der bereits von Peters aufgefundenen Estersäure, Schmp. 81.5°, resultiert nach der Kohlensäureanhydrid-Abspaltung und Verseifung des entstandenen Monocarbonsäureesters die Monocarbonsäure, Schmp. 75—77°. Demnach leitet sich diese Estersäure von der *cis-cis*-Dimethylcyclopentandicarbonsäure ab.

Die zweite mögliche *cis-cis*-Estersäure darzustellen oder in den Verseifungsproducten des ursprünglichen Estergemisches aufzufinden, gelang nicht. Vermuthlich wird dies diejenige Estersäure sein, bei der die beiden Methylgruppen mit der Estergruppe auf einer Seite der Ringebene liegen, sodass sich hier ähnliche sterische Hinderungen geltend machen, wie sie sich z. B. der directen Veresterung von 2.6-Dibrombenzoësäure, von Mesitylenkarbonsäure u. s. w. entgegenstellen. Dagegen stellte Schramm durch partielle Veresterung der Peters'schen Dicarbonsäure, Schmp. 204—205°, eine Estersäure, Schmp. 54°, dar, bei der sich die beiden Methylgruppen in der *cis-trans*-Stellung befinden mussten. Durch völlige Veresterung dieser Dicarbonsäure gelangte Schramm zum *cis-trans*-2.5-Dimethylcyclopentan-1.1-dicarbonsäureester, Kp._{20 mm} 133°, während eine vollständige Veresterung der Peters'schen Estersäure, Schmp. 81.5°, den *cis-cis*-Ester, Kp._{20 mm} 138°, lieferte.

Diese ausserordentliche Nähe der Siedepunkte beider Ester macht es erklärlich, dass alle Versuche, das ursprüngliche Condensationsproduct von Dinatriummalonsäureester mit 2.5-Dibromhexan in isomere Ester durch fractionirte Destillation zu zerlegen, resultatlos verlaufen waren.

Eine Erklärung für das Auftreten sowohl von *cis-trans*- als auch von *cis-cis*-Dimethylcyclopentauerivaten in den Condensationsproducten findet Schramm in der Möglichkeit, dass in dem zur Condensation verwendeten Dibromhexan ein Gemisch stereoisomerer Dibromüre vorgelegen hat, die nach ihren Raumformeln den verschiedenen Weinsäuren analog zusammengesetzt sein müssen.

Da es nun ferner Demjanoff¹⁾ gelungen war, durch Ausfrieren mittels festem Kohlendioxyd und Aether aus Dibromhexan, das er

¹⁾ Centralblatt 1890, 521; Chem.-Ztg. 1890, 145.

aus Diallyl durch Bromwasserstoffanlagerung dargestellt hatte, ein festes, krystallinisches Dibromhexan, Schmp. 38—39°, abzuscheiden, so war es sehr wahrscheinlich, dass es gelingen würde, die beiden vermuteten isomeren Dibromhexane zu isoliren, deren jedes nun nur einen 2,5-Dimethylcyclopentan-1,1-dicarbonsäureester liefern durfte. Aus der Zugehörigkeit der Verseifungsproducte zu den *cis-cis*- oder zu den *cis-trans*-2,5-Dimethylcyclopentanderivaten musste dann ein Rückschluss auf die Constitution des zur Condensation verwendeten Dibromhexans möglich sein. Diesen Theil der Arbeit führte O. Mohr¹⁾ aus, dem es auch gelang, sowohl aus Dibromhexan, Kp. 20 mm 99—100°, das aus Diallyl gewonnen war, wie aus solchem aus Butallylmethylcarbinol die Demjanoff'sche Verbindung, Schmp. 38—39°, abzuscheiden, gleichzeitig aber den flüssig bleibenden Anteil als ein dem Demjanoff'schen Dibromhexan stereoisomeres 2,5-Dibromhexan zu identificiren.

Da das 2,5-Dibromhexan in seiner Constitution ein Analogon zur Weinsäure ist, so muss es in drei Modificationen existiren können: in zwei optisch activen Formen, resp. als racemisches Gemisch beider, und in einer optisch inactiven Form, einer Mesoform:

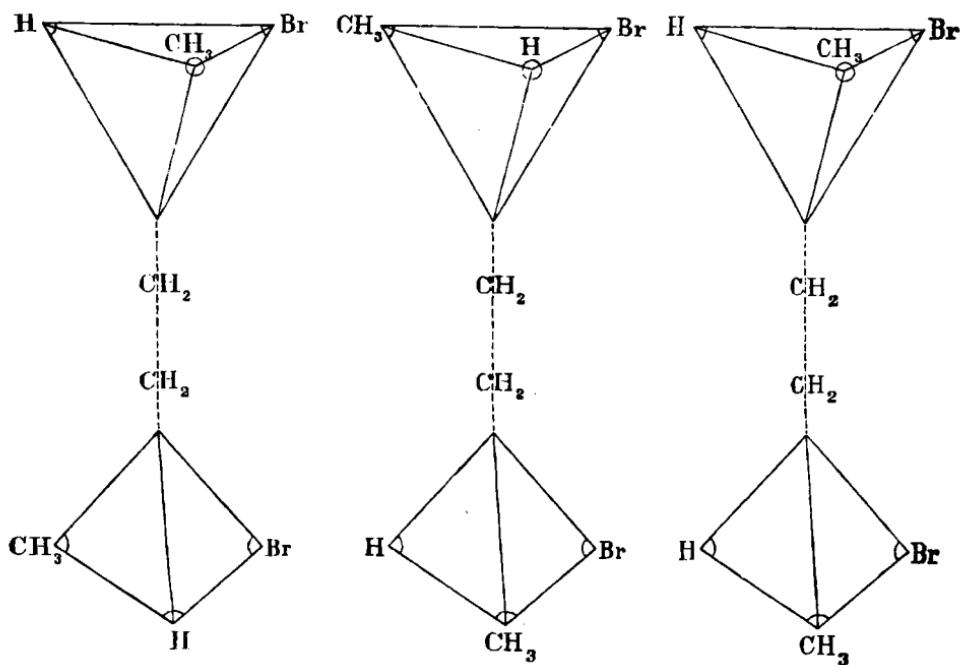


Fig. I.

