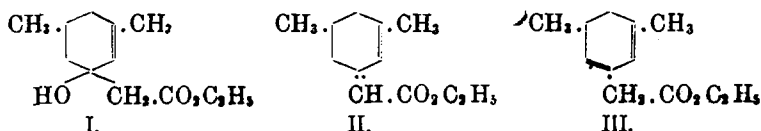


174. K. v. Auwers und W. Treppmann: Zur Kenntnis ungesättigter hydroaromatischer Säuren.

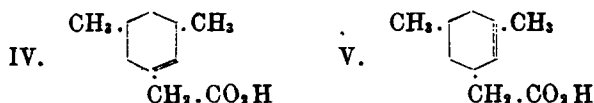
(Eingegangen am 6. August 1915.)

Wenn man dem 1.3-Dimethyl-cyclohexen-3-ol-5-essigsäureäthylester-5 (I.) Wasser entzieht, so entsteht, wie früher<sup>1)</sup> gezeigt wurde, in guter Ausbeute der Ester II mit einer endo- und einer semi-cyclischen Doppelbindung, während die isomere Verbindung III entweder gar nicht oder nur in untergeordneter Menge gebildet wird.



Auch die freie Säure konnte bisher nur in der dem Symbol II entsprechenden Form erhalten werden, was insofern bemerkenswert ist, als im allgemeinen Methen-Derivate leicht in die Isomeren mit endocyclischer Doppelbindung übergeführt werden können.

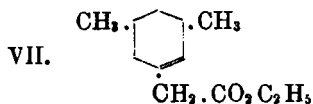
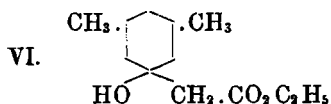
Um die Eigenschaften dieser chemisch noch kaum untersuchten Säure näher kennen zu lernen, haben wir zunächst ihr Verhalten bei der Reduktion geprüft. Als  $\alpha\beta, \gamma\delta$ -ungesättigte Verbindung konnte sie nach bekannten Analogien zu der  $\Delta\beta, \gamma$ -Säure IV reduziert werden; es war jedoch auch denkbar, daß die semicyclische Doppelbindung zuerst gelöst werden und somit der Körper von der Formel V entstehen würde.



Bei der Einwirkung von Natriumamalgam wurde in der Hitze und in der Kälte, wie bei einem früheren Vorversuch, eine ölige Säure von der Formel  $C_{10}H_{16}O_2$  erhalten, deren Siedepunkt den früheren Angaben entsprach. So wurde an verschiedenen Präparaten beobachtet: Sdp.<sub>760</sub> = 159–160°; Sdp.<sub>19</sub> = 161°; Sdp.<sub>2</sub> = 119–120°. Um die Konstitution dieser Substanz festzustellen, hatte man sie seinerzeit oxydiert und dabei eine ölige Ketomonocarbonsäure gewonnen, deren Silbersalz bei der Analyse annähernd auf die Formel  $C_9H_{15}O_3Ag$  stimmende Werte lieferte. Da dieser Befund zugunsten der Formel IV sprach, suchten wir die Identität der Säure dadurch

<sup>1)</sup> Auwers und Peters, B. 43, 3094 [1910].

festzustellen, daß wir jene Säure auf anderem Wege bereiteten, nämlich ausgehend vom 1,3-Dimethyl-cyclohexanon-5. Mit Zink und Bromessigester konnte leicht nach der Wallachschens Methode der 1,3-Dimethyl-cyclohexanol-5-essigsäureäthylester (VI.) gewonnen werden. Der daraus durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat entstehende ungesättigte Ester mußte der Formel VII entsprechen,



da bei dieser Reaktion die doppelte Bindung nach den bisherigen Erfahrungen im Gegensatz zu dem Verhalten der ungesättigten Cyclohexenol-carbonsäureester stets in den Kern tritt. Das Verseifungsprodukt dieses Esters war anfangs auch ölig und siedete ungefähr bei der gleichen Temperatur wie die durch Reduktion gewonnene Säure, beispielsweise bei 148—150° unter 15 mm Druck. Nach einiger Zeit erstarrte die Verbindung aber zu einer festen Krystallmasse und konnte durch Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther auf den konstanten Schmp. 56—57° gebracht werden. Versuche, die flüssige Säure durch Impfen mit der festen zum Erstarren zu bringen, schlugen fehl. Entweder waren also die beiden Säuren wider Erwarten verschieden, oder die ölige Säure wurde durch eine Verunreinigung hartnäckig flüssig erhalten.

In ihren physikalischen Konstanten stimmten die feste Säure — in unterkühltem Zustand — und die flüssige völlig überein, denn bei zwei Präparaten der flüssigen und einem der festen Verbindung wurde  $d_4^{20} = 0.993$  und  $n_D^{20} = 1.477$  gefunden. Doch konnte dies nicht als beweisend für die Identität angesehen werden, da sich die isomere  $\Delta^{7,8}$ -Verbindung (V.) in ihren physikalischen Eigenschaften voraussichtlich nur wenig von der  $\Delta^{3,7}$ -Säure (IV.) unterscheiden wird.

