

314. W. Marckwald und R. Meth: Ueber die optisch-activen 1-Methyl-cyclohexyliden-(4)-essigsäuren.

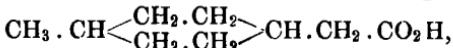
[Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität zu Berlin.]  
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald; eingeg. am 29. Mai 1906.)

In einer vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> hatten wir kürzlich berichtet, dass es uns gelungen sei, die 1-Methyl-cyclohexyliden-(4)-essigsäure,



in die optisch-activen Bestandtheile zu zerlegen. Eine ausführliche Beschreibung der Darstellungsweise und Eigenschaften der von uns erhaltenen, neuen Verbindungen hatten wir uns für später vorbehalten. Inzwischen ersahen wir nun aus einer gleichzeitig mit unserer Veröffentlichung erschienenen Abhandlung des Hrn. O. Wallach<sup>2)</sup>, dass dieser Autor seine schon früher von uns citirten Untersuchungen über semicyclische Verbindungen in der Terpenreihe neuerdings auf die auch von uns untersuchten Verbindungen erstreckt hat. Wir nehmen deshalb von einer näheren Beschreibung der Verbindungen Abstand, denen wir als Zwischenproducten bei der Synthese der obengenannten Säure begegnet sind. Eine ausführliche Veröffentlichung über diesen Gegenstand seitens des Hrn. O. Wallach befindet sich bereits im Druck.

Dagegen wollen wir im Folgenden die Spaltung der Säure etwas näher beschreiben, zuvor aber die Gründe, die für die von uns angenommene Constitution sprechen, eingehender erörtern. W. H. Perkin jun. und Wm. I. Pope<sup>3)</sup> haben nämlich die Formel einer 1-Methylcyclohexyliden-(4)-essigsäure für eine neue Verbindung in Anspruch genommen, deren Darstellung sie nur in Kürze angedeutet haben. Sie wurde — wenn wir für die vorliegende Frage minder Wichtiges übergehen — aus einer 1-Methylcyclohexan-(4)-essigsäure,



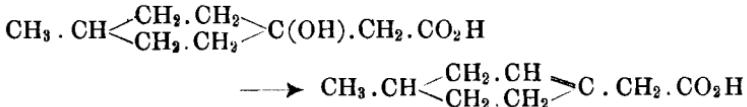
dadurch erhalten, dass diese Säure nach der Volhard'schen Methode in den gebromten Ester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{array}{l} < \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ > \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{CH} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2 \text{R}$  umgewandelt und aus dem Ester durch Erhitzen mit Diäthylanilin Bromwasserstoff abgespalten wurde. Die Autoren nehmen an, dass die Abspaltung des Bromwasserstoffs so erfolgt sein müsse, dass der Ester

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 1171 [1906].

<sup>2)</sup> Nachrichten der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Mathem.-physikal. Klasse 1906, Heft 1, 1.

<sup>3)</sup> Proceed. Chem. Soc. 22, 107 [1906].

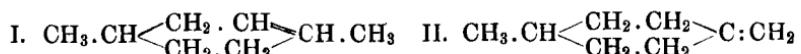
der 1-Methylcyclohexyldien-(4)-essigsäure entstanden sei. Nun ist aber die aus diesem Ester gewonnene Säure von der von uns und von Wallach erhaltenen sicher verschieden. Daraus folgern Perkin und Pope, dass die von uns in die activen Bestandtheile zerlegte Säure nicht die von uns angenommene Constitution besitze, sondern dass die Wasserabspaltung aus der 1-Methylcyclohexanol-(4)-essigsäure-(4) nach dem Schema:



erfolge. Wenn dies der Fall wäre, so enthielte unsere Säure ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, und ihre Spaltung in die optisch-activen Bestandtheile würde kein erhebliches theoretisches Interesse bieten.

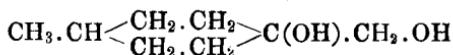
In unserer vorläufigen Mittheilung hatten wir bereits zwei Gründe für die von uns angenommene Constitution mit semicyclischer Bindung angeführt, denen allerdings eine volle Beweiskraft nicht zugesprochen werden kann. Der erste Grund lag in der Bildungsweise. Erfahrungsgemäss spalten  $\beta$ -Oxysäuren beim Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure Wasser unter Bildung von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Säuren ab, während umgekehrt  $\beta, \gamma$ -ungesättigte Säuren unter den gleichen Bedingungen in Lactone umgewandelt werden. Ferner wird unsere Säure durch Alkali glatt in 1-Methylcyclohexanon und Essigsäure gespalten. Letzterem Punkte gegenüber machen Perkin und Pope mit Recht geltend, dass bei  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Säuren anomale Alkalispaltungen nicht ungewöhnlich seien.

Eine allgemeine und specifische Eigenschaft  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Säuren ist es, beim Erhitzen Kohlensäure abzuspalten. Auch unsere Säure geht beim Kochen völlig glatt in den zugehörigen Kohlenwasserstoff über. Wollte man nun annehmen, dass die Säure die ihr von Perkin und Pope zugeschriebene Constitution besitze, so wäre zunächst die Kohlensäureabspaltung ungewöhnlich; ferner müsste der entstehende Kohlenwasserstoff nach Formel I constituiert sein, also



noch ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Hingegen würde aus der 1-Methylcyclohexyldien-(4)-essigsäure der Kohlenwasserstoff von der Formel II entstehen, dessen Structur wegen der Gleichheit der an der semicyclischen Bindung haftenden Atome symmetrisch ist. Nun erwies sich der Kohlenwasserstoff, welcher aus der optisch-activen Säure von uns dargestellt wurde, tatsächlich als völlig

inaktiv. Die Constitution dieses Kohlenwasserstoffes, welchen Wallach<sup>1)</sup> schon vor uns in gleicher Weise aus der inactiven Säure dargestellt hatte, hat dieser Autor ferner einwandsfrei dadurch bewiesen, dass er ihn durch Oxydation in das Glykol



überführte, welches durch Wasserabspaltung den Hexahydro-*p*-tolylaldehyd lieferte.