Fig. II.

Fig. III.
Mesoform.

optisch active Formen, resp. racemisches Gemisch.

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Leipzig 1901.

Da im Momente des Ringschlusses durch Dinatriummalonsäureester die zwei Bromatome im Dibromhexan correspondiren müssen, so ergiebt sich, wie Fig. I und II zeigt, dass die optisch activen Formen, resp. deren racemisches Gemisch, bei der Condensation mit Dinatriummalonsäureester *cis-trans*-2.5-Dimethylcyclopentan-1.1-dicarbonsäureäthylester liefern müssen, während sich aus Fig. III ergiebt, dass Mesodibromhexan bei dieser Condensation die *cis-cis*-Modification dieses Esters liefert.

Die Condensationsergebnisse bestätigten diese Voraussetzungen durchaus:

I. Aus dem 2.5-Dibromhexan, Schmp. 38.2°, wurde ein Ester erhalten, der bei der Verseifung bis auf minimale Mengen der Peterschen Dicarbonsäure, Schmp. 204—205°, folgende Säuren lieferte:

1. Peters'sche Estersäure, Schmp. 81.5°, als Hauptproduct,
2. Monocarbonsäure, Schmp. 75—77°,
3. Schramm'sche Dicarbonsäure, Schmp. 192—194°,

also alles von *cis-cis*-2.5-Dimethylcyclopentan derivirende Säuren. Mithin ist dem festen 2.5-Dibromhexan die Mesoformel zuzuschreiben.

II. Das von der festen Modification nur sehr schwer vollständig zu befreiende flüssige 2.5-Dibromhexan liefert einen Ester, der bei der Verseifung zu weit über 90 pCt. der erhaltenen Säuren

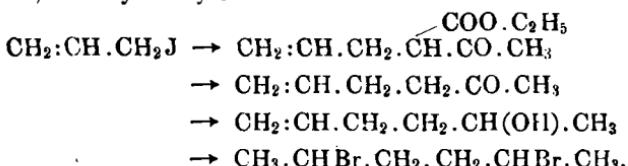
Peters'sche Dicarbonsäure, Schmp. 204—205°, ergiebt. Da diese Säure ein *cis-trans*-Derivat ist, so ergiebt sich für das flüssige Dibromhexan die Racemformel.

Experimentelles.

I. Theil: Condensation von ungetrenntem Dibromhexan, Kp._{20 mm} 99—100°, mit Dinatriummalonsäureester.

(Nach Versuchen von Kurt Peters und Otto Schramm.)

Die Darstellung des 2.5-Dibromhexans geschah nach Max Schramm¹⁾ vom Allyljodür aus über Allylacetessigsäureester, Allylaceton, Butallylmethylcarbinol:



¹⁾ Dissertation, Leipzig 1889; diese Berichte **30**, 636 [1897].

Ein Versuch Peters', das Ausgangsmaterial durch Bromwasserstoffanlagerung an Diallyl nach Wolfrum¹⁾ darzustellen, ergab nur geringe Ausbeuten, deshalb wurde von dieser Darstellungsweise abgesehen.

Das eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit darstellende Dibromür, Kp. 20 mm 99—100° wurde in geringem Ueberschuss zu der berechneten Menge Dinatriummalonsäureester in alkoholischer Suspension in der Siedehitze nicht zu langsam mittels Tropftrichter zugegeben und am Rückflusskühler bis zum Eintritt neutraler Reaction erhitzt. Nachdem der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt war, wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen, die ölige Schicht von der wässrigen Bromnatriumlösung getrennt, Letztere nach Versetzen mit etwas Essigsäure wiederholt ausgeäthert und der ätherische Auszug mit dem Oel vereinigt. Nach dem Trocknen und Verjagen des Aethers wurde das Oel fractionirt.

Bis 200° ging, neben geringen Mengen niedrig siedender Bestandtheile, hauptsächlich unveränderter Malonsäureester über, dem sich später etwas Dibromhexan zugesellte.

Der erwartete 2.5-Dimethylcyclopentan-1.1-dicarbon-säurediäthylester, C₆H₆(CH₃)₂(COOC₂H₅)₂, ging bei gewöhnlichem Druck bei 250—264° (P)²⁾, bei 76 mm Quecksilberdruck bei 169—180° (S) über. Dibromhexan fand sich bis in der bei 172° übergehende Fraction.

Analysirt wurde die völlig bromfreie Fraction Kp. 76 mm 172—173°.

0.2826 g Sbst.: 0.6666 g CO₂, 0.2328 g H₂O (S).

C₁₃H₂₂O₄. Ber. C 64.42, H 9.15.

Gef. » 64.33, » 9.22.

Da der Ester von wässriger Kalilauge nur sehr schwierig angegriffen wurde, so geschah die Verseifung durch ca. zweistündiges Kochen mit 20-prozentiger alkoholischer Kalilauge. Die gebildeten Kaliumsalze zersetzte Peters durch Salzsäure, Schramm unter Kühlung durch verdünnte Schwefelsäure. Ein Theil der Säuren schied sich dabei als weisses, körnig-kristallinisches Pulver aus, ein weiterer Anteil konnte der abfiltrirten wässrigen Lösung durch Ausäthern entzogen werden und hinterblieb nach dem Trocknen und Verjagen des Aethers als feine, kristallinische, schwach gelblich gefärbte Masse.

Letztere war nur zum kleineren Theil in leicht siedendem Petroläther löslich, die freiwillig ausgeschiedenen Säuren lösten sich zum grösseren Theil darin.

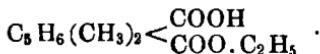
¹⁾ Inaugural-Dissertation Leipzig 1890.

²⁾ Die mit (P) bezeichneten Beobachtungsdaten stammen von K. Peters, die mit (S) bezeichneten von O. Schramm.

A) In Petroläther lösliche Säuren.

