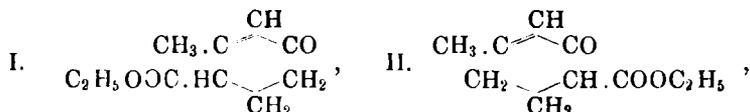


173. Paul Rabe und Fritz Rahm: Ueber die Constitution des sogenannten Hagemann'schen Esters.

[Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Jena.]

(Eingegangen am 27. Februar 1905.)

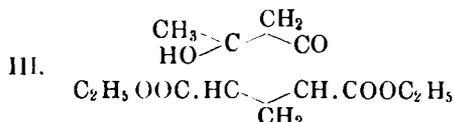
Bei der Einwirkung von Methylenjodid auf Natracetessigester entsteht, wie Hagemann vor längerer Zeit beschrieben hat<sup>1)</sup>, ein Oel, welches sich durch Behandlung mit Natronlauge in einen »neutralen« und einen »aciden« Methylcyclohexenoncarbonsäureester zerlegen lassen soll. Auf Grund des verschiedenen Verhaltens der isomeren Ester kam Hagemann zu der Ansicht, dass der »neutrale« Ester als  $\delta$ -Ketonsäureester (Formel I) und der »saure« als  $\beta$ -Ketonsäureester (II)



aufzufassen wäre. Einige Jahre später theilte Callenbach<sup>2)</sup> mit, dass sich der »neutrale« Ester bei Gegenwart von Natriumäthylat in den »sauren« umlagern soll, und unterschied die beiden Ester als Keto- und Enol-Form des  $\beta$ -Ketonsäureesters (II).

Im Folgenden wird der Nachweis erbracht, dass die fragliche Verbindung nicht zu den  $\beta$ -, sondern zu den  $\delta$ -Ketonsäureestern gehört und als 3-Methyl-cyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäureester-(4) (Formel I) zu bezeichnen ist.

Der aus dem Methylenbisacetessigester durch intramolekulare Atomverschiebung hervorgehende Methyl-cyclohexanolon-dicarbonsäureester<sup>3)</sup> (III) stellt, wie wir gefunden haben, ein bequemes



Material zur Gewinnung des Hagemann'schen Esters dar. Der cyclische Ketonalkohol geht nämlich bei der Behandlung mit Natriumäthylatlösung unter Verlust von einem Molekül Wasser und Abspaltung einer Carbäthoxygruppe in eine Substanz über, welche sich mit der aus Methylenjodid und Acetessigester bereiteten Verbindung als vollkommen identisch erweist.

Nach dieser Darstellungsmethode kann, wie leicht ersichtlich, nur ein  $\beta$ - oder ein  $\delta$ -Ketonsäureester oder endlich ein Gemisch beider

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 876 [1893].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 639 [1897].

<sup>3)</sup> Rabe, Ann. d. Chem. 332, 1 [1904].

Verbindungen vorliegen<sup>1)</sup>. Zwischen diesen Möglichkeiten lässt sich durch Ueberführung in das aromatische System eine Entscheidung treffen. Denn aus dem  $\beta$ -Ketonsäureester müsste eine homologe *o*-Oxybenzoësäure und aus dem  $\delta$ -Ketonsäureester eine homologe *p*-Oxybenzoësäure entstehen. Beide Säuren finden sich in der Literatur beschrieben und besitzen so charakteristische Eigenschaften, dass sie unschwer zu erkennen und auch nebeneinander nachzuweisen sind. Da nun nach der gebräuchlichen Methode durch Anlagerung von Brom und Entziehung von Bromwasserstoff lediglich der Ester der *o*-Methyl-*p*-oxybenzoësäure erhalten wurde, so kommt der von Hagemann entdeckten Verbindung die Formel eines 3-Methylcyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäureesters-(4) (II) zu.

