

unter dem 19. Juli 1904 in einer Zuschrift geantwortet, welche ein Votum für die alleinige Tabelle H = 1¹⁾ nicht enthält. Vielmehr habe ich in dieser Zuschrift die Frage, ob es zweckmässiger sei, die Atomgewichte auf Wasserstoff oder Sauerstoff zu beziehen, ganz aus dem Spiele gelassen. In meiner Antwort machte ich nur die Bedenken geltend, welche gegen das Vorgehen der Commission der Deutschen chemischen Gesellschaft meines Erachtens zu erheben sind, und wies nochmals auf den von K. v. Buchka und mir eingebrachten Vermittelungs-Antrag²⁾ hin.

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule Berlin.

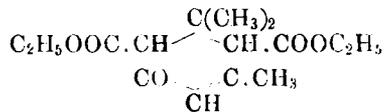
176. G. Merling: Ueber die Constitution der Cyclohexenonmonocarbonsäureester.

(Mitbearbeitet von R. Welde und A. Skita.)

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. Februar 1905.)

Den Farbwerken vorm. Meister, Lucius und Brüning ist im Jahre 1902 ein Patent³⁾ ertheilt worden, auf ein Verfahren zur Darstellung eines Isophoroncarbonsäureesters, das in der Condensation von Isopropylidenacetessigester mit Natriumacetessigester besteht. Der so erhältliche Isophoroncarbonsäureester verdankt seine Entstehung der intermediären Bildung des Isophorondicarbonsäureesters,



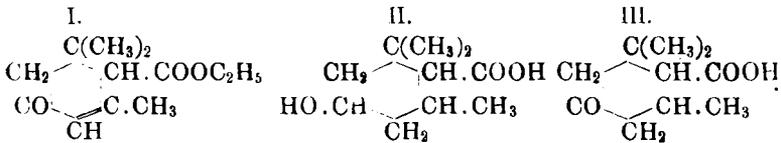
Er entsteht aus diesem durch Abspaltung eines Carboxäthyls (als äthylkohlen-saures Natrium) unter dem Einfluss des bei der Reaction sich bildenden Aetznatrons. Je nachdem das eine oder das andere der beiden Carboxäthyle sich abspaltet, muss entweder ein β -Ketoester oder ein δ -Ketoester entstehen. Wir haben mit aller Schärfe nach-

¹⁾ Diese Berichte 38, 20 [1905].

²⁾ Diese Berichte 34, 4380 [1901]; vergl. auch Zeitschr. für anorgan. Chem. 35, 46 [1903].

³⁾ D. R. P. No. 148080.

gewiesen, dass das Letztere der Fall ist, dass die Constitution des Isophoroncarbonsäureesters also der Formel I entspricht.



Wie schon in der citirten Patentschrift beschrieben, entsteht durch Reduction des Isophoroncarbonsäureesters mit Natrium und Alkohol ein Gemenge stereoisomerer Oxysäuren (Formel II) (Oxy-Dihydrocyclogeraniumsäuren), das aber nicht, wie ebendasselbst angegeben, aus einer *cis*- und einer *trans*-Oxysäure, sondern wie jetzt gefunden wurde, aus drei Paaren *cis-trans*-isomerer Oxysäuren, im Ganzen also aus sechs Säuren besteht¹⁾. Beim Erhitzen für sich oder mit wasserentziehenden Agentien, z. B. beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, wurden aus den Oxysäuren drei verschiedene, prachtvoll krystallisirende, sehr beständige Lactone (Schmp. 44°, 58° und 39°) erhalten, von denen eins in der Patentschrift bereits erwähnt ist. Schon hieraus folgt, dass das Hydroxyl in den Oxysäuren und damit die Ketogruppe im Isophoroncarbonsäureester die δ -Stellung zum Carboxyl, bezw. Carboxäthyl einnehmen muss. Ein weiterer und einwandfreier Beweis hierfür wurde in folgender Weise erbracht:

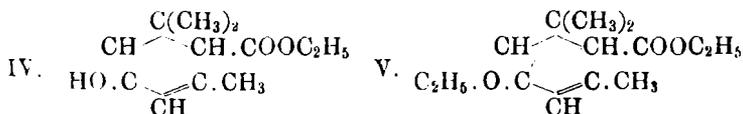
Die drei Oxysäurepaare werden durch Beckmann'sche Lösung zu drei gesättigten, stereoisomeren Ketosäuren (Ketodihydrocyclogeraniumsäuren oder Dihydroisophoroncarbonsäuren; Formel III) oxydirt (Schmp. 123—124°, 127—128° und 118—119°), die im Vacuum unzer setzt sieden (178—179°, 11 mm) und selbst beim Erhitzen über 200° keine Kohlensäure abspalten, woraus mit Sicherheit folgt, dass hier keine β -Ketosäuren, sondern δ -Ketosäuren vorliegen, und dass der Isophoroncarbonsäureester somit als δ -Ketoester, im Sinne der Formel I, aufzufassen ist.

Gegen siedende, verdünnte Schwefelsäure ist der Isophoroncarbonsäureester sehr beständig; beim Kochen mit Barytwasser dagegen zerfällt er glatt in Kohlensäure, Alkohol und Isophoron. Er tritt in einer alkalilöslichen und einer alkalilöslichen Modification auf, von

¹⁾ Sämmtliche 6 Oxysäuren sind isolirt worden; es sind Verbindungen von hervorragendem Krystallisationsvermögen, deren Darstellung und Eigenschaften an anderer Stelle beschrieben werden sollen. Wie die Entstehung der 6 isomeren Oxysäuren mit der Theorie des Hexamethylens in Einwirkung zu bringen ist, bleibt noch zu ermitteln.

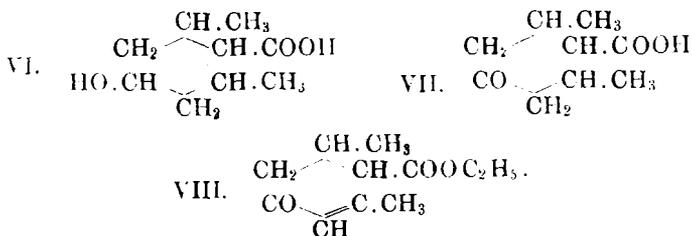
denen die Erstere durch Natriumalkoholat sich in die Letztere überführen lässt.

Die alkalilösliche Modification repräsentirt die zu der alkalilöslichen Ketonform (Formel I) des Esters gehörende Enolform (Formel IV).



Aus der Natriumverbindung der Letzteren und Jodäthyl entsteht Aethyl-Isophoroncarbonsäureester (Sdp. 136—137°, 8 mm), dem die Constitutionsformel V zuzuerkennen ist, weil er bei anhaltendem Kochen mit Barytwasser in Isophoron, Kohlensäure und Aethylalkohol zerfällt, was nicht der Fall sein könnte, wenn das Aethyl an Kohlenstoff gebunden wäre.

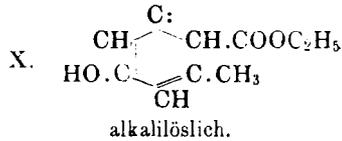
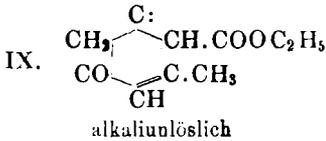
Ganz das Gleiche nun, was hier über das Verhalten und die Constitution des Isophorocarbonsäureesters gesagt worden ist, trifft auch zu für den Dimethyl-cyclohexenoncarbonsäureester Knövenagel's¹⁾. Auch dieser wird, wie in der genannten Patentschrift dargelegt worden ist, durch Natrium und Alkohol in ein Gemenge stereoisomerer Oxy-dimethyl-cyclohexancarbonsäuren (Formel VI) verwandelt, die sich beim Erhitzen in Lactone verwandeln. Eine Trennung der einzelnen isomeren Oxy Säuren von einander ist hier nicht durchgeführt worden. Oxydirt man das Säuregemenge mit Beckmann'scher Lösung, so entsteht ein Gemenge von gesättigten Ketosäuren (Formel VII), die wie die Ketodihydrocyclogeraniumsäuren (s. oben) im Vacuum unzersetzt destilliren (169—174°, 10 mm), also als δ -Ketosäuren aufgefasst werden müssen²⁾. Demzufolge ist auch der Dimethyl-cyclohexenoncarbonsäureester als δ -Ketoester (Formel VIII) anzusprechen.



