

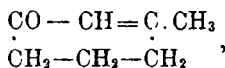
## 379. Paul Rabe und Ernest Pollock:

## Über das vermeintliche Auftreten von Isomerie bei 3-Methyl-cyclohexen-(2)-on-(1).

[Aus dem Chemischen Institute der Universität Jena.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1912.)

Gelegentlich seiner »Untersuchungen in der hydroaromatischen Reihe« machte Knoevenagel<sup>1)</sup> Beobachtungen, die auf das Auftreten von Keto-Enol-Isomerie beim 3-Methyl-cyclohexen-(2)-on-(1),



hindeuteten. Er schrieb:

»Das Methyl-cyclohexenon soll, nach früheren Angaben von Hagemann und auch von mir, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar sein. Streng genommen ist das nicht ganz zutreffend. Wenn man das Keton mit Wasser behandelt, so geht die Hauptmenge zwar in Lösung, ein kleiner Teil ist aber in Wasser fast unlöslich. Er wird auch durch neue Mengen Wasser nur äußerst schwer in Lösung gebracht, ist also keineswegs mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar . . . . Es scheint danach, als ob beim Methyl-cyclohexenon die Enolform und die Ketoform neben einander existierten.«

Einen Teil dieser Auffassung, nämlich daß das Methyl-cyclohexenon in einer mit Wasser mischbaren und einer in Wasser schwer löslichen Form vorkomme, haben auch Rabe und Ehrenstein<sup>2)</sup> vertreten. Nach langer Irrfahrt<sup>3)</sup> stellt es sich aber nunmehr heraus, daß es nur ein 3-Methyl-cyclohexen-(2)-on-(1) gibt, das mit Wasser mischbare<sup>4)</sup>. Die in Wasser schwer löslichen Präparate des Ketons enthielten einen oder mehrere in Wasser sehr schwer lösliche, durch Elementaranalyse noch nicht erkennbare Körper. Die Beimischung täuschte die Existenz zweier isomerer Methyl-cyclohexenone vor.

Zerlegung der »in Wasser schwer löslichen« Präparate  
des Methyl-cyclohexenons.

Derartige Präparate<sup>5)</sup> — früher als  $\beta$ -Methyl-cyclohexenon bezeichnet — lassen sich weder aus dem Methyl-cyclohexanolon-dicarbonsäureester, noch aus dem Methyl-cyclohexenon-carbonsäureester

<sup>1)</sup> A. 297, 142 [1897].    <sup>2)</sup> B. 40, 2482 [1907].

<sup>3)</sup> s. z. B. Roy, Dissertation, Jena 1910.

<sup>4)</sup> Wenigstens bei Zimmertemperatur; konzentriertere Lösungen entmischen sich beim Erwärmen.

<sup>5)</sup> B. 40, 2482 [1907].

gewinnen, sondern nur aus dem öligen Methyl-bisacetessigester, also dem direkten Kondensationsprodukte aus wäßriger Formaldehydlösung<sup>1)</sup>. Am besten verwendet man die Mutterlaugen, die nach der Bildung und Abtrennung des festen Methyl-cyclohexanolon-dicarbon-säureesters hinterbleiben.

Der folgende Versuch ist der Dissertation von Charles Roy<sup>2)</sup> entnommen. Von 8000 g Acetessigester ausgehend, erhielt er 2750 g Methyl-cyclohexanolon-dicarbon-säureester und 5090 g ölige Mutterlauge. Er behandelte sie mit 10-proz. Schwefelsäure<sup>3)</sup> und trennte das gebildete Öl mechanisch ab. Es wurde von ihm 6-mal mit der 6-fachen Menge Wasser ausgeschüttelt, mit Sodalösung gewaschen und nach dem Trocknen über Natriumsulfat wiederholt ausfraktioniert. Die so resultierenden 200 g schüttelte er erst mit 600 ccm, dann 10-mal mit je 10 ccm Wasser aus und isolierte aus dem abgehobenen Öl 60 g vom Sdp. 199—201°. Das aus diesen 60 g nach 5-maligem Ausschütteln mit je 10 ccm und einmaligem Ausschütteln mit 64 ccm Wasser restierende Öl lieferte ihm schließlich 42 g des »in Wasser schwer löslichen Methyl-cyclo-hexenons« vom Sdp. 199—200°.