Nach dieser Auffassung liegt in dem Hagemann'schen Ester ein Analogon des Glutaconsäureesters,  $C_2H_5OOC.CH_2.CH:CH.COOC_2H_5$ , vor. Beide Verbindungen enthalten die gleiche Atomgruppe,  $C_2H_5OOC.CH.CH:CH.CO.$ , welche ihren sauren Charakter bedingt. Der Methylcyclohexenoncarbonsäure gehört demnach, ebenso wie der Glutaconsäureester<sup>2)</sup>, zur Klasse der tautomeren Verbindungen.

Nach den Angaben von Hagemann und von Callenbach könnte es scheinen, als ob ihnen die Zerlegung des Methylcyclohexenoncarbonsäureesters in seine beiden desmotrop-isomeren Formen geglückt sei. Dass dies nicht der Fall ist, soll später gezeigt werden.

### Experimentelles.

#### *Darstellung des (3)-Methylcyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäureesters-(4) aus Methyl-cyclohexanolon-dicarbon säureester.*

Nach einer Reihe von vergleichenden Versuchen blieben wir schliesslich bei folgendem Verfahren stehen: Eine Auflösung von 11.5 g Natrium in 250 cem absoluten Alkohols und 136 g Methylcyclohexanolon-dicarbon säureester<sup>3)</sup> (1 Mol. : 1 Mol.) wurde in einem Oelbade, dessen Temperatur allmählich von 95° auf 115° anstieg, am Rückflusskühler erhitzt. Dabei färbte sich die Lösung intensiv gelb, trübte sich und ging schliesslich in eine orange gefärbte, gelatinöse Masse über. Nach zweistündigem Kochen wurde ein grosser Theil des Alkohols bei Minderdruck unter Durchsaugen eines Luftstromes abdestillirt, der Rückstand mit viel Wasser versetzt, Essigsäure bis zur beginnenden Kohlensäureentwicklung hinzugefügt und das ausgeschiedene schwere Oel mit Aether gesammelt. Die über entwässertem Natriumsulfat getrocknete

<sup>1)</sup> Die Lage der doppelten Bindung hat schon Hagemann festgestellt.

<sup>2)</sup> F. Henrich, diese Berichte 31. 2103 [1898]; 32, 668 [1899]; 35, 1633 [1902] und Wiener Monatshefte 20. 539 [1899].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 332, 12 [1904].

ätherische Lösung hinterliess ein Oel, welches durch fractionirte Destillation bei ca. 20 mm Druck zerlegt wurde. So wurden erhalten:

I. Vorlauf vom Sdp. 100—148° bei 20 mm Druck. Derselbe enthielt, wie weiter unten nachgewiesen wird, Acetessigester.

II. Hauptmenge (ca. 58 g) vom Sdp. 150—160° bei 20 mm Druck.

III. Als Rückstand ein zähflüssiges, braunes Oel, welches bisher nicht näher untersucht wurde.

Der so gewonnene analysenreine Methyl-cyclohexanon-carbonsäureester siedet bei 155—156° (F. g. i. D.) und 18 mm Druck. Hagemann<sup>1)</sup> fand den Sdp. 152—155° bei einem Druck von 24 mm. Bei Wiederholung der von Hagemann angegebenen Vorschrift<sup>2)</sup> zur Darstellung des cyclischen Esters aus Methylenjodid und Acetessigester erhielten wir ein Präparat, welches bei 157—159° (F. g. i. D.) und 19—21 mm Druck übergang. Vermuthlich erklärt sich der von uns beobachtete höhere Siedepunkt dadurch, dass sich bei unseren Bestimmungen der Quecksilberfaden ganz im Dampf befand.

Der Methylcyclohexoncarbonsäureester ist von Hagemann und von Callenbach eingehend beschrieben worden. Ihrer Beschreibung möchten wir hinzufügen, dass sich das bisher noch unbekannte *Semicarbazon* gut zu seiner näheren Charakterisirung eignet.