Allerdings erwiesen sich auch die Präparate des Äthylesters aus flüssiger oder fester Säure physikalisch gleich, doch war auch dies kein hinreichender Beweis für die chemische Gleichheit der Säuren.

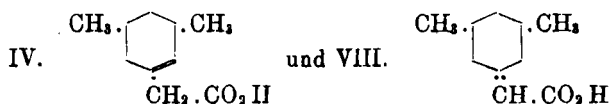
Es mußte daher versucht werden, ein charakteristisches festes Derivat aus beiden Säureproben darzustellen. Die Salze waren dazu wenig geeignet, da sie meist amorph sind und überdies leicht hydrolytisch gespalten werden. Dagegen konnte aus dem Chlorid der Säure, das mit Thionylchlorid bereitet wurde, ein gut krystallisiertes Amid gewonnen werden, das bei 152—154° schmolz, mochte es aus fester oder flüssiger Säure dargestellt worden sein. Auch das Aussehen der Krystalle und die Mischprobe bestätigten die Identität, und da auch

die Ausbeute aus beiden Säureproben gleich gut war, dürfte damit die Gleichheit der Säuren als bewiesen angesehen werden.

Die Erwartung, durch Verseifung des aus der flüssigen Säure erhaltenen Amids nun auch diese in festem Zustand zu gewinnen, erfüllte sich allerdings nicht, denn die zurückgebildete Säure blieb nach wie vor ölig, stimmte aber in ihren sonstigen Eigenschaften wieder mit allen übrigen Präparaten überein. Da das Amid zur vollständigen Verseifung sehr lange mit starker alkoholischer Lauge gekocht werden mußte, ist möglicherweise während des Prozesses ein kleiner Teil der Säure isomerisiert und so von neuem verunreinigt worden. Übrigens ist es eine bekannte Erscheinung, daß die Schmelzpunkte ungesättigter cyclischer Säuren selbst durch kleine Beimengungen fremder Substanzen unter Umständen stark beeinflußt werden, so daß der vorliegende Fall nichts besonders auffallendes bietet.

Man kann somit aus den früheren und den neuen Beobachtungen den Schluß ziehen, daß bei der Reduktion der 1.3-Dimethyl-cyclohexen-3-methencarbonsäure-5 in der Hauptsache die 1.3-Dimethyl-cyclohexen-4-yl-essigsäure-5 (IV.) entsteht, die Reaktion also ebenso wie bei den entsprechend gebauten aliphatischen Säuren verläuft. Die Frage, ob daneben eine gewisse Menge der isomeren  $\Delta^3$ -Säure (V.) gebildet wird, läßt sich vorläufig nicht beantworten.

Ohne Kenntnis der spektrochemischen Konstanten der verschiedenen Säurepräparate und ihrer Ester hätte man auf die Vermutung kommen können, daß die Wasserabspaltung aus dem Dimethyl-cyclohexanol-carbonsäureester ausnahmsweise zu einer Verbindung mit semicyclischer Doppelbindung geführt hätte, daß also die flüssige und die feste Substanz isomer im Sinne der Formeln:



wären. Dann hätten jedoch die feste Säure und ihre Ester kräftige Exaltationen des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens aufweisen müssen, denn nach früheren Untersuchungen<sup>1)</sup> ist bei derartigen Substanzen die spezifische Refraktion um etwa + 0.8—1.0 und die spezifische Dispersion um + 30—40% erhöht. In Wirklichkeit sind aber diese Konstanten bei allen auf verschiedenen Wegen gewonnenen, flüssigen und festen Präparaten der Säure und ebenso bei den daraus dargestellten Estern gleich und liegen ungefähr an der Grenze des

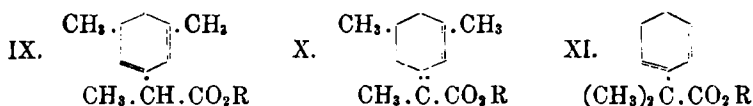
<sup>1)</sup> Auwers und Ellinger, A. 387, 210 ff. [1912].

Normalen, wie man es bei symmetrischen Triderivaten in der Regel findet.




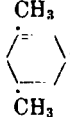
Um jeden Zweifel auszuschließen, haben wir überdies die Säure mit semicyclischer Doppelbindung, die 1.3-Dimethyl-cyclohexy-liden-essigsäure-5 oder 1.3-Dimethyl-cyclohexan-methen-carbonsäure-5, dargestellt, indem wir nach Wallach die freie Dimethyl-cyclohexanol-essigsäure mit Essigsäureanhydrid kochten. Die erhaltene Säure war gleichfalls fest, schmolz aber erst bei 126°, und ihre Ester zeigten das erwartete optische Verhalten, denn für  $E_{\Sigma D}$  wurde beim Methyl- und Äthylester +1.01 und +0.91 gefunden und für  $E_{\Sigma \gamma} - \Sigma_{\alpha}$  +33% und +30%. Auffallenderweise ließ sich die Säure im Gegensatz zur einfachen Methen-cyclohexan-carbonsäure mit Natriumamalgam nicht reduzieren, obwohl beide Methylgruppen von der Doppelbindung entfernt stehen.