0.2094 g Subst.: 0.5861 g CO<sub>2</sub>, 0.1739 g H<sub>2</sub>O. — 0.3082 g Subst. bewirkten beim Auflösen in 9.657 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 1.435°.

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O. Ber. C 76.35, H 9.09, Mol.-Gew. 110.

Gef. » 76.50, » 9.12, » 108.9.

Es hat demnach den Anschein, als ob ein Isomeres des Methyl-cyclohexenons vorgelegen hätte. Wir setzten das Ausschütteln mit Wasser bei einem in ähnlicher Weise bereiteten Präparate<sup>4)</sup> fort. Es bestand aus 50 ccm vom Sdp. 195—205°. Sie nahmen bei etwa 20° 7 ccm Wasser bis zur Sättigung auf. Die so erhaltenen 57 ccm ver-ringerten sich beim Ausschütteln<sup>5)</sup>

	mit 200 ccm Wasser auf 19 ccm,					
mit weiteren	75	»	»	14	»	
»	»	200	»	»	8	»
»	»	200	»	»	6	»
»	»	200	»	»	5	»

Schon die unregelmäßige Abnahme erweckt den stärksten Zweifel an der Einheitlichkeit des Präparates. Durch die Elementaranalyse wird er zur Gewißheit. Denn aus den ungelöst gebliebenen 5 ccm Öl wurden durch Ausfraktionieren, erneutes Ausschütteln mit 30 ccm Wasser und Wiederholen des Ausfraktionierens endlich 1.1 g eiper

<sup>1)</sup> B. 40, 2482 [1907].    <sup>2)</sup> Jena 1910.    <sup>3)</sup> B. 40, 2486 [1907].

<sup>4)</sup> Wir gingen von 8400 g Acetessigester und 2580 g 40 proz. Formaldehydlösung aus und erhielten neben 3720 g Methyl-cyclohexanolon-dicarbon-säureester 3700 g »ölicher Mutterlauge«.

<sup>5)</sup> Versuchstemperatur 20°, Dauer des Schüttelns je 10 Minuten; die jedesmal entstehenden wäßrigen Lösungen wurden abgehoben.

Flüssigkeit vom Sdp. 198—210° bei 750 mm Druck isoliert. Sie enthielt<sup>1)</sup> ca. 6% C und 1% H mehr, als sich für Methyl-cyclohexanon berechnen würde.

Das Mitgeteilte beseitigt den Irrtum und macht es auch begreiflich, wie das Methyl-cyclohexanon gleich wie mit einem Netze aus seinen wäßrigen Lösungen herausgefischt wurde. Weitere Einzelheiten, wie z. B. über die Natur der beigemischten Substanz und über die Synthese eines »in Wasser schwer löslichen« sogenannten  $\beta$ -Methyl-cyclohexanons, wird Hr. E. Pollock später in seiner Dissertation berichten.

#### Anhang: Weitere Charakterisierung des Methyl-cyclohexanons.

Die Darstellung<sup>2)</sup> des Ketons geschieht am besten durch Kochen des Methyl-cyclohexanolon-dicarbonsäureesters mit verdünnter Kalilauge. (Es wurden 100 g Ester und 250 g 20-proz. Kalilauge 6 Stunden gekocht.) Arbeitet man nach der früheren Vorschrift<sup>3)</sup> mit verdünnter Schwefelsäure, so entstehen ungefähr 7% einer höher siedenden Substanz, die in Wasser unlöslich ist und offenbar die früher beobachtete Opalescenz von wäßrigen Lösungen des Ketons verursachte.

An physikalischen Konstanten seien aus der Dissertation von Roy, Jena 1910, nachgetragen:

Schmelzpunkt um  $-21^{\circ}$ . Brechungsindex  $n_D^{20}$  1.49475;  $n_{H_a}^{20}$  1.49005;  $n_{H_\beta}^{20}$  1.50522;  $n_{H_\gamma}^{20}$  1.51465. Viskosität  $\eta^{20}$  0.01763. Dielektrizitätskonstante D 24.32. Elektrisches Leitvermögen<sup>4)</sup> der reinen Substanz  $\kappa_{20}$   $2.321 \times 10^{-7}$ . Molekulare Verbrennungswärme<sup>5)</sup> bei konstantem Volumen 942.8 Cal., bei konstantem Druck 944.0 Cal.