Während Peters aus der Petrolätherlösung nur eine Säure isolirte, gelang es Schramm, deren zwei darin aufzufinden:

1. 2.5-Dimethylcyclopantan-1.1-dicarbonsäure-monoäthylester,



Diese Estersäure macht bei Weitem den Hauptbestandtheil der petrolätherlöslichen Säuren aus und krystallisiert beim langsamem Verdunsten des Lösungsmittels in grossen rhombischen Tafeln, Schmp. 81.5°. Bei 78—79° beginnt die Säure bereits zu erweichen. In organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, löst sich die Säure nur sehr schwer in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem Wasser. 100 g Wasser von Zimmertemperatur lösen 0.081 g der Säure (S).

Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser leicht löslich, Kupfer-, Blei- und Silber-Salz schwer löslich; das Silbersalz ist ätherlöslich.

0.2045 g Säure: 0.4615 g CO₂, 0.1542 g H₂O (P).

C₁₁H₁₈O₄. Ber. C 61.64, H 8.47.

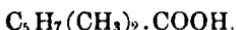
Gef. » 61.55, » 8.49.

0.1978 g Silbersalz: 0.2990 g CO₂, 0.0961 g H₂O, 0.0657 g Ag (P).

C₁₁H₁₇O₄Ag. Ber. C 41.11, H 5.84, Ag 33.62.

Gef. » 41.23, » 5.48, » 33.22.

2. 2.5-Dimethylcyclopantan-1-carbonsäure,



In verschwindend geringer Menge gegenüber der Estersäure, Schmp. 81.5°, findet sich diese Monocarbonsäure in der Petrolätherlösung, und durch lang fortgesetzte fractionirte Destillation der petrolätherlöslichen Säuren mit Wasserdampf gelang es Schramm, diese Säure, die mit Wasserdämpfen leichter flüchtig ist als die Estersäuren, aus den ersten Fractionen der Destillation in einigermaassen reinem Zustande zu isoliren. Sie krystallisiert aus Petroläther in sechsseitigen, selten auch in vierseitigen Tafeln und schmolz bei 75—77°, nachdem sie bei 73° begonnen hatte zu erweichen.

Nach Krystallform und Schmelzpunkt erwies sie sich als identisch mit der Monocarbonsäure, die bereits Peters aus der Estersäure, Schmp. 81.5°, durch Kohlendioxydabspaltung und Verseifung des erhaltenen Monocarbonsäureesters dargestellt hatte. In organischen Lösungsmitteln ist die Säure leicht löslich, in kaltem Wasser nur ungefähr 1 : 1000 (S).

Für ihre Salze gilt das bei der Estersäure Gesagte. Analysirt wurden Silber- und Calcium-Salz, welch' letzteres auch in Alkohol ziemlich leicht löslich ist.

100 g Wasser von 21° lösen 0.13 g Silbersalz.
100 g absoluter Alkohol von 21° lösen 2.82 g Calciumsalz. } (P)

0.2528 g Säure: 0.6268 g CO₂, 0.2266 g H₂O (S).

C₈H₁₄O₂. Ber. C 67.55, H 9.93.

Gef. » 67.62, » 10.03.

0.1942 g Silbersalz: 0.2726 g CO₂, 0.0905 g H₂O, 0.0840 g Ag (P).

C₈H₁₃O₂Ag. Ber. C 38.55, H 5.26, Ag 43.34.

Gef. » 38.28, » 5.21, » 43.25.

0.2020 g Calciumsalz: 0.0199 g H₂O (140°), 0.0309 g CaO (S).

[C₈H₁₃O₂]₂Ca + 2H₂O. Ber. H₂O 10.06, Ca 11.17.

Gef. » 9.85, » 10.93.

B) In Petroläther unlösliche Säuren.

Die in Petroläther unlöslichen Säuren bestanden zum bei Weitem grössten Theil aus der bereits von Peters aufgefundenen körnig-schuppigen

2.5-Dimethylcyclopentan-1.1-dicarbonsäure,
C₈H₆(CH₃)₂(COOH)₂,

die beim Umkristallisiren des petrolätherunlöslichen Säuregemisches aus Wasser sich leicht rein aus den ersten Fractionen gewinnen lässt und kleine, schuppige Krystallchen bildet, die im reinsten Zustand bei 204—205° unter lebhafter Kohlendioxydentwickelung schmelzen, nachdem sie bei 194° begonnen haben zu erweichen.

In ihren Löslichkeitsverhältnissen ähnelt die Dicarbonsäure der bereits erwähnten Estersäure und der Monocarbonsäure, unterscheidet sich aber von beiden durch ihre Unlöslichkeit in Petroläther und ihre grössere Löslichkeit (ca. 1 : 300) in Wasser von Zimmertemperatur. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser außerordentlich leicht löslich, ebenso das Kupfersalz, schwer löslich sind Silber- und Blei-Salz. Das Calciumsalz, das in kaltem Wasser enorm leicht löslich ist, fällt aus kalten, genügend concentrirten Lösungen beim Erwärmen als grob krystallinisches Pulver aus.

0.2180 g Säure: 0.4633 g CO₂, 0.1495 g H₂O (P).

C₈H₁₄O₄. Ber. C 58.03, H 7.58.

Gef. » 57.96, » 7.67.

0.0536 g Silbersalz: 0.0289 g Ag (P).

C₈H₁₂O₄Ag₂. Ber. Ag 53.97. Gef. Ag 53.92.

0.1883 g Calciumsalz: 0.0063 g H₂O (140°), 0.0144 g CaO (S).

C₈H₁₃O₄Ca + 1/2 H₂O. Ber. H₂O 3.86, Ca 17.16.

Gef. » 3.35, » 16.84.

Neben dieser Dicarbonsäure fand Schramm in den letzten Krystallfractionen der petrolätherunlöslichen Säuren noch eine weitere, in blendend weissen Nadelchen krystallisirende

2.5-Dimethylcyclopentan-1.1-dicarbonsäure,
 $C_9H_{14}(CH_3)_2(COOH)_2$.

Auch diese Säure begann bereits unter ihrem Schmelzpunkt (bei 182°) zu erweichen und schmolz bei 192—194° unter lebhafter Kohlendioxydentwickelung. In ihren und ihrer Salze Eigenschaften ist sie das vollständige Analogon zur Dicarbonsäure vom Schmp. 204—205°. Einen wesentlichen Unterschied zeigt das Calciumsalz, das sich, ebenso wie das der hochschmelzenden Dicarbonsäure aus einer kalt concentrirten wässrigen Lösung beim Erwärmen als fein krystallinisches Pulver abscheidet. Dieses Salz krystallisiert mit sechs Molekülen Krystallwasser.