Über die Umwandlung dieser Säure in das 1.3-Dimethyl-5-methen-cyclohexan wird an anderer Stelle berichtet.

Wird 1.3-Dimethyl-cyclohexen-3-on-5 mit Zink und  $\alpha$ -Brom-propionsäureester kondensiert, so können theoretisch aus dem primären Reaktionsprodukt durch Wasserabspaltung die isomeren ungesättigten Ester IX und X entstehen, während die Kondensation mit  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester ausschließlich zu einer Verbindung mit zwei endocyclischen Doppelbindungen — Formel XI — führen sollte.




Die Versuche zeigten, daß im ersten Fall die Reaktion — zum mindesten überwiegend — wie bei der Einwirkung von Brom-essig-ester verläuft, d. h. das Produkt von der Formel X gebildet wird. Denn der erhaltene Ester besaß ein stark erhöhtes Brechungs- und Zerstreuungsvermögen, und zwar entsprachen die beobachteten Exaltationen vollkommen dem, was theoretisch zu erwarten war. Denn wie die Kondensationsprodukte aus Brom-essigester optisch mit den Estern der Zimtsäure zu vergleichen sind und dementsprechende Exaltationen besitzen, bilden die aus Brom-propionsäureestern entstehenden Substanzen Gegenstücke zu  $\alpha$ -alkylierten Zimtsäureestern und werden daher ähnliche spektrochemische Konstanten wie diese aufweisen. Daß dies tatsächlich zutrifft, zeigt die folgende Zusammenstellung:

|  | $E\mathcal{E}_\alpha$ | $E\mathcal{E}_D$ | $E\mathcal{E}_\beta - \mathcal{E}_\alpha$ | $E\mathcal{E}_\gamma - \mathcal{E}_\alpha$ |
|--|-----------------------|------------------|---|--|
|  $\text{CH:CH.C:O}$<br>$\text{OC}_2\text{H}_5$            | + 1.95                | + 2.10           | + 92 %                                    | + 105 %                                    |
|  $\text{CH.C:O}$<br>$\text{OC}_2\text{H}_5$               | + 2.19                | + 2.34           | + 105 %                                   | + 113 %                                    |
|  $\text{CH:C-C:O}$<br>$\text{H}_3\text{C OC}_2\text{H}_5$ | + 1.60                | + 1.72           | + 72 %                                    | + 81 %                                     |
|  $\text{C-C:O}$<br>$\text{CH}_3 \text{ OC}_2\text{H}_5$   | + 1.41                | + 1.52           | + 80 %                                    | + 87 %                                     |

In beiden Fällen drückt also das als »störender« Substituent in die Konjugation eingetretene Methyl die Exaltationen in bekannter Weise herab.

Die bei dem hydroaromatischen Ester erhaltenen Werte werden sich bei der Nachprüfung vielleicht noch etwas ändern, da die bisher untersuchten Präparate nur durch fraktionierte Destillation gereinigt wurden und bei der Verseifung ein Gemisch zweier isomerer Säuren lieferten. Trotz vieler Bemühungen ist eine glatte Trennung der Isomeren bisher nicht gelungen, so daß auf die Darstellung und optische Untersuchung einheitlicher Esterpräparate aus den reinen Säuren vorläufig verzichtet werden mußte, doch soll versucht werden, diese notwendige Ergänzung noch nachzuholen.

Auch das aus dem Keton und  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester entstehende Reaktionsprodukt ist nicht ganz einheitlich, doch gelang es hier, eine wohlcharakterisierte Säure zu isolieren, die alle Merkmale der Reinheit aufwies und als die 1.3-Dimethyl-cyclohexa-

dien-3.5-yl-isobuttersäure-5,   $\text{C(CH}_3)_2\text{.CO}_2\text{H}$ , anzusehen

ist. Der aus dem Silbersalz der Säure und Jodäthyl dargestellte Äthylester der Säure wich in seinen physikalischen Eigenschaften nur wenig von dem ursprünglichen, nur durch Rektifikation gereinigten Präparat ab, so daß dieses im wesentlichen aus diesem Ester bestehen haben dürfte.