Zu einer alkoholischen Lösung des Esters (0.6 g) wurde eine concentrirte wässrige Auflösung von Semicarbazidchlorhydrat (0.4 g) und Natriumacetat (0.5 g) hinzugegeben. Nach einigen Stunden fiel das Semicarbazon (0.6 g) aus. Für die Analyse wurde es aus viel Wasser umkrystallisirt.

0.1525 g Subst.: 0.3095 g CO<sub>2</sub>, 0.1023 g H<sub>2</sub>O. — 0.1666 g Subst.: 25.4 ccn. N (18.5°, 744 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 55.23, H 7.11, N 17.57.

Gef. » 55.35, » 7.37, » 17.51.

Das Semicarbazon scheidet sich aus verdünntem Alkohol in weissen, feinen Nadeln vom Schmp. 169° ab. Dieselben lösen sich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol.

Zur Reindarstellung des Semicarbazons benutzten wir drei verschiedene Präparate, erstens den »sauren«, zweitens den »neutralen« aus dem cyclischen Ketonalkohol bereiteten Ester<sup>3)</sup> und drittens eine nach der Vorschrift von Hagemann aus Methylenjodid und Acetessigester gewonnene Substanz. Alle Präparate lieferten mit gleicher Ausbeute ein und dasselbe Semicarbazon vom Schmp. 169°

Wie oben erwähnt, bildet sich aus Methylcyclohexanolondicarbonsäureester neben dem Cyclohexoncarbonsäureester in geringer Menge

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 880 [1893].      <sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 876 [1893].

<sup>3)</sup> Auf die vermeintliche Zerlegung des Esters in einen »sauren« und in einen »neutralen« Bestandtheil (man vergleiche diese Berichte 26, 881 [1893]) komme ich später eingehend zurück.

*Acetessigester.* Zu seinem Nachweise wurde der Vorlauf bei Atmosphärendruck ausfractionirt. Das gewonnene Präparat siedete bei 180°, gab mit Phenylhydrazin 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon vom Schmp. 127° und mit Hydrazinhydrat 3-Methyl-5-pyrazolon vom Schmp. 212°.

Die Bildung des Acetessigesters scheint uns einige Beachtung zu verdienen; zeigt sie doch, dass der Vorgang

Acetessigester + Formaldehyd  $\rightarrow$  1.5-Diketon  $\rightarrow$  cyclischer Ketonalkohol

unter geeigneten Bedingungen auch umkehrbar ist<sup>1)</sup>.

*Verwandlung des Methyl-cyclohexenon-carbonsäureesters in  
o-Methyl-p-oxy benzoësäure.*

Da der Methylcyclohexenoncarbonsäureester bei der Einwirkung von Brom dasselbe nicht nur addirt, sondern auch gleichzeitig theilweise Substitution erleidet, ist man gezwungen, nur kleine Mengen des Esters auf einmal zu verarbeiten.

Eine auf der analytischen Waage genau abgewogene Menge von 0.5—0.6 g Ester wurde in 20 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und in diese Lösung aus einer Bürette unter Köhlen mit einer Kältemischung und unter Umschütteln die genau berechnete Menge Brom in ca. 10 ccm Schwefelkohlenstoff tropfenweise ein getragen. Das Brom wurde sofort verschluckt, und bald begann die Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen. Zehn in der gleichen Weise behandelte Portionen wurden vereinigt und blieben unter Durchsaugen eines trocknen Luftstromes stehen. Am anderen Tage wurde der Schwefelkohlenstoff abgetrieben.