0.2315 g Säure: 0.4922 g CO_2 , 0.1583 g H_2O (S).

$C_9H_{14}O_4$. Ber. C 58.03, H 7.58.

Gef. » 57.99, » 7.65.

0.1066 g Silbersalz: 0.0576 g Ag (S).

$C_9H_{12}O_4Ag_2$. Ber. Ag 53.97. Gef. Ag 54.03.

0.1394 g Calciumsalz: 0.0451 g H_2O (140°), 0.228 g CaO (S).

$C_9H_{12}O_4Ca + 6H_2O$. Ber. H_2O 32.54, Ca 12.04.

Gef. » 32.35, » 11.68.

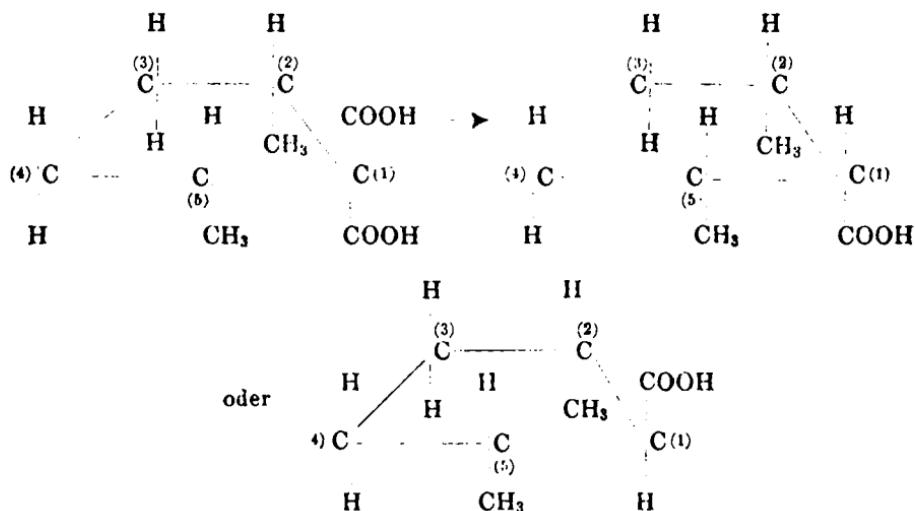
Da sowohl Monocarbonsäure, Schmp. 75—77°, und Dicarbonsäure, Schmp. 192—194°, bei der Verseifung des Condensationsproduktes aus Dibromhexan und Dinatriummalonsäureester in sehr geringer Menge entstehen, so wurden die zur näheren Untersuchung notwendigen grösseren Mengen durch weitergebende Verseifung unter gleichzeitiger partieller Kohlendioxydabspaltung der sich reichlicher bildenden Estersäure, Schmp. 81.5°, dargestellt.

Je 2 g Estersäure wurden mit dem Zehnfachen der berechneten Menge 25-prozentiger alkoholischer Kalilauge zehn Stunden lang im Rohr auf 104—106° erhitzt. Auf diese Weise wurden aus je 6 g Estersäure 2.3—3 g Monocarbonsäure, Schmp. 75—77° und 1.8—1.5 g Dicarbonsäure, Schmp. 192—194°, erhalten. Die Trennung beider Säuren geschah wie oben durch leicht siedenden Petroläther. Von schuppiger Dicarbonsäure, Schmp. 204—205°, war nie auch nur eine Spur nachweisbar.

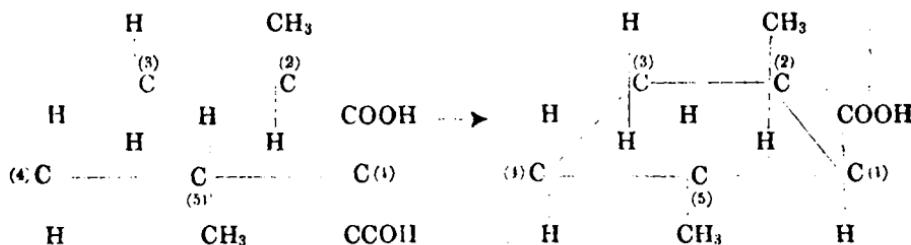
Configurationsbestimmung der erhaltenen Säuren.

Für die Entscheidung der Frage, zu welcher Kategorie von 2.5-Dimethylcyclopentanderivaten die erhaltenen Säuren gehören, ob zum *cis-cis*- 2.5-Dimethylcyclopentan oder zur *cis-trans*-Modification, waren die Ergebnisse der Kohlendioxydabspaltung aus den beiden Dicarbon-

säuren, Schmp. 204—205° und 192—194°, von grösster Wichtigkeit. Es liegt auf der Hand, dass eine *cis-cis*-2,5-Dimethylcyclopantan-1,1-dicarbonsäure bei dieser Behandlung zwei Monocarbonsäuren liefern muss, je nachdem die Kohlendioxydabspaltung auf der methylfreien oder auf der methylhaltigen Seite der Ringebene erfolgt:



Die *cis-trans*-Dicarbonsäure dagegen kann unter diesen Umständen nur eine einzige Monocarbonsäure liefern:



Die Abspaltung von Kohlendioxyd geschah durch Erhitzen der Dicarbonsäuren im Oelbade auf 190—210°.

Dabei lieferte die Peters'sche Dicarbonsäure, Schmp. 204—205°, in theoretischer Ausbeute eine aus Petroläther in sechsseitigen Tafeln krystallisirende, vollkommen einheitliche

2,5-Dimethylcyclopantan-1-carbonsäure, Schmp. 49—50°,
 $C_6H_7(CH_3)_2COOH$,

die, wie alle erwähnten Säuren, bereits einige Grade unter ihrem Schmelzpunkt erweicht. In ihren Eigenschaften ähnelt sie ausser-

ordentlich der Monocarbonsäure, Schmp. 75—77°, von der sie sich aber durch grössere Wasserlöslichkeit unterscheidet:

100 g Wasser von Zimmertemperatur lösen ca. 0.3 g dieser Säure (S).