In bemerkenswertem Gegensatz zu den aus Bromessigsäure- und Brompropionsäure-ester gewonnenen Verbindungen besitzt dieser Ester

nur schwache spektrochemische Exaltation, denn an dem reinen Präparat wurden folgende Werte erhalten:

|                     |              |                                      |                                |
|---------------------|--------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| $E \Sigma_{\alpha}$ | $E \Sigma_D$ | $E \Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha}$ | $E \Sigma_T - \Sigma_{\alpha}$ |
| + 0.37              | + 0.39       | + 20 %                               | + 22 %                         |

Auch dies entspricht der Erwartung und dem andersartigen Bau des Isobuttersäure-Derivats, denn in seinem Molekül befindet sich an Stelle der gehäuften Konjugation nur eine einfache, die noch dazu gestört ist.

Die schwierige Beschaffung der Säure hat vorläufig ihre nähere chemische Untersuchung verhindert, und so ist ihre Konstitution bis auf weiteres nur aus ihrer Bildungsweise und ihrem optischen Verhalten abgeleitet worden. Da jedoch irgendwelche molekulare Umlagerung bei ihrem Entstehungsprozeß wenig wahrscheinlich ist und ihre optischen Eigenschaften mit der angenommenen Struktur gut im Einklang stehen, darf die Formel als ziemlich sicher betrachtet werden. Auch die Tatsache, daß die Säure durch Natriumamalgam nicht reduziert wird, stimmt zu der Formel, wenn auch diesem Argument keine große Beweiskraft zukommt.

Das Studium dieser Säure und verwandter Verbindungen soll gleichfalls fortgesetzt werden.

### Experimentelles

#### *1.3-Dimethyl-cyclohexen-4-yl-essigsäure-5.*

##### *A. Aus 1.3-Dimethyl-cyclohexen-3-methencarbonsäure-5.*

Das Ausgangsmaterial wurde aus 1.3-Dimethyl-cyclohexen-3-on-5, Zink und Bromessigsäure-äthylester in der früher<sup>1)</sup> beschriebenen Weise dargestellt.

Zur Reduktion trug man in die dünne sodaalkalische Lösung der zweifach ungesättigten Säure allmählich etwa das Vierfache der theoretischen Menge an 2-proz. Natriumamalgam ein und leitete gleichzeitig Kohlendioxyd durch die Flüssigkeit. Auf dem Wasserbad war die Reaktion bei Verarbeitung von 10 g Säure schon nach wenigen Stunden vollendet; da jedoch die Ausbeute an reiner Säure besser zu sein schien, wenn man bei Zimmertemperatur arbeitete, zog man dies vor, obwohl die Reduktion dann etwa 2 Tage dauerte. Da die einfach ungesättigte Säure merklich löslich in Wasser ist, schüttelte man die Flüssigkeit nach dem Ansäuern etwa 20-mal mit Äther aus, trocknete dann über Chlorcalcium, verjagte den Äther und destillierte die Säure im Vakuum. Die Ausbeute betrug 50—60 % der Theorie.

<sup>1)</sup> B. 43, 3103 [1910].

Die farblose, ölige Säure konnte auch durch Abkühlen auf  $-18^{\circ}$  und Kratzen nicht zum Erstarren gebracht werden. In chloroformischer Lösung nahm sie 1 Molgew. Brom auf.

Von den drei optisch untersuchten Präparaten war das erste durch Reduktion in der Kälte, das zweite durch Reduktion in der Wärme, das dritte durch Verseifung des Amids (vergl. unten) gewonnen worden.

I. Sdp.<sub>3.5</sub> = 119–120°. —  $d_4^{17.4} = 0.9958$ ; daraus  $d_4^{17.8} = 0.9954$ . —  $d_4^{20} = 0.994$ . —  $n_{\alpha} = 1.47476$ ,  $n_D = 1.47790$ ,  $n_{\beta} = 1.48506$ ,  $n_{\gamma} = 1.49130$  bei  $17.8^{\circ}$ . —  $n_D^{20} = 1.4769$ .

II. Sdp.<sub>20</sub> = 159–160°. —  $d_4^{17.6} = 0.9949$ . —  $d_4^{20} = 0.993$ . —  $n_{\alpha} = 1.47476$ ,  $n_D = 1.47780$ ,  $n_{\beta} = 1.48501$ ,  $n_{\gamma} = 1.49125$  bei  $17.6^{\circ}$ . —  $n_D^{20} = 1.4767$ .

III. Sdp.<sub>14.5</sub> = 148.6–150°. —  $d_4^{14.5} = 0.9974$ . —  $d_4^{20} = 0.992$ . —  $n_{\alpha} = 1.47495$ ,  $n_D = 1.47775$ ,  $n_{\beta} = 1.48506$ ,  $n_{\gamma} = 1.49096$  bei  $14.5^{\circ}$ . —  $n_D^{20} = 1.4753$ .

|  | $M_{\alpha}$ | $M_D$  | $M_{\beta} - M_{\alpha}$ | $M_{\gamma} - M_{\alpha}$ |
|--|--------------|--------|--------------------------|---------------------------|
| Ber. für $C_{10}H_{16}O'O''$ . . . . . | 47.00        | 47.25  | 0.82                     | 1.32                      |
| Gef. { I . . . . .                     | 47.53        | 47.80  | 0.88                     | 1.41                      |
| II . . . . .                           | 47.55        | 47.81  | 0.88                     | 1.41                      |
| III . . . . .                          | 47.45        | 47.69  | 0.86                     | 1.36                      |
| EM (Mittel) . . . . .                  | + 0.51       | + 0.52 | + 0.05                   | + 0.07                    |
| EΣ ( » ) . . . . .                     | + 0.30       | + 0.31 | + 6%                     | + 5%                      |

*Äthylester.* Wurde aus der Säure durch Erwärmen mit absolutem Alkohol und Schwefelsäure dargestellt und in der üblichen Weise gereinigt.