Die Oxydation mit wäßrigem Eisenchlorid<sup>6)</sup> führt zu dem *m*-Kresol (Versuch 1), die Reduktion nach Paal-Skita zu dem 1.3-Methyl-cyclohexanon<sup>7)</sup> (Versuch 2).

1) 0.1505 g Subst.: 0.4538 g CO<sub>2</sub>, 0.1418 g H<sub>2</sub>O.

2) Entnommen aus der Dissertation von Charles Roy, Jena 1910.

3) B. 40, 2485 [1907].

4) Es wurden die B. 43, 2968 [1910] beschriebenen »blanken« Platin-elektroden mit sehr geringem Abstand benutzt.

5) In dankenswerter Weise von Hrn. Dr. H. Langbein in Niederlöbnitz bei Dresden bestimmt.

6) Vielleicht eignet sich auch sonst das Eisenchlorid zur Oxydation gewisser hydroaromatischer Verbindungen zu aromatischen.

7) A. 297, 124 [1897]; 289, 338 [1896].

Versuch 1. 40 g Keton, 88 g Eisenchlorid und 800 ccm Wasser wurden erst 9 Stunden gekocht und dann 36 Stunden sich selbst überlassen. Mit Wasserdampf ließen sich außer unverändertem Ausgangsmaterial ca. 6.7 g *m*-Kresol vom Sdp. 203° abtreiben.

Versuch 2. 5 g Methyl-cyclohexenon lieferten mit elementarem Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium-Sol (aus 0.1 g Palladiumchlorür) das 1.3-Methyl-cyclohexanon vom Sdp. 170°.

Die früheren<sup>1)</sup> Bemerkungen über das Natriumsalz des Methyl-cyclohexenons sind einstweilen aus der Literatur zu streichen. Denn bei der Wiederholung<sup>2)</sup> des Versuches gab das Salz, entstanden durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Methyl-cyclohexenon, bei seiner Zerlegung nicht das ursprüngliche Keton, sondern ein viel höher siedendes Öl.

### 380. Paul Rabe: Über einen eigenartigen Zusammenhang zwischen Stärke und Wirkung von Säuren. II.

(In Gemeinschaft mit Eberhard Felle.)<sup>3)</sup>

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 4. Oktober 1912.)

Am Schluß seiner Nobel-Vorlesung<sup>4)</sup> sagt Wilhelm Ostwald, daß sich das wissenschaftliche Gebiet der Katalyse noch in den ersten Stadien seiner Entwicklung befinde. »Die Hauptarbeit besteht zurzeit noch darin, die verschiedenen Fälle von Katalyse überhaupt erst ausfindig zu machen und wissenschaftlich festzustellen.«

Die am besten untersuchten Fälle von Katalyse sind wohl die Inversion des Rohrzuckers und die Verseifung des Essigsäure-methylesters. Ihnen hat Rabe<sup>5)</sup> die Umlagerung des Cinchonins in Cinchonin (Cinchotoxin) gegenübergestellt:

<sup>1)</sup> B. 40, 2487 [1907].

<sup>2)</sup> Durch Hrn. Charles Roy, Dissertation, Jena 1910. Warum die früheren Beobachtungen nicht bestätigt wurden, bleibt noch aufzuklären.

<sup>3)</sup> Die in dieser Mitteilung nicht enthaltenen experimentellen Einzelheiten findet man in der später erscheinenden Dissertation des Hrn. Felle.

<sup>4)</sup> 1909. Siehe Annalen der Naturphilosophie, Bd. 9.

<sup>5)</sup> B. 43, 3308 [1910]. Siehe auch Rabe, B. 45, 1447 [1912]: Bemerkungen zur Mitteilung von H. C. Biddle: Über die Umlagerung von Cinchonin und Chinin in ihre giftigen Isomeren, Cinchotoxin und Chinotoxin.

Zur Fortsetzung der Polemik durch Hrn. Biddle, B. 45, 2833 [1912], Fußnote 2, bemerke ich: Auch nach seinen weiteren Ausführungen bleibt es