Auch ihre Salze zeigen etwas andere Löslichkeitsverhältnisse;

100 g Wasser von 22° lösen 0.098 g Silbersalz.

100 g absoluter Alkohol von 21° lösen 0.98 g Calciumsalz. } (P)

0.2080 g Säure: 0.5153 g CO₂, 0.1859 g H₂O (P).

C₈H₁₄O₂. Ber. C 67.55, H 9.93.

Gef. » 67.57, » 10.00.

0.0912 g Silbersalz: 0.0396 g Ag (S).

C₈H₁₃O₂Ag. Ber. Ag 43.34. Gef. Ag 43.42.

0.2052 g Calciumsalz: 0.0099 g H₂O (140°), 0.0338 g CaO (S).

[C₈H₁₃O₂]₂Ca + H₂O. Ber. H₂O 5.30, Ca 11.76.

Gef. » 4.82, » 11.77.

Die Dicarbonsäure, Schmp. 204—205°, und die Monocarbonsäure, Schmp. 49—50°, sind demnach *cis-trans*-Derivate des 2,5-Dimethylcyclopentans. Anders verhielt sich die nadelförmige Dicarbonsäure, Schmp. 192—194°, bei der Koblenzsäureabspaltung. Es resultierte in theoretischer Ausbeute ein flüssiges Product, das erst nach einiger Zeit erstarnte und sich durch fractionirtes Lösen, d. h. durch fortgesetztes Ausziehen mit zur Lösung ungenügenden Mengen Wassers, in zwei isomere Monocarbonsäuren trennen liess, in:

1. eine Monocarbonsäure, Schmp. 75—77°, C₅H₇(CH₃)₂COOH, die sich nach Krystallform, Schmelzpunkt und prozentualer Zusammensetzung als identisch mit der Monocarbonsäure erwies, die sich unter den petrolätherlöslichen Säuren von der Verseifung des Condensationsproductes aus Dibromhexan und Dinatriummalonsäureester her gefunden hatte und sich außerdem bei der weitergehenden Verseifung der Estersäure, Schmp. 81.5°, in reichlicher Menge gebildet hatte; und

2. eine dieser isomere Monocarbonsäure, Schmp. 26—30°, die sich infolge ihrer außerordentlich grossen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln schwer reinigen liess.

100 g Wasser von Zimmertemperatur lösen ca. 0.25 g der Säure (S). Zur Analyse wurde diese Säure in ihr Silbersalz übergeführt:

0.2020 g Sbst.: 0.2844 g CO₂, 0.0938 g H₂O, 0.0883 g Ag (S).

C₈H₁₃O₂Ag. Ber. C 38.55, H 5.26, Ag 43.34.

Gef. » 38.40, » 5.19, » 43.71.

Auf eine weitergehende Untersuchung dieser Säure musste wegen Mangel an Material verzichtet werden.

Die Dicarbonsäure, Schmp. 192—194°, und die Monocarbonsäuren, Schmp. 75—77° und Schmp. 26—30°, gehören, wie sich aus Obigem ergiebt, zu den Derivaten des *cis-cis*-Dimethylcyclopentans.

Aus der Estersäure Schmp. 81.5° $C_6H_6(CH_3)_2 < \text{COOH} / \text{COO.C}_2\text{H}_5$ wurde ebenfalls durch Erhitzen im Oelbade auf 150—190° Kohlendioxyd abgespalten. Es resultierte hierbei natürlich ein

2.5-Dimethylcyclopentan-1-carbonsäureester, $C_6H_7(CH_3)_2 \text{COO.C}_2\text{H}_5$, der eine wasserklare Flüssigkeit, Sdp. 187—188°, D. 0.920 (S), von campher-menthol-artigem Geruch darstellte.

0.2198 g Sbst.: 0.5680 g CO_2 , 0.2089 g H_2O (P).

$C_{10}H_{18}\text{O}_2$. Ber. C 70.53, H 10.66.

Gef. » 70.48, » 10.63.

Die Verseifung des Esters ergab als durchaus einheitliches Product die Monocarbonsäure, Schmp. 75—77°, die auch aus der Dicarbonsäure, Schmp. 192—194°, erhalten worden war.

Mithin ist die Estersäure, Schmp. 81.5, ein *cis-cis*-Derivat.

War durch diese Abspaltungsreactionen die Zugehörigkeit der erhaltenen Säuren zu den *cis-trans*- oder zu den *cis-cis*-2.5-Dimethylcyclopentanderivaten aufgeklärt, so war es weiterhin von Interesse, die zu den Säuren gehörigen Ester durch Veresterung der Säuren rein darzustellen.

Veresterung der Dicarbonsäure, Schmp. 204—205°.

20 g Dicarbonsäure, in absolutem Alkohol gelöst, wurden 12 Stunden lang unter Einleiten von trocknem Salzsäuregas am Rückflussküller erhitzt. Der Alkohol wurde auf dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei sich ein helles Oel abschied. Zur Trennung des gebildeten Esters von unverändert gebliebener Dicarbonsäure oder von durch unvollständige Veresterung gebildeter Estersäure wurde die stark saure Lösung zunächst zur Entfernung des grössten Säureüberschusses mit Natronlauge und alsdann mit Natriumcarbonat bis zu schwach alkalischer Reaction versetzt.

Der gebildete Dicarbonsäureester, $C_6H_6(CH_3)_2(\text{COO.C}_2\text{H}_5)_2$, wurde durch Extraction der Flüssigkeit mit Aether, Trocknen und Verjagen desselben als Oel gewonnen und ging bei der Destillation im Vacuum unter 20 mm Druck fast ohne Vor- und Nach-Lauf bei 133° über. Er riecht gewürzartig und hat das spec. Gew. 1.022.

0.2952 g Sbst.: 0.6942 g CO_2 , 0.2434 g H_2O (S).

$C_{13}H_{22}\text{O}_4$. Ber. C 64.42, H 9.15.

Gef. » 64.13, » 9.22.