Bei Anwendung von 5.2 g »sauren« Esters hinterblieben 4.8 g eines nur wenig Brom enthaltenden, dunkelbraun gefärbten Oeles, welches grösstentheils zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Das Rohproduct besass einen stechenden Geruch und gab in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine ganz schwache röthliche Färbung<sup>2)</sup>. Es wurde in heissem Ligroïn bis auf etwa 0.1 g gelöst. Aus dieser Lösung schieden sich 2.8 g und nach dem Einengen noch 0.1 g fast bromfreier *o-Methyl-p-oxybenzoësäureäthylester* aus. Die Mutterlauge wurde noch weiter eingeengt, bis sich ein Oel abzusecheiden begann. Die über dem Oel stehende Lösung, welche den in Ligroïn löslichen isomeren Ester der Salicylsäurereihe hätte enthalten können, wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Der Faden des Thermometers blieb nicht bei 254°, dem Siedepunkte des Homosalicylsäureesters, stehen, auch war der

<sup>1)</sup> Man vergleiche Ann. d. Chem. 332, 8 [1904].

<sup>2)</sup> Der Aethylester der *p-Methyl-o-oxybenzoësäure* (Homosalicylsäure) vom Schmp. 254° findet sich diese Berichte 23, 2939 [1890] kurz erwähnt. Für die vorliegende Untersuchung wurde festgestellt, dass der Ester einen charakteristischen cachouartigen Geruch besitzt, mit alkoholischem Eisenchlorid eine intensive violette Eisenchloridreaction liefert und sich mit Ligroïn leicht mischt.

charakteristische Geruch dieses Esters nicht zu bemerken. Dagegen rochen die bei ca. 300° übergehenden Antheile unangenehm stechend.

Aus den angeführten Thatsachen folgt, dass sich als einziges Umwandlungsproduct der *o*-Methyl-*p*-oxybenzoësäureester isoliren lässt, dass also das Ausgangsmaterial nur  $\delta$ -Ketonsäureester enthält.

Mit ganz dem gleichen Resultate verlief die Umwandlung des «neutralen» Methylcyclohexenoncarbonsäureesters, wie auch der ursprünglichen, keiner Behandlung mit Natronlauge unterworfenen Präparate.

Der *o*-Methyl-*p*-oxy-benzoësäureäthylester erwies sich nach mehrmaligem Umlösen aus Ligroïn als bromfrei. Er schied sich in Form weisser feiner Nadelchen vom Schmp. 92—93° ab, welche mit alkoholischem Eisenchlorid eine schwache gelbbraune Färbung lieferten. Der Ester besitzt also alle von Claisen<sup>1)</sup> angegebenen Eigenschaften.

0.1599 g Subst.: 0.3883 g CO<sub>2</sub>, 0.0943 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 66.67, H 6.67.

Gef. » 66.23, 6.59.

Zu seiner weiteren Charakterisirung wurde der Ester durch Kochen mit verdünnter Natronlauge verseift. Die so gewonnene Säure wurde zweimal aus Wasser umkrystallisirt. Sie schied sich in warzenförmig angeordneten Nadelchen ab, welche lufttrocken 1/2 Mol. Krystallwasser enthielten und keine Eisenchloridreaction gaben. Die bei 100° getrocknete Substanz schmolz bei 177°. Die Säure ist also identisch mit *o*-Methyl-*p*-oxy-benzoësäure.

0.4467 g lufttrockne Subst. verloren bei 100° 0.0263 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> + 1/2 H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 5.59. Gef. H<sub>2</sub>O 5.88.

#### 174. H. Ley: Ueber Quecksilbernitroform; ein Beitrag zur Constitution von Salzlösungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 20. Februar 1905.)

Dem Quecksilbernitroform kommt aus dem Grunde ein weitergehendes Interesse zu, weil es das erste Salz ist, bei welchem zwei Zustände nachgewiesen werden konnten, die sich durch die verschiedene Bindung des Metalles unterscheiden. Wie früher<sup>2)</sup> dargelegt, kann Quecksilbernitroform auftreten:

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 297, 46 [1897].

<sup>2)</sup> H. Ley und H. Kissel, diese Berichte 32, 1357 [1899]. In dieser Arbeit ist ein Druckfehler stehen geblieben; S. 1366 ist Benzotrinitril unter die Rubrik »schwach gelb« zu setzen.