Farbloses Öl. Lagert ein Molekül Brom an unter Bildung einer flüssigen Verbindung.

Sdp.<sub>13.5</sub> = 114–115.4°. —  $d_4^{20.2} = 0.9375$ ; daraus  $d_4^{20.3} = 0.9374$ . —  $d_4^{20} = 0.938$ . —  $n_{\alpha} = 1.45481$ ,  $n_D = 1.45753$ ,  $n_{\beta} = 1.46416$ ,  $n_{\gamma} = 1.46965$  bei  $20.3^{\circ}$ . —  $n_D^{20} = 1.4577$ .

|  | $M_{\alpha}$ | $M_D$  | $M_{\beta} - M_{\alpha}$ | $M_{\gamma} - M_{\alpha}$ |
|--|--------------|--------|--------------------------|---------------------------|
| Ber. für $C_{11}H_{20}O'O''$ . . . . . | 56.32        | 56.60  | 0.96                     | 1.55                      |
| Gef. . . . .                           | 56.76        | 57.05  | 1.00                     | 1.59                      |
| EM . . . . .                           | + 0.44       | + 0.45 | + 0.04                   | + 0.04                    |
| EΣ . . . . .                           | + 0.22       | + 0.23 | + 4%                     | + 3%                      |

0.1710 g Sbst.: 0.4604 g  $CO_2$ , 0.1611 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{20}O_2$ . Ber. C 73.5, H 10.3.

Gef. » 73.4, » 10.5.

*Amid.* Das Amid ließ sich aus dem Ester und konzentriertem Ammoniak schlecht darstellen, wurde dagegen in annähernd quantitativer Ausbeute über das Chlorid gewonnen.

Man erwärmte die Säure gelinde mit etwa der fünffachen Menge Thionylchlorid und ließ dann die Lösung sehr langsam in eiskaltes wäßriges Ammoniak tropfen. Das ausgeschiedene Amid wurde mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert.

Kleine, weiße Blättchen vom Schmp. 152—154°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol; in den meisten anderen Mitteln kaum löslich.

0.2468 g Sbst.: 18.5 ccm N (22.5°, 757 mm).

$C_{10}H_{17}ON$ . Ber. N 8.4. Gef. N 8.4.

Als 8 g Amid mit alkoholischer Natronlauge — aus 7 g Natrium — gekocht wurden, war die Verseifung nach 2 Tagen annähernd vollendet. Die zurückgewonnene Säure blieb, wie das ursprüngliche Präparat, ölig.

#### B. Aus 1.3-Dimethyl-cyclohexanon.

*1.3-Dimethyl-cyclohexanol-5-essigsäureäthylester-5.* Wurde aus dem oben genannten Keton, Zink und Bromessigsäure-äthylester unter Zusatz von Benzol als Verdünnungsmittel nach dem bekannten Wallach'schen Verfahren dargestellt. Die Ausbeute betrug 90 % der Theorie.

Farbloses, dickflüssiges Öl von angenehmem, aromatischem Geruch, das unter 18 mm Druck bei 137.5—139° siedet.

0.1698 g Sbst.: 0.4197 g  $CO_2$ , 0.1605 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{22}O_3$ . Ber. C 67.2, H 10.4.

Gef. » 67.4, » 10.6.

$d_4^{14.9} = 0.9895$ . —  $d_4^{20} = 0.985$ . —  $n_D = 1.45442$ ,  $n_D = 1.45664$ ,  $n_D = 1.46269$ ,  $n_D = 1.46777$  bei 14.9°. —  $n_D^{20} = 1.4543$ .

|                            | $M_\alpha$ | $M_D$  | $M_\beta - M_\alpha$ | $M_\gamma - M_\alpha$ |
|----------------------------|------------|--------|----------------------|-----------------------|
| Ber. für $C_{12}H_{22}O_3$ | 58.34      | 58.59  | 0.88                 | 1.43                  |
| Gef. . . . .               | 58.66      | 58.91  | 0.92                 | 1.49                  |
| EM . . . . .               | + 0.32     | + 0.32 | + 0.04               | + 0.06                |
| EZ . . . . .               | + 0.15     | + 0.15 | + 5 %                | + 4 %                 |

*1.3-Dimethyl-cyclohexen-4-yl-essigsäureäthylester-5.* Je 20 g des Esters der Oxyssäure wurden mit 40 g fein gepulvertem Kaliumbisulfat 3 Stunden im Ölbad auf 160° erhitzt. Die Aufarbeitung geschah in der gewöhnlichen Weise. Die Ausbeuten betrugen durchschnittlich 82 % der Theorie.