Bei der Verseifung mit 15-prozentiger alkoholischer Kalilauge liefert der Ester Dicarbonsäure, Schmp. 204—205°, ohne jedes Nebenproduct. Die wässrige alkalische Lösung, aus welcher der Ester durch Aether entfernt war, wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich etwas Oel ausschied, und dann ausgeäthert. Nach dem Trocknen und

Verjagen des Aethers hinterblieb ein bald krystallinisch erstarrendes Oel, das sich durch Behandeln mit leicht siedendem Petroläther in 2 Säuren trennen liess:

1. geringe Mengen unveränderter Dicarbonsäure als petroätherunlöslich und

2. eine Estersäure, Schmp. 54°, $C_5H_6(CH_3)_2 < \text{COOH} / \text{COO.C}_2\text{H}_5$, welche, da aus *cis-trans*-Dicarbonsäure durch unvollständige Veresterung entstanden, als *cis-trans*-2,5-Dimethylcyclopentan-1,1-dicarbonsäuremonoäthylester anzusprechen ist.

In ihren Eigenschaften ist sie der Estersäure, Schmp. 81.5°, ausserordentlich ähnlich; in Petroläther ist sie noch leichter löslich als die isomere Estersäure, ebenso in Wasser, von dem sie ca. 500 Theile zu ihrer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur bedarf.

0.2744 g Sbst.: 0.6169 g CO₂, 0.2074 g H₂O (S).

$C_{11}H_{18}O_4$. Ber. C 61.64, H 8.47.

Gef. » 61.31, » 8.46.

0.0503 g Silbersalz: 0.0169 g Ag (S).

$C_{11}H_{17}O_4Ag$. Ber. Ag 33.62. Gef. Ag 33.60.

Beim Erhitzen auf 150—180° spaltete auch diese Estersäure Kohlendioxyd ab und lieferte einen

cis-trans-2,5-Dimethylcyclopentan-1-carbonsäureester,
Sdp. 190°, $C_5H_7(CH_3)_2COO.C_2H_5$.

Der Ester unterscheidet sich von dem isomeren, aus der Estersäure, Schmp. 81°, erhaltenen Ester ausser durch seinen etwas höheren Siedepunkt, durch ein etwas höheres spec. Gew.: 0.926 und seinen rein mentholartigen Geruch.

0.2330 g Sbst.: 0.6026 g CO₂, 0.2224 g H₂O (S).

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 70.53, H 10.66.

Gef. » 70.53, » 10.68.

Bei der Verseifung lieferte der Ester, wie zu erwarten, die Monocarbonsäure, Schmp. 49—50°, die auch direct aus der *cis-trans*-Dicarbonsäure, Schmp. 204—205°, durch Kohlendioxydabspaltung als einziges Reactionsproduct erhalten worden war.

Bei dem im Vorstehenden erwähnten Veresterungsversuch wurden nach 12-stündigem Erhitzen unter Salzsäuregas-Einleiten aus 20 g Dicarbonsäure, Schmp. 204—205°, gewonnen:

7 g Dicarbonsäureester, 11.5 g Estersäure und 1 g unveränderte Dicarbonsäure. Bei einer weiteren, 30 Stunden fortgesetzten Veresterung erhielt man aus 15 g Dicarbonsäure 11.7 g Dicarbonsäureester und 6.5 g Estersäure, während 0.5 g Dicarbonsäure unverändert zurückgewonnen wurden.

Veresterung der Estersäure, Schmp. 81.5°.

Die dem eben besprochenen *cis-trans*-2.5-Dimethylcyclopentan-1.1-dicarbonsäureester entsprechende *cis-cis*-Modification wurde erhalten durch vollständige Veresterung der zur *cis-cis*-Kategorie gehörigen Estersäure, Schmp. 81.5°. Die Veresterung wurde in derselben Weise vorgenommen wie die der Dicarbonsäure, Schmp. 204—205°. Nach achtstündiger Veresterung erhielt man aus 9.6 g Estersäure, Schmp. 81.5°, 10 g Dicarbonsäureester, während 0.5 g unveränderte Estersäure wiedergewonnen wurden. Nach zweimaliger Destillation siedete der erhaltene

cis-cis-2.5-Dimethylcyclopentan-1.1-dicarbonsäurediäthylester, $C_5H_6(CH_3)_2(COO.C_2H_5)_2$,

bei 20 mm Quecksilberdruck bei 138°. Der Siedepunkt liegt also nur 5° höher als der der *cis-trans*-Modification.

Der Ester bildet ein farbloses Öl von gewürzartigem Geruch, spec. Gew. 1.019.

0.3162 g Sbst.: 0.7470 g CO_2 , 0.2597 g H_2O (S).

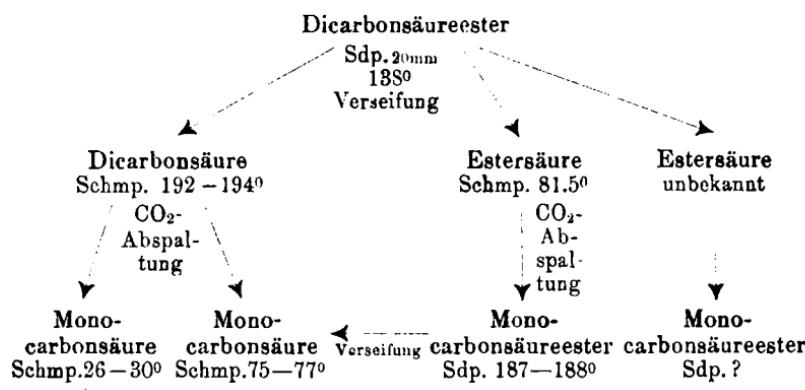
$C_{13}H_{22}O_4$. Ber. C 64.42, H 9.15.

Gef. » 64.43, » 9.19.

Bei der Verseifung lieferte dieser Ester, ausser sehr geringen Mengen nadelförmiger Dicarbonsäure, Schmp. 192—194°, in weit überwiegender Menge Estersäure, Schmp. 81.5°, der aber noch geringe Mengen leichter löslicher und mit Wasserdämpfen leichter flüchtiger Säuren von niedrigerem Schmelzpunkt beigemengt waren, deren nähere Untersuchung sich wegen zu geringer Ausbeute nicht ausführen liess.

Uebersichtlich lassen sich die Resultate vorstehender Arbeit in nachstehender Tabelle darstellen.

