

Colorimetrischer Vergleich der Farbstoff-Lösungen
aus Basen-Lösungen verschiedener Konzentration.

Es wurden aus wechselnden Vol. einer $\frac{1}{100}$ -molaren Basen-Lösung mit 5 ccm 2-n. Salzsäure, entspr. Mengen der $\frac{4}{100}$ -molaren Diazonium-Lösung und 20 ccm 2-n. Na-Acetat-Lösung die Farbstoff-Lösungen erzeugt und quantitativ in ein 50-ccm-Kölbchen zu der Mischung von 10 ccm 2-n. Essigsäure und 5 ccm einer etwa 3-n. Kochsalz-Lösung gebracht. Nach mehrmaligem Umschütteln wurde 10 Min. im siedenden Wasserbade erhitzt, abgekühlt, mit Wasser zur Marke aufgefüllt und colorimetriert.

Base	2-n.	Diazo-	Na-	Essig-	NaCl	Schicht-
$\frac{1}{100}$ -mol.	HCl	lösung ²⁾	Acetat,	säure,	3-n.	Verhältnis
		$\frac{4}{100}$ -mol.	2-n.	2-n.		
2.5 ccm	5 ccm	1.500 ccm	20 ccm	10 ccm	5 ccm	15.0:15.0
5.0 „	5 ccm	3.000 „	20 „	10 „	5 „	15.0:6.9
2.0 „	5 „	1.200 „	20 „	10 „	5 „	15.0:18.5
1.0 „	5 „	0.600 „	20 „	10 „	5 „	15.0:41—42.0

Benutzt wurde ein Eintauch-Colorimeter: Genauigkeit $\pm 5\%$; zur besseren Erkennung der Licht-Intensitäten war die Verwendung eines Blau-filters nötig. Die Farbstoff-Lösung aus 2.5 ccm $\frac{4}{100}$ -m. Base diente als Vergleichs-Lösung. Zusatz von 1 ccm Pyridin begünstigte die Bildung eines reinen, klaren Farbtones.

171. Chang-Kong Chuang, Yu-Lin Tien und Yao-Tseng Huang: Synthesen mittels cyclischer Ketonsäure-ester, I. Mitteil.: Synthese von 2-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(1)-carbonsäure-(2) und verwandten Verbindungen.

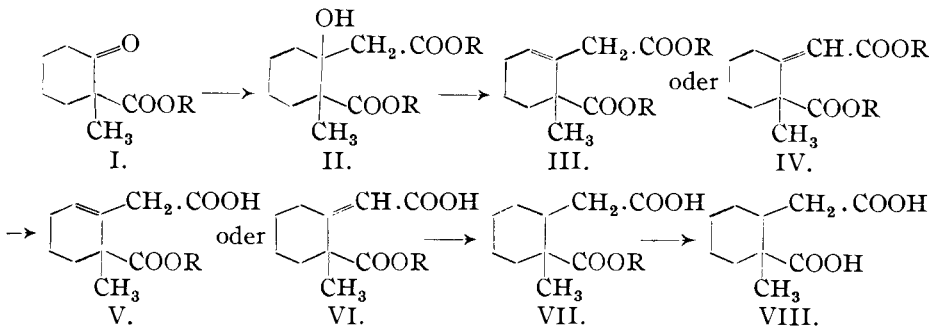
[Aus d. National Research Institute of Chemistry, Academia Sinica, Shanghai, China.]

(Eingegangen am 19. März 1935.)

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Synthese der 2-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(1)-carbonsäure-(2) (VIII). Als Ausgangsmaterial wurde der von Kötz und Michels¹⁾ erhaltene 2-Methyl-cyclohexanon-carbonsäure-(2)-äthylester benutzt. Zur Einführung des Essigsäure-Restes wurde zunächst die Kondensation mit Cyan-essigsäure-ester in Gegenwart von Piperidin oder Kaliumäthylat versucht. In beiden Fällen erfolgte jedoch keine Kondensation. Nach der Reformatskyschen Reaktion dagegen kondensiert sich der 2-Methyl-cyclohexanon-carbonsäure-(2)-äthylester (I) mit Brom-essigsäure-ester in Benzol in Gegenwart von Zink unter Bildung von 2-Methyl-1-oxy-cyclohexan-essigsäure-(1)-äthylester-carbonsäure-(2)-äthylester (II), der bei der Einwirkung wasser-absplattendes Mittel einen ungesättigten Ester (III oder IV) liefert, bei dem die Lage der Doppelbindungen nicht bestimmt wurde. Der ungesättigte Di-äthylester ergab bei der Hydrolyse mit Äthylalkohol.

¹⁾ A. 350, 212 [1906].