Farbloses Öl, das ähnlich wie Benzoesäureäthylester riecht.

Da der Ester (I) auch nach der Rektifikation noch schwach bromhaltig war, wurde zur Kontrolle der optischen Bestimmungen



ein zweites Präparat (II) aus dem Silbersalz der reinen Säure und Jodäthyl dargestellt.

I.  $\text{Sdp.}_{13} = 116.5\text{--}118.5^\circ$ . —  $d_4^{13.8} = 0.9455$ . —  $d_4^{20} = 0.940$ . —  $n_a = 1.45901$ ,  $n_D = 1.46178$ ,  $n_\beta = 1.46869$ ,  $n_\gamma = 1.47458$  bei  $13.8^\circ$ . —  $n_D^{20} = 1.4590$ .

II.  $\text{Sdp.}_{14} = 116^\circ$ . —  $d_4^{13.15} = 0.9418$ ; daraus  $d_4^{13.3} = 0.9417$ . —  $d_4^{20} = 0.936$ . —  $n_a = 1.45796$ ,  $n_D = 1.46098$ ,  $n_\beta = 1.46774$ ,  $n_\gamma = 1.47354$  bei  $13.3^\circ$ . —  $n_D^{20} = 1.4580$ .

|   | $M_a$  | $M_D$  | $M_\beta - M_a$ | $M_\gamma - M_a$ |
|---|--------|--------|-----------------|------------------|
| Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}'\text{O}''$   <sup>—</sup> | 56.32  | 56.60  | 0.96            | 1.55             |
| Gef. { I. . . . .   | 56.72  | 57.01  | 1.03            | 1.65             |
| II. . . . .   | 56.83  | 57.16  | 1.04            | 1.66             |
| EM (von II) . . . . .   | + 0.51 | + 0.56 | + 0.08          | + 0.11           |
| ES ( „ ) . . . . .  | + 0.26 | + 0.29 | + 8 %           | + 7 %            |

*1.3-Dimethyl-cyclohexen-4-yl-essigsäure-5.* Zur Verseifung wurde der Ester 1 Stunde mit überschüssiger Natriumäthylatlösung auf dem Wasserbade erhitzt. Man trieb darauf den Alkohol und Reste unverseiften Esters mit Wasserdampf ab, säuerte den Rückstand an, zog 10-mal mit Äther aus, verdampfte nach dem Trocknen über Chlorcalcium den Äther und destillierte den Rückstand im Vakuum. Unter 15 mm Druck ging die Säure bei  $150\text{--}151^\circ$  über und erstarrte nach einiger Zeit zu einer strahligen Krystallmasse. Aus niedrigsiedendem Petroläther konnte die Verbindung in durchsichtigen, glasglänzenden Blättchen gewonnen werden, die bei  $56\text{--}57^\circ$  schmolzen. In allen übrigen organischen Mitteln ist die Substanz sehr leicht löslich.

Der Körper wurde in unterkühltem Zustand optisch untersucht.

$d_4^{12.0} = 0.9998$ ; daraus  $d_4^{11.4} = 1.0003$ . —  $d_4^{20} = 0.993$ . —  $n_a = 1.47762$ ,  $n_D = 1.48047$ ,  $n_\beta = 1.48825$ ,  $n_\gamma = 1.49468$  bei  $11.4^\circ$ . —  $n_D^{20} = 1.4766$ .

|   | $M_a$  | $M_D$  | $M_\beta - M_a$ | $M_\gamma - M_a$ |
|---|--------|--------|-----------------|------------------|
| Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}'\text{O}''$   <sup>—</sup> | 47.00  | 47.25  | 0.82            | 1.32             |
| Gef. . . . .  | 47.55  | 47.79  | 0.90            | 1.44             |
| EM . . . . .  | + 0.55 | + 0.54 | + 0.08          | + 0.12           |
| ES . . . . .  | + 0.33 | + 0.32 | + 10 %          | + 9 %            |

### *1.3-Dimethyl-cyclohexylden-essigsäure-5.*

(1.3-Dimethyl-cyclohexan-methencarbonsäure-5).

*1.3-Dimethyl-cyclohexanol-5-essigsäure-5.* Wurde der oben beschriebene Ester dieser Säure mit der berechneten Menge wäßrig-alkoholischer Lauge verseift, so wurde er zum Teil hydrolytisch ge-

spaltet. Glatt verlief dagegen die Verseifung, wenn in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat in berechneter Menge erwärmt wurde. Schon nach wenigen Augenblicken schied sich ein Brei des Natriumsalzes ab, das durch Einleiten von Wasserdampf wieder in Lösung gebracht und gleichzeitig von Alkohol befreit wurde. Beim Ansäuern fiel die Oxysäure erst ölig aus, erstarrte aber bald zu einer gelblich-weißen, harten Krystallmasse, die darauf mehrfach aus Benzin umkrystallisiert wurde.