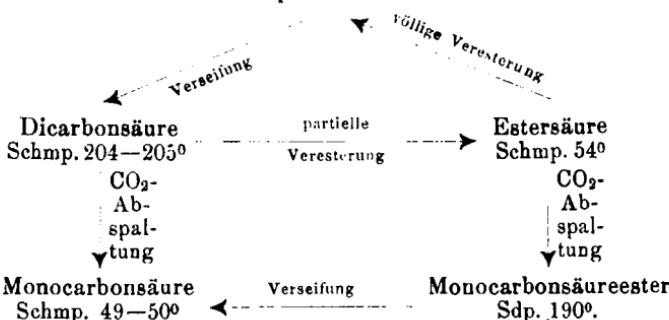
I. *Cis-cis*-2.5-Dimethylcyclopentanderivate.



II. *Cis-trans*-2,5-Dimethylcyclopentanderivate.

Dicarbonsäureester

Sdp. 20 mm. 133°



II. Theil: Trennung des Dibromhexans, Sdp._{20mm} 99–100°, in zwei Isomere und Condensation derselben mit Dinatrium-malonsäureester.

[Von Otto Mohr.]

Das gleichzeitige Auftreten von *cis-cis*- und *cis-trans*-Derivaten des Dimethylcyclopentans in den Verseifungsproducten des aus Dibromhexan und Dinatriummalonsäureester erhaltenen Esters war, wie im theoretischen Theil gezeigt wurde, nur möglich, wenn das zur Condensation verwendete 2.5 - Dibromhexan ein Gemisch von der Mesoweinsäure analog constituirtem Meso-2.5-Dibromhexan und von dem der Traubensäure entsprechenden racemischen Gemisch der optisch-activen 2.5-Dibromhexane war.

Da Demjanoff¹⁾ sein krystallinisches 2,5-Dibromhexan, Schmp. 38–39°, aus dem Anlagerungsproduct von Bromwasserstoff an Diallyl erhalten hatte, so wurde zunächst 2,5-Dibromhexan sowohl aus Diallyl wie aus Butallylmethylcarbinol dargestellt.

Das Diallyl wurde als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, Sdp. 59–60°, durch länger dauernde Einwirkung von überschüssigem Natrium auf Allyljodür erhalten; die Anlagerung von Bromwasserstoff geschah nach Wolfrum²⁾ in ätherischer Bromwasserstofflösung. Nach dem Waschen mit natriumcarbonathaltigem Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium wurde das Anlagerungsprodukt im Vacuum fractionirt. Die Hauptmenge ging bei 20 mm Druck zwischen 95–105° über, nach mehrmaligem Fractioniren glatt bei 99–100°. Die höher siedenden Fractionen bestehen, wie Wolfrum³⁾ nachgewiesen hat, aus 1.5- und 1.6-Dibromhexan.

¹⁾ Chem. Centralblatt 1890, 521. Chem.-Zeit. 1890, 145.

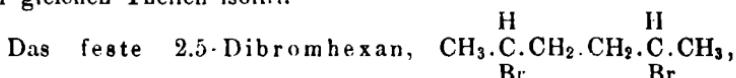
²⁾ Inaugural-Dissert., Leipzig 1890.

Die Darstellung des 2.5-Dibromhexans aus Butallylmethylcarbinol geschah nach der von Peters und Schramm benutzten Methode von M. Schramm¹⁾.

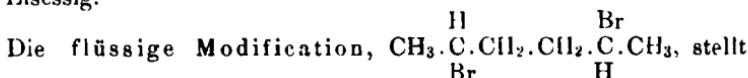
Beide 2.5-Dibromhexane, sowohl das aus Diallyl wie das aus Butallylmethylcarbinol, erwiesen sich bei allen weiteren Versuchen als vollkommen identisch.

Bei der Abkühlung einer Probe des Dibromürs durch ein Gemisch von festem Kohlendioxyd und Aether schieden beide Dibromhexane reichliche Mengen Krystalle aus, die auch nicht völlig wieder in Lösung gingen, als die Dibromüre wieder Zimmertemperatur angenommen hatten. Auf 0° abgekühltes, ölförmiges Dibromhexan liess nach dem Impfen mit einer Spur der festen Modification reichliche Mengen Krystalle fallen, worauf das abfiltrirte, auf -18° abgekühlte Oel nach dem Impfen weitere Mengen der festen Modification lieferte. Schliesslich wurde das restirende, flüssige Dibromhexan mit Aether und festem Kohlendioxyd abgekühlt und das ausgeschiedene, feste Dibromür von dem flüssig gebliebenen Anteil durch Centrifugiren getrennt.

Auf die Weise wurden aus den Dibromhexanen nach beiden Darstellungsmethoden eine feste und eine flüssige Modification zu ungefähr gleichen Theilen isolirt.



wurde nach mehrfachem Umkristallisiren aus 90-prozentigem Alkohol in ausgezeichnet ausgebildeten Krystallen, Schmp. 38.2° und Sdp. 16-17 mm 98-99°, erhalten. Bisweilen erreichten die Krystalle sehr beträchtliche Grösse (1-2 cm Kantenlänge); sie gehören dem monoklinen System an und bilden rhomboederähnliche Formen mit Basiswinkeln, die sich sehr einem rechten nähern. Die Härte beträgt 1.5. Da das Dibromür bereits bei gewöhnlicher Temperatur etwas sublimirt, so erscheinen die Krystallflächen angeätzt. In organischen Lösungsmitteln, wie Aether, Aceton, Aethylacetat, Chloroform, Petroläther, ist es ausserordentlich leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol und Eisessig.



ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, Sdp. 13-14 mm 94°, dar, das auch in einer Kältemischung von Aether und festem Kohlendioxyd nicht erstarrt. Bei längerem Aufbewahren färbt es sich schwach gelb.

Der Geruch beider Modificationen ist derselbe; er ist kräftig gewürhaft, gleichzeitig an Orangen und Pfefferminze erinnernd.

¹⁾ Inaugural-Dissert., Leipzig 1889.