Obwohl es uns bisher nicht gelungen ist, die 1-Methylcyclohexylen-(4)-essigsäure durch Oxydation zum Methylcyclohexanon abzubauen, so sehen wir doch durch die bisher festgestellten Thatsachen ihre Constitution nach dem heutigen Stande unserer Wissenschaft als erwiesen an. Keines Falles halten wir die bisher veröffentlichten Beobachtungen Perkin und Pope's für geeignet, begründete Zweifel an unseren Schlüssen zu erwecken. Diese Autoren haben die Constitution ihrer Säure lediglich aus der Bildungsweise erschlossen. Nun wissen wir — es sei nur an die schönen Untersuchungen Baeyer's in der Carvonreihe erinnert —, dass Bromwasserstoffabspaltungen in der Terpenreihe anomal verlaufen können. Eine solche Reaction darf also nur mit äusserster Vorsicht für einen Constitutionsbeweis verwendet werden.

#### *d*-1-Methyl-hexylen-(4)-essigsäure.

In unserer vorläufigen Mittheilung haben wir die Darstellung des rohen Cinchoninsalzes dieser Säure beschrieben. Es schmolz bei 56—63° und lieferte eine Säure vom Drehungsvermögen + 9.3° in 5-prozentiger Benzollösung. Es ist uns inzwischen gelungen, das Cinchoninsalz durch Umkristallisiren aus hochsiedendem Ligroin, in welchem es in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich ist, rein darzustellen. Es krystallisiert in weissen, bei 62—64° schmelzenden Nadeln. Die daraus abgeschiedene Säure zeigte bei 19° im 2 dm-Rohr für  $c = 20$ ,  $\alpha_D = + 6.40^\circ$ , also  $[\alpha]_D = + 16.00^\circ$ ,  
 »  $c = 5$ ,  $\alpha_D = + 1.56^\circ$ , »  $[\alpha]_D = + 15.60^\circ$ .

Das Kaliumsalz zeigte bei 19° im 2 dm-Rohr

für  $c = 15.53$ ,  $\alpha_D = 3.77^\circ$ , also  $[\alpha]_D = + 12.14^\circ$ ,  
 »  $c = 7.77$ ,  $\alpha_D = 1.85^\circ$ , »  $[\alpha]_D = + 11.91^\circ$ .

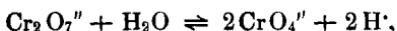
Aus der Mutterlauge von der Darstellung des rohen Cinchoninsalzes wurde die *l*-Säure abgeschieden. Ihr Drehungsvermögen betrug — 12.80° ( $c = 5$ ), sie enthält also über 90 pCt. an *l*-Säure.

<sup>1)</sup> a. a. O.

Auf die Thatsache, dass die activen Säuren und die inactive Säure den gleichen Schmelzpunkt zeigen, haben wir schon früher hingewiesen. Wir haben inzwischen festgestellt, dass auch die Mischungen die gleiche Schmelztemperatur zeigen. Demnach bilden die *d*- und *l*-Säure Mischkristalle.

315.<sup>3</sup> J. Sand: Hydrolyse der Dichromate und Polymolybdate.  
[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]  
(Eingegangen am 28. Mai 1906.)

Um eine Untersuchung über die elektrochemischen Beziehungen zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen des Molybdäns<sup>1)</sup>, insbesondere über die unvollständige Reduction der Molybdänsäure zu Salzen des fünfwerthigen Molybdäns durch Bromwasserstoffsäure durchführen zu können, erwies es sich als nothwendig, das Gleichgewicht zahlenmäßig zu bestimmen, das sich in angesäuerten Polymolybdatlösungen zwischen Polymolybdat-Ionen, Normalmolybdat-Ionen ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) und Wasserstoff-Ionen einstellt. Die Gleichgewichtsconstante dieser Hydrolyse wie die der analogen, umkehrbaren Reaction,



lässt sich nun herleiten aus Messungen über die Reactionsgeschwindigkeit, mit der Polymolybdate und Dichromate aus neutralen Kaliumjodid-Kaliumjodat Lösungen Jod frei machen<sup>2)</sup>. In Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Kaestle wurden die kinetischen Versuche mit Dichromat (auch mit Pyrophosphat) in Angriff genommen, die entsprechende Verseifung der Polymolybdate durch das Kalium-Jodid-Jodat-Gemisch wird von Hrn. Dr. Eisenlohr bearbeitet.

Die theoretische Grundlage der Methode sei hier kurz geschildert, und zwar an der Hand des einfacheren Beispieles der Dichromatverseifung, deren experimentelle Untersuchung schon zu glatten Resultaten geführt hat.

Löst man reines Kaliumdichromat in Wasser, so wird eine, wenn auch geringfügige Hydrolyse einsetzen, die der Lösung geringe Con-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 1761 [1906].

<sup>2)</sup> Das Endstadium dieser Reaction wurde zur quantitativen Bestimmung von Dichromaten und Polymolybdaten verwertet von A. Stock, diese Berichte 34, 467 [1901] bzw. B. Glasmann, diese Berichte 38, 193 [1905].