Kali einen ungesättigten Mono-äthylester $C_{12}H_{18}O_4$ (V oder VI), der bei 92.5—93° schmilzt; offenbar ist die Carbäthoxygruppe an dem das Methyl



tragenden Kohlenstoff nicht hydrolysiert worden. Ein ungesättigter Mono-methylester $C_{11}H_{16}O_4$ (V oder VI), Schmp. 133—134°, wurde gelegentlich bei der Hydrolyse desselben ungesättigten Di-äthylesters mit methylalkohol. Kali erhalten. Daß der zweite saure Ester tatsächlich durch Austausch einer Äthylgruppe gegen eine Methylgruppe entstanden und nicht etwa die Lage der Doppelbindung eine andere war, wurde festgestellt, wie im Versuchs-Teil angegeben ist.

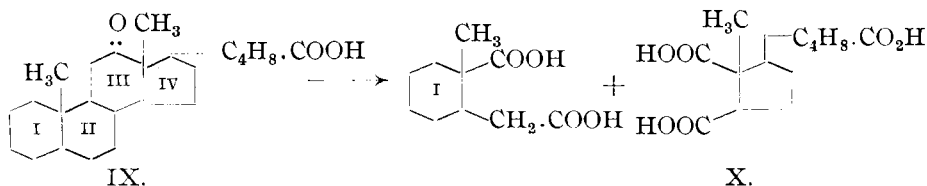
Durch katalytische Hydrierung mit Willsäters Platin-Mohr in verd. Alkohol wurde aus den entsprechenden ungesättigten sauren Estern ein gesättigter Mono-äthylester $C_{12}H_{20}O_4$ (VII), Schmp. 79—81°, und ein gesättigter Mono-methylester $C_{11}H_{18}O_4$ (VIII), Schmp. 59—60°, erhalten. Bei der Hydrolyse mit 16-proz. wäßrigem Kali lieferten beide gesättigten sauren Ester (VII) dieselbe zweibasische Säure $C_{10}H_{16}O_4$, nämlich die 2-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(1)-carbonsäure-(2) (VIII), die bei 163—164° schmolz. Eine Säure mit dem gleichen Schmp. wurde auch direkt aus dem Oxy-ester (II) durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig über das Bromid und darauffolgende Hydrolyse mit 16-proz. wäßrigem Kali erhalten.

Windaus, Hückel und Reverey²⁾ haben festgestellt, daß die *cis*-Hexahydro-homophthalsäure durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in ihr *trans*-Isomeres umgelagert werden kann, und daß die Anhydride der *cis*- und *trans*-Säuren bei 240° wechselseitige Umlagerung erleiden unter Bildung eines „Gleichgewichts-Anhydrids“, das 75% des *trans*-Anhydrids enthält. Wir machten einige orientierende Versuche, unsere 2-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(1)-carbonsäure-(2) durch Destillieren im Hochvakuum oder durch Erhitzen ihres Anhydrids und nachfolgende Hydrolyse in ihr Stereoisomeres umzulagern. Aber in beiden Fällen wurde nur die ursprüngliche Säure wiedergewonnen. Weitere Versuche, die Säure in beiden Formen zu erhalten, sind im Gange.

Hier mag erwähnt werden, daß bei der Bildung der bekannten Säure $C_{13}H_{20}O_6$ (X), die beim oxydativen Abbau von 12-Keto-cholansäure (IX)

²⁾ B. 56, 91 [1923].

entsteht, die 2-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(1)-carbonsäure-(2) das andere zu erwartende Spaltstück X war³⁾:



Wenn dieses erwartete Spaltstück der 12-Keto-cholansäure tatsächlich später einmal isoliert werden sollte, so könnte ein Vergleich mit der synthetischen Säure einen direkten Beweis für die wahre Struktur und die Art der Verknüpfung der Ringe I und II (oder der Ringe A und B) der Gallensäure und des Sterin-Skeletts liefern.

Beschreibung der Versuche.

2-Methyl-1-oxy-cyclohexan-essigsäure-(1)-äthylester-carbonsäure-(2)-äthylester (II).

a) Nach der Reformatskyschen Reaktion: Der in größeren Mengen zu diesem Versuch nötige Cyclohexanon-carbonsäure-(2)-äthylester wurde nach der Methode von Kötz und Michels⁴⁾ dargestellt. Ausbeute 39—44%, Sdp.₁₀ 107—108°.