Einen nicht unbeträchtlichen Unterschied zeigen die Dichten beider Modificationen:

flüssiges Dibromhexan festes Dibromhexan (geschmolzen)
 $D_{11.9^\circ} 1.5822$, $D_{56^\circ} 1.5256$ $D_{56^\circ} 1.5315$.
 0.2091 g Dibromhexan, Schmp. 38.2° : 0.3222 g Ag Br. — 0.1935 g flüssiges Dibromhexan: 0.2975 g Ag Br.
 $C_6H_{12}Br_2$. Ber. Br 65.54. Gef. Br 65.57, 65.43.

Condensation des 2.5-Dibromhexans, Schmp. 38.2° , mit Di-natriummalonsäureester.

Die Condensation wurde in der von Peters und Schramm angegebenen Weise vorgenommen, das Condensationsproduct lieferte beim Fractioniren bei 14 mm Druck den gewünschten Ester in der bei $130-135^\circ$ siedenden Hauptfraction.

Die Verseifung dieser Fraction mit 20-procentiger, alkoholischer Kalilösung lieferte fast ausschliesslich in Petroläther lösliche Säuren die nach Schramm durch sehr häufig wiederholte fractionirte Wasserdampfdestillation getrennt wurden in

1. *cis-cis*-2.5-Dimethylcyclopantan-1.1-dicarbonsäuremonoäthylester, Schmp. 81.5° , $C_5H_6(CH_3)_2 < \begin{matrix} COOH \\ \diagdown \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$ und

2. die von dieser Estersäure derivirende *cis-cis*-2.5-Dimethylcyclopantan-1-carbonsäure, Schmp. $75-77^\circ$, $C_5H_7(CH_3)_2COOH$.

In weit überwiegender Menge war Estersäure gebildet worden, die sich leicht in grösseren Mengen analysenrein erhalten liess:

0.0927 g Silbersalz: 0.0312 g Ag.

$C_{11}H_{17}O_4Ag$. Ber. Ag 33.62. Gef. Ag 33.66.

In analysenreinem Zustand liess sich die Monocarbonsäure nicht gewinnen, da sie in zu geringer Menge entstanden war; wohl aber zeigten die ersten Säurefractionen unter der Lupe, neben den rhombischen Tafeln der Estersäure, reichliche Mengen der sechseckigen Tafeln der Monocarbonsäure, und eine Silberbestimmung aus dem Silbersalz einer solchen Fraction ergab einen Silbergehalt, der einem Gemisch von 11—12 pCt. Monocarbonsäure und 89—88 pCt. Ester-säure entspricht:

0.0469 g Silbersalz: 0.0163 g Ag.

$C_{11}H_{17}O_4Ag$. Ber. Ag 33.62. Gef. Ag 34.76.

$C_8H_{13}O_2Ag$. » 43.84.

Um aber die Zugehörigkeit dieser Monocarbonsäure zur Ester-säure, Schmp. 81.5° , nochmals zu constatiren, erhitze man 1 g Ester-säure im Reagensrohr auf $150-190^\circ$, verseife den erhaltenen Ester mit alkoholischer Kalilauge und krystallisierte die gebildete Säure aus Petroläther um. Es resultierte als durchaus einheitliches Product die Monocarbonsäure, Schmp. $75-77^\circ$.

0.0849 g Silbersalz: 0.0370 g Ag.

$C_8H_{13}O_2Ag$. Ber. Ag 43.34. Gef. Ag 43.58.

Der in Petroläther unlösliche Anteil erwies sich beim Umkristallisieren aus Wasser nach Krystallform und Schmelzpunkt als nadelförmige

cis-cis-2.5-Dimethylcyclopentan-1.1-dicarbonsäure, Schmp. 192—194°, $C_5H_6(CH_3)_2(COOH)_2$,

der sich allerdings in den letzten Krystallfractionen einzelne in der Form der *cis-trans*-Dicarbonsäure, Schmp. 204—205°, krystallisierte Körnchen zugesellten, die, herausgelesen, auch einen etwas höheren Schmelzpunkt zeigten als die Nadeln.

Eine Erklärung für das wenn auch nur minimale Auftreten dieser zur *cis-trans*-Kategorie gehörigen Säure darf wohl darin gesucht werden, dass bei dem zur Condensation mit Dinatriummalonsäureester nötigen mehrstündigen Erhitzen das feste Dibromhexan, Schmp. 38.2°, zu einem sehr geringen Anteil in sein flüssiges Isomeres umgelagert worden ist.

Condensation des flüssigen 2.5-Dibromhexans mit Dinatriummalonsäureester.

Die Condensation lieferte einen bei 12 mm Druck zwischen 120—130° übergehenden Ester (Hauptsiedepunkt 126—128°), der durch Verseifen in ein Säuregemisch übergeführt wurde, das nur ca. 4—5 pCt. seines Gewichts an Petroläther Lösliches abgab.

Dieser lösliche Anteil erwies sich nach Krystallform und Schmelzpunkt als Estersäure, Schmp. 81.5°.

Der in Petroläther unlösliche Anteil wurde aus Wasser umkristallisiert und bestand fast ausschliesslich aus

cis-trans-2.5-Dimethylcyclopentan-1.1-dicarbonsäure, Schmp. 204—205°, $C_5H_6(CH_3)_2(COOH)_2$.

0.0837 g Silbersalz: 0.0452 g Ag.

$C_8H_{12}O_4Ag_2$. Ber. Ag 53.97. Gef. Ag 54.00.

Nur in den letzten Fractionen der Umkristallisation aus Wasser fanden sich unter der Lupe vereinzelte Nadelchen der *cis-cis*-Dicarbonsäure, Schmp. 192—194°.

Das Auftreten der zur *cis-cis*-Kategorie gehörigen Estersäure, Schmp. 81.5°, und der Dicarbonsäure, Schmp. 192—194°, darf hier nicht überraschen. Bei der anserordentlichen Löslichkeit des festen 2.5-Dibromhexans in der flüssigen Modification ist mit Sicherheit anzunehmen, dass trotz sorgfältigen Ausfrierens doch die flüssige Modification noch geringe Mengen der festen in Lösung behalten hat, die dann das Auftreten der beiden *cis-cis*-Säuren auch ohne Annahme einer partiellen Umlagerung erklären würden.