¹⁾ Ann. d. Chem. 281, 109.

²⁾ Der Aethylester des Oxy Säuregemenges siedet bei 143—147°, 14 mm (ber. C 66.00, H 10.09, gef. C 65.75, H 10.31), der des Ketosäuregemenges bei 125°, 8 mm (ber. C 66.67, H 9.09, gef. C 66.34 und 66.30, H 9.35 und 9.43°).

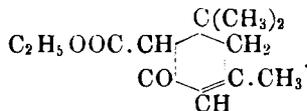
Hiernach darf man wohl annehmen, dass auch die anderen, in der Literatur beschriebenen Cyclohexenonmonocarbonsäureester¹⁾, die bekanntlich ebenfalls in je zwei Modificationen, einer alkaliunlöslichen und einer alkalilöslichen auftreten, nicht, wie man bisher annahm. β -Ketoester, sondern δ -Ketoester sind, so zwar, dass die alkaliunlöslichen Modificationen die wahren δ -Ketoester (Formel IX), die alkaliunlöslichen die zugehörigen Enolformen (Formel X) repräsentiren:



Die früheren Ansichten Hagemann's und die späteren von Callenbach²⁾ über die Constitution der Cyclohexenoncarbonsäureester, denen auch Knoevenagel³⁾ sich anschloss, sowie Callenbach's Formel für den Isopropyl-methylcyclohexenoncarbonsäureester⁴⁾, sind demnach im Sinne der obigen Ausführungen zu berichtigen.

Erwähnt sei noch, dass die Beständigkeit der Enolformen der Cyclohexenoncarbonsäureester mit der Grösse des Moleküls abnimmt. Während der Hagemann'sche Ester eine sehr stabile Enolform bildet, ist schon beim Dimethyl-cyclohexenoncarbonsäureester die ausgesprochene Neigung seiner Enolform, sich in die Ketoform zu verwandeln, bemerkbar; die Enolform des Isophoroncarbonsäureesters endlich ist so unbeständig, dass sie, aus ihrem Natriumsalz durch Kohlensäure in Freiheit gesetzt, sich fast vollständig in die Ketoform zurückverwandelt.

Die Condensation des Isopropylidenacetessigesters (Mesityloxyd-carbonsäureesters) mit Natriumacetessigester zu Isophoroncarbonsäureester ist ein ganz analoger Vorgang wie die Bildung von Isophoron aus Mesityloxyd und Natriumacetessigester. Der letztere Vorgang ist von Knoevenagel⁵⁾ nicht ganz richtig interpretirt worden; es bildet sich dabei nicht, wie er annimmt, ein Isophoroncarbonsäureester von der Formel:



¹⁾ Hagemann, diese Berichte 26, 876 [1893]; Callenbach, daselbst 30, 639 [1897]; Knoevenagel, Ann. d. Chem. 281, 104; 288, 321.

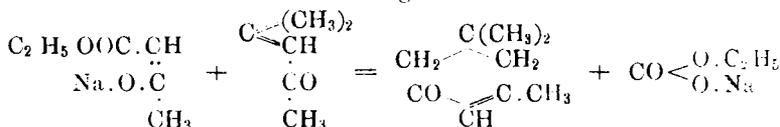
²⁾ loc. cit. ³⁾ Ann. d. Chem. 297, 143 (Fussnote).

⁴⁾ loc. cit. ⁵⁾ Ann. d. Chem. 297, 134 und 185.