Glasglänzende Prismen vom Schmp. 97—98°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln, mit Ausnahme von Benzin und Petroläther.

0.1450 g Sbst.: 0.3441 g CO<sub>2</sub>, 0.1294 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 64.5, H 9.7.

Gef. » 64.7, » 10.0.

*1.3-Dimethyl-cyclohexyliden-essigsäure-5.* Je 5 g Oxysäure wurden 3 Stunden mit 6 g Essigsäureanhydrid gekocht. Nach dem Eingießen in Wasser erstarrte das Reaktionsprodukt allmählich zu einer harten krystallinischen Masse, die aus verdünntem Methylalkohol gut umkrystallisiert werden konnte. Auch durch Destillation mit Wasserdampf ließ sich die Säure leicht reinigen. Ausbeute: 66% d. Th.

Harte, farblose, glasglänzende, prismatische Krystalle. Schmp. 126°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol, Benzin und Petroläther; desgleichen in Wasser.

0.1854 g Sbst.: 0.4876 g CO<sub>2</sub>, 0.1579 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 71.4, H 9.6.

Gef. » 71.7, » 9.5.

*Methylester.* Aus dem Silbersalz und Jodmethyl.

Farbloses, angenehm aromatisch riechendes Öl, das unter 14 mm Druck bei 113—113.4° siedet.

$d_4^{15.15} = 0.9568$ ; daraus  $d_4^{15.0} = 0.9569$ . —  $d_4^{20} = 0.953$ . —  $n_\alpha = 1.47252$ ,  $n_D = 1.47628$ ,  $n_\beta = 1.48477$ ,  $n_\gamma = 1.49251$  bei 15.0°. —  $n_D^{20} = 1.4740$ .

|   | M <sub>c</sub> | M <sub>D</sub> | M <sub>β</sub> -M <sub>α</sub> | M <sub>γ</sub> -M <sub>α</sub> |
|---|----------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Ber. für C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O'O'' <sub>1</sub> = . . | 51.72          | 51.98          | 0.89                           | 1.44                           |
| Gef. . . . .  | 53.35          | 53.71          | 1.18                           | 1.92                           |
| EM . . . . .  | + 1.63         | + 1.83         | + 0.29                         | + 0.48                         |
| EΣ . . . . .  | + 0.90         | + 1.01         | + 33%                          | + 33%                          |

0.1543 g Sbst.: 0.4111 g CO<sub>2</sub>, 0.1341 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.5, H 10.0.

Gef. » 72.7, » 9.7.

*Äthylester.* Aus dem Silbersalz und Jodäthyl.

Farbloses Öl. Sdp.<sub>13</sub> = 126–128°.

$d_4^{18.25} = 0.9426$ . —  $d_4^{20} = 0.941$ . —  $n_a = 1.46902$ ,  $n_D = 1.47307$ ,  $n_\beta = 1.48079$ ,  $n_\gamma = 1.48825$  bei 18.25°. —  $n_D^{20} = 1.4723$ .

|  | $M_a$  | $M_D$  | $M_\beta - M_a$ | $M_\gamma - M_a$ |
|--|--------|--------|-----------------|------------------|
| Ber. für $C_{12}H_{20}O^{\prime}O''$ . . . . . | 56.32  | 56.60  | 0.96            | 1.55             |
| Gef. . . . .                                   | 57.96  | 58.39  | 1.24            | 2.02             |
| EM . . . . .                                   | + 1.64 | + 1.79 | + 0.28          | + 0.47           |
| EΣ . . . . .                                   | + 0.84 | + 0.91 | + 29%           | + 30%            |

0.1627 g Sbst.: 0.4372 g CO<sub>2</sub>, 0.1501 g H<sub>2</sub>O.

$C_{12}H_{20}O_2$ . Ber. C 73.4, H 10.3.

Gef. » 73.3, » 10.3.

*α-[1.3-Dimethyl-cyclohexylden]-propionsäure-äthylester-5.*

Das aus Dimethyl-cyclohexanon, Zink und α-Brompropionsäure-äthylester gewonnene Rohprodukt wurde 3 Stunden mit der doppelten Menge Kaliumbisulfat auf 160° erhitzt, und der entstandene zweifach ungesättigte Ester im Vakuum rektifiziert. Ausbeute: 70% d. Th.

Farbloses Öl, das unter 12 mm Druck bei 136–138° siedet.

0.2491 g Sbst.: 0.6884 g CO<sub>2</sub>, 0.2194 g H<sub>2</sub>O.

$C_{13}H_{22}O_2$ . Ber. C 74.9, H 9.7.

Gef. » 75.4, » 9.9.