Der 2-Methyl-cyclohexanon-carbonsäure-(2)-äthylester ist von Kötz und Michels mit 60% Ausbeute erhalten worden⁵⁾. Wir gewannen ihn in besserer Ausbeute (80%) nach einem wie folgt modifizierten Verfahren: Eine Lösung von 18,4 g Natrium (0,8 Mol.) in 60 ccm Methanol wurde allmählich zu einem Gemisch von 136 g Cyclohexanon-carbonsäure-(2)-äthylester (0,8 Mol.) und 127 g Methyljodid (10% Überschuß), das vorher auf —10° abgekühlt worden war, hinzugefügt. Nach dem Aufbewahren über Nacht im Eis-Schrank wurden das unveränderte Methyljodid und ein Teil des Methanols auf dem Wasserbade abdestilliert und dann Wasser zugesetzt. Das ausgefallene Öl wurde mit Äther aufgenommen und mit 15-proz. KOH-Lösung ausgewaschen, bis die ätherische Lösung mit Ferrichlorid keine Färbung mehr gab. Der so erhaltene methylierte Ester zeigte den Sdp.₁₀₋₁₁ 113—114°. Sowohl der Sdp., wie der Schmp. seines Semicarbazons stimmen mit den in der Literatur angegebenen überein.

Die Kondensation des 2-Methyl-cyclohexanon-carbonsäure-(2)-äthylesters mit Brom-essigsäure-äthylester wurde unter den weiter unten angegebenen Bedingungen ausgeführt. Bei allen Versuchen wurden die beiden Ester in trockenem Benzol in Gegenwart von Zink auf dem Wasserbade erhitzt. Einige Jod-Krystalle wurden zugesetzt, um die Reaktion in Gang zu bringen, und das Erhitzen unter Rückfluß wurde fortgesetzt, bis der größte Teil des Zinks in Lösung gegangen war (gewöhnlich nach 5 Stdn.). Die auf Zimmer-Temperatur abgekühlte Benzol-Lösung wurde dann in verd. Schwefelsäure eingegossen und mit Äther extrahiert. Der Äther-Extrakt wurde zunächst mit Sodalösung, dann mit Wasser ausgewaschen und mit

³⁾ Wieland u. Dane, Ztschr. physiol. Chem. **216**, 92 [1933].

⁴⁾ A. **350**, 210 [1906].

⁵⁾ A. **350**, 212 [1906].

wasser-freiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der bei 169—170° unter 10 mm siedende Anteil des farblosen Öles gesammelt. Eine weitere Menge des Oxy-esters ließ sich durch Fraktionieren des niedriger siedenden Anteils erhalten.

Versuch	Keton-ester	Brom-ester	Zn	Ausbeute
1	22 g	20 g (1 Mol.)	10 g (30 % Überschuß)	8.4 g = 26 %
2	82 g	73.5 g (1 Mol.)	43 g (50 % Überschuß)	47.5 g = 39 %
3	50 g	51.2 g (1.1 Mol.)	26.4 g (50 % Überschuß)	32.4 g = 43.5 %

3.527 g Sbst.: 7.973 mg CO₂, 2.821 mg H₂O.

C₁₄H₂₄O₅. Ber. C 61.72, H 8.89. Gef. C 61.65, H 8.95.

5 g des Oxy-esters wurden durch Kochen mit alkohol. oder wäßrigem Kali hydrolysiert, doch kristallisierte die Oxy-säure auch nach langem Aufbewahren nicht aus.

b) Durch Kondensation mit Cyan-essigester: Zunächst wurde die Reaktion zwischen dem Ester (I) und Cyan-essigester in Gegenwart von etwas Piperidin versucht. Nach 14-tägigem Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur zeigte das Gemisch keine Anzeichen einer Reaktion. Es wurde hierauf 2 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Aber auch jetzt wurde kein Kondensationsprodukt erhalten, sondern die Komponenten quantitativ wiedergewonnen. Die Verwendung von Kaliumäthylat als Kondensations-Mittel ergab ebenfalls kein positives Resultat.

Dehydratation des 2-Methyl-1-oxy-cyclohexan-essigsäure-(1)-äthylester-carbonsäure-(2)-äthylesters.

40 g des Oxy-esters (II) wurden mit 100 ccm trockenem Äther und 27.5 ccm Pyridin versetzt. Die Lösung wurde mit 20 g Thionylchlorid Tropfen für Tropfen vermischt und das Ganze unterhalb 5° gehalten. Nach mehrstündigem Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur wurde das Gemisch mit Eis und Wasser behandelt und mit Äther extrahiert. Der Äther-Extrakt wurde mit verd. Salzsäure und Sodalösung ausgewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das Produkt unter vermindertem Druck destilliert; zwei Fraktionen wurden gesammelt: a) Sdp. 129—154° bei 10 mm und b) 154—155° bei 10 mm. Bei nochmaligem Destillieren wurden schließlich 33 g (89% Ausbeute) des ungesättigten Esters (III oder IV) vom Sdp.₁₀ 155—156° erhalten. Er ist ein farbloses Öl, das schnell Brom und alkalische Kaliumpermanganat-Lösung entfärbt und, wie die Beilstein-Probe zeigt, noch eine Spur Halogen enthält.