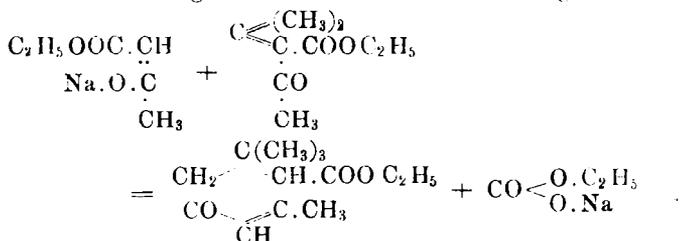
der erst beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Kohlensäure, Alkohol und Isophoron zerfallen soll, sondern die alleinigen Producte der Reaction sind Isophoron und äthylkohlensaures Natrium. Letzteres setzt sich aus dem nach Knoevenagel's Angaben bereiteten Reaktionsgemisch (Ann. d. Chem. 297, 185) bei wochenlangem Stehen allmählich in Krystallkrusten ab. und die von denselben abfiltrirte alkoholische Lösung scheidet auf Zusatz von Wasser ein Oel aus, welches keine Spur eines Isophoroncarbonsäureesters enthält, sondern im wesentlichen aus Isophoron und wechselnden Mengen Mesityloxyd besteht, die sich durch fractionirte Destillation leicht von einander trennen lassen.

Der Parallelismus der beiden gedachten Condensationsprocess wird durch die nachstehenden Gleichungen veranschaulicht:

- 1) Bildung von Isophoron aus Mesityloxyd und Natriumacetessigester.



2. Bildung von Isophoron-carbonsäureester aus Isopropyliden-acetessigester und Natriumacetessigester.



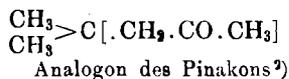
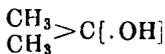
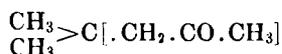
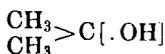
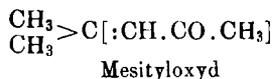
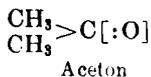
Dass hierbei im ersteren Fall, entgegen Knoevenagel's Angaben, kein Isophoroncarbonsäureester (β -Ketoester), im letzteren Fall kein Isophorondicarbonsäureester entsteht, erklärt sich aus dem Verhalten der Cyclohexenondicarbonsäureester gegen Alkali: Es wurde festgestellt, dass durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. alkoholischen Kali auf Dimethyl-cyclohexenondicarbonsäureester und auf Methyl-cyclohexenondicarbonsäureester¹⁾ in der Kälte das in β -Stellung zum Carbonyl befindliche Carboxäthyl als äthylkohlensaures Kalium abge-

¹⁾ Statt dieses Esters verwendeten wir den leicht zugänglichen Methyl-cyclohexanolondicarbonsäureester von Rabe (Ann. d. Chem. 332, 12), der in Berührung mit 1 Mol.-Gew. Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung in der Kälte langsam, unter Bildung von äthylkohlensaurem Natrium, Hagemann's Methyl-cyclohexenoncarbonsäureester liefert.

spalten wird, unter Bildung der entsprechenden Cyclohexenonmonocarbonsäureester (δ -Ketoester). Die Cyclohexenonmonocarbonsäureester dagegen werden, wie schon Hagemann für den Methyl-cyclohexenoncarbonsäureester zeigte, und wie wir bei dem Dimethyl-cyclohexenoncarbonsäureester und dem Isophoroncarbonsäureester nachweisen konnten, durch kaltes alkoholisches Kali zwar langsam verseift, Abspaltung von Kohlensäure erfolgt aber hierbei nicht oder nur in ganz untergeordnetem Maasse. Die den beiden letztgenannten Estern entsprechenden freien Säuren sind zähflüssige Oele, die schon bei gelindem Erwärmen in Kohlensäure und Dimethyl-cyclohexenon, bzw. Isophoron zerfallen. Der analoge Zerfall der Methyl-cyclohexenoncarbonsäure ist schon von Hagemann beobachtet worden.