$d_4^{18.6} = 0.9703$ ; daraus  $d_4^{18.7} = 0.9702$ . —  $d_4^{20} = 0.969$ . —  $n_a = 1.50227$ ,  $n_D = 1.50753$ ,  $n_\beta = 1.52136$ ,  $n_\gamma = 1.53443$  bei 18.7°. —  $n_D^{20} = 1.5069$ .

|  | $M_a$  | $M_D$  | $M_\beta - M_a$ | $M_\gamma - M_a$ |
|--|--------|--------|-----------------|------------------|
| Ber. für $C_{13}H_{22}O^{\prime}O''$ . . . . . | 60.42  | 60.75  | 1.12            | 1.81             |
| Gef. . . . .                                   | 63.35  | 63.91  | 2.02            | 3.39             |
| EM . . . . .                                   | + 2.93 | + 3.16 | + 0.90          | + 1.58           |
| EΣ . . . . .                                   | + 1.41 | + 1.52 | + 80%           | + 87%            |

*α-[1.3-Dimethyl-cyclohexadien-3.5-yl]-isobuttersäure-5.*

*Äthylester.* Der Ester wurde nach bekanntem Verfahren aus Dimethyl-cyclohexanon, Zink und α-Brom-isobuttersäureester und Erhitzen des Rohprodukts mit Kaliumbisulfat auf 180–190° gewonnen. Die Umsetzung des Ketons mit dem bromierten Ester verlief recht glatt, so daß die Ausbeuten regelmäßig befriedigend waren.

Farbloses Öl, das unter 20 mm Druck bei 141–142° siedet.

0.1189 g Sbst.: 0.3300 g CO<sub>2</sub>, 0.1066 g H<sub>2</sub>O.

$C_{14}H_{22}O_2$ . Ber. C 75.6, H 10.0.

Gef. » 75.7, » 10.0.

Optisch untersucht wurden ein Präparat, das durch Rektifikation gereinigt wurde (I.) und eins, das aus dem Silbersalz der reinen Säure mit Jodäthyl dargestellt worden war (II.).

I.  $d_4^{15.3} = 0.9710$ ; daraus  $d_4^{15.0} = 0.9713$ . —  $d_4^{20} = 0.967$ . —  $n_\alpha = 1.48406$ ,  $n_D = 1.48735$ ,  $n_\beta = 1.49630$ ,  $n_\gamma = 1.50372$  bei  $15.0^\circ$ . —  $n_D^{20} = 1.4851$ .

II.  $d_4^{13.6} = 0.9687$ ; daraus  $d_4^{13.4} = 0.9689$ . —  $d_4^{20} = 0.963$ . —  $n_\alpha = 1.48605$ ,  $n_D = 1.48950$ ,  $n_\beta = 1.49858$ ,  $n_\gamma = 1.50654$  bei  $13.4^\circ$ . —  $n_D^{20} = 1.4865$ .

|  | $M_\alpha$ | $M_D$  | $M_\beta - M_\alpha$ | $M_\gamma - M_\alpha$ |
|--|------------|--------|----------------------|-----------------------|
| Ber. für $C_{14}H_{22}O^{\alpha}O''/2$ . . . . . | 65.01      | 65.37  | 1.20                 | 1.92                  |
| Gef. { I. . . . .                                | 65.45      | 65.83  | 1.41                 | 2.25                  |
| II. . . . .                                      | 65.84      | 66.24  | 1.44                 | 2.35                  |
| EM (von II.) . . . . .                           | + 0.83     | + 0.87 | + 0.24               | + 0.43                |
| ES ( » II.) . . . . .                            | + 0.37     | + 0.39 | + 20%                | + 22%                 |

*Freie Säure.* Zur Verseifung kochte man den Ester 4 Stunden mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumäthylat in alkoholischer Lösung, trieb mit Wasserdampf den Alkohol und etwa noch unzersetzten Ester ab und säuerte die alkalische Lösung an. Die Säure fiel regelmäßig zunächst als bräunliches Öl aus, erstarrte aber bald und wurde durch Umkrystallisieren aus Petroläther gereinigt. Die Ausbeuten an reiner Substanz waren sehr wechselnd, da manchmal der Schmelzpunkt schon nach zweimaligem Umkrystallisieren konstant war, während in andern Fällen die Säure erst nach häufigem Umkrystallisieren richtig schmolz.

Große, sechseckige, farblose Tafeln. Schmp.  $114-115^\circ$ . Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Äther und Benzol. Von 60-prozentiger Essigsäure, Petroläther und Ligroin wird der Körper in der Wärme leicht, in der Kälte schwer aufgenommen. Mit Wasserdampf ist die Säure ziemlich leicht flüchtig.

0.1556 g Sbst.: 0.4223 g  $CO_2$ , 0.1298 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{18}O_2$ . Ber. C 74.2, H 9.3.

Gef. » 74.0, » 9.3.

Das Silbersalz der Säure ist in Wasser schwer, dagegen in Äther leicht löslich.

Greifswald und Marburg, Chemische Institute.