Dass die freien Cyclohexenoncarbonsäuren, obgleich δ -Ketocarbonsäuren, sich schon bei gelindem Erwärmen in Kohlensäure und Cyclohexenone spalten, erscheint auf den ersten Blick befremdend, ist aber weniger auffallend, wenn man berücksichtigt, dass die allen gemeinsame Atomgruppe CO.C : Eigenschaften besitzt, welche dieselbe befähigen, die Functionen des Sauerstoffes in chemischen Verbindungen zu übernehmen. Es geht das z. B. daraus hervor, dass in der Glutaconsäure, welche die obige Atomgruppierung enthält, die Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Natrium und Alkyle vertretbar sind¹⁾. Auch in den sogen. α, β -ungesättigten Ketonen tritt diese Eigenschaft der gedachten Gruppe deutlich zu Tage. So verdankt das Mesityloxyd $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}_3$

seine Ketoneigenschaften weniger dem Carbonyl; die Ketoneigenschaften liegen vielmehr an dem mit der Gruppe $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}$: verbundenen Kohlenstoffatom des Mesityloxyds. Diese Gruppe spielt im Mesityloxyd dieselbe Rolle, wie das einfache Sauerstoffatom im Aceton. Es geht das hervor aus dem bekannten Verhalten des Mesityloxyds gegen Amine, Hydroxylamin, Cyanwasserstoff und insbesondere gegen nascirenden Wasserstoff: Wie Aceton durch Natriumamalgam zu Pinakon reducirt wird, so wird Mesityloxyd durch dasselbe Agens zu einem dimolekularen, dem Pinakon vergleichbaren Diketon reducirt:



¹⁾ Henrich, diese Berichte **32**, 670 [1899]

²⁾ Harries, Ann. d. Chem. **330**, 215.

Da anzunehmen ist, dass auch in cyclischen Verbindungen die Gruppe $\cdot\text{CO}\cdot\text{C}$: die Functionen des Sauerstoffes zu übernehmen vermag, so lassen sich die Cyclohexanoncarbonsäuren, obgleich im engeren Sinne α -Ketosäuren, im weiteren Sinne auch als β -Ketosäuren auffassen, was ihr Verhalten beim Erhitzen zur Genüge erklärt.

Höchst a/M., Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.

177. Otto Schmatolla: Die Bestimmung der am Aluminium gebundenen Säuren.

(Eingegangen am 15. Februar 1905.)

Bis heut scheint man gewöhnt gewesen zu sein, sich zur Bestimmung der Schwefelsäure am Aluminium der gebräuchlichen Normalkalilauge zu bedienen, ohne ihrem Carbonatgehalt besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Und doch ist es ein sehr grosser Unterschied, ob man mit einer kohlenstofffreien¹⁾ oder einer kohlenstoffhaltigen Laugtitrirt, oder ob man gar zu einer reinen Sodalösung übergeht. Die Differenzen werden auch nicht beseitigt, wenn man, wie üblich, das Aluminiumsulfat mit Baryumsalz umsetzt und als Chlorid, Nitrat oder Acetat bestimmt.

20 ccm einer bestimmten Aluminiumsulfatlösung zeigten, mit Baryum gefällt, im Mittel 0.780 Schwefelsäureanhydrid (10 ccm = 1.137 Baryumsulfat), sodass zu ihrer Titration genau 19.5 ccm einer $\frac{1}{1}$ -Lösung nöthig gewesen wären.

Wurde nun diese Aluminiumsulfatlösung nach Verdünnung mit etwa 1–2 Theilen Wasser nacheinander mit den nachstehenden Laugen titrirt, so ergaben 20 ccm die folgenden Werthe:

a) Mit vollkommen reiner, carbonatfreier Aetzkalilauge $\frac{1}{1}$:

1. heiss titrirt = 19.0 ccm; 2. mit Baryumchlorid umgesetzt, kalt 19.0 ccm.

In keinem dieser beiden Fälle waren scharf abgegrenzte Färbungen des Indicators zu erzielen, sodass diese Zahlen nur mit einer Genauigkeit von ca. 0.1 ccm wiedergegeben werden können.

b) Mit einer carbonathaltigen $\frac{1}{1}$ -Lauge, aus käuflichem, reinem Kaliumhydroxyd:

¹⁾ Gyzander: reine Natriumhydroxydlauge von stärkerer Verdünnung der Lösungen ($\frac{1}{3}$); die sich ausscheidenden Niederschläge sind jedoch stets basische Sulfate, keine reinen Aluminiumhydroxyde, deren genauere Zusammensetzung sehr von der Concentration der Lösungen abhängig ist.