4.884 mg Sbst.: 11.784 mg CO₂, 3.766 mg H₂O.

C₁₄H₂₂O₄. Ber. C 66.09, H 8.72. Gef. C 65.80, H 8.63.

Mono-methyl- und Mono-äthylester der 2-Methyl-cyclohexen-essigsäure-(1)-carbonsäure-(2) bzw. 2-Methyl-cyclohexyliden-essigsäure-(1)-carbonsäure-(2).

a) Mono-methylester (V oder VI): Der ungesättigte Diäthylester (III oder IV) wurde auf dem Wasserbade 3 1/2 Stdn. unter Rückfluß

mit 3 Mol. 10-proz. methylalkohol. Kali gekocht. Nach Entfernen des Alkohols wurde genügend Wasser zugesetzt, um das Kaliumsalz zu lösen, und der neutrale Anteil mit Äther entfernt. Die alkalische Lösung wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert, das ausgefallene Öl mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit wasser-freiem Natriumsulfat getrocknet. Der ölige Rückstand wurde in heißer verd. Essigsäure gelöst und zum Krystallisieren beiseite gestellt. Die zuerst abgeschiedene Säure schmolz zunächst bei 124—126°, nach dem Umlösen aus heißer verd. Essigsäure, wäßrigem Aceton oder einem Gemisch von Äther und niedrig siedendem Petroläther bei 133—134°. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und reagiert glatt mit Brom und alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung. Die Bestimmung des Neutralisations-Äquivalents ergab den Wert für eine einbasische Säure; bei der Analyse wurde für einen Mono-äthylester ein etwas zu niedriger Kohlenstoff-Wert erhalten. Wir vermuteten, daß die Äthylgruppe während der Hydrolyse durch eine Methylgruppe ersetzt worden ist, was dann sicher festgestellt wurde (s. unten).

5.456 mg Sbst.: 12.448 mg CO₂, 3.825 mg H₂O. — 8.165, 7.878, 4.791 mg Sbst. verbraucht. in Alkohol 3.75, 3.58, 2.17 ccm 0.01020-n. NaOH.

C₁₁H₁₆O₄. Ber. C 62.23, H 7.60, Äquiv. 212.
Gef. „ 62.24, „ 7.84, „ 214, 218, 216.

Das Silbersalz ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Pulver.

3.946, 4.106 mg Sbst.: 5.969, 6.120 mg CO₂, 1.799, 1.834 mg H₂O, 1.306, 1.365 mg Ag.

AgC₁₁H₁₅O₄. Ber. C 41.38, H 4.70, Ag 33.05.
Gef. „ 41.26, 41.02, „ 5.10, 5.00, „ 33.02, 33.24.

Mono-anilid: 0.1 g des sauren Esters wurde mit 0.15 g PCl₅ in 10 ccm absol. Äther behandelt, dann ein Überschuß an Anilin zugesetzt und das Gemisch gut geschüttelt. Nach dem Behandeln mit Wasser wurde die ätherische Schicht abgehoben, mit verd. Natronlauge und verd. Salzsäure ausgewaschen und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Das Anilid erstarrte sofort nach dem Abdampfen des Äthers und wurde aus verd. Alkohol in Form von farblosen Nadeln erhalten, die bei 146.5—147.5° schmolzen.

4.864 mg Sbst.: 0.206 ccm N (17.8°, 766.9 mm). — 3.843 mg Sbst.: 0.166 ccm N (20.8°, 775 mm).

C₁₇H₂₁O₃N. Ber. N 4.87. Gef. N 5.02, 5.12.

b) Mono-äthylester (V oder VI): 16.2 g des ungesättigten Diäthylesters (III oder IV) wurden 4 Stdn. mit 10 g (0.18 Mol.) Ätzkali in 100 ccm absol. Alkohol wie oben beschrieben hydrolysiert. Der ungesättigte Mono-äthylester schied sich aus verd. Essigsäure in Form von farblosen Platten ab, die bei 92.5—93° schmolzen. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; verhält sich ungesättigt gegen Brom und alkalisches Permanganat.

4.851, 5.233 mg Sbst.: 11.393, 12.180 mg CO₂, 3.609, 3.698 mg H₂O. — 0.1741 g verbraucht. in Alkohol 7.25 ccm 0.1077-n. Ba(OH)₂.

C₁₂H₁₈O₄. Ber. C 63.67, H 8.02, Äquiv. 226.
Gef. „ 64.04, 63.48, „ 8.32, 7.90, „ 223.

Mono-anilid. Der obige saure Ester (Schmp. 92.5—93°) wurde auf die übliche Weise in sein Mono-anilid übergeführt. Es krystallisierte aus 95-proz. Alkohol in Form von Nadeln und schmolz bei 107—108°.

3.966, 4.699 mg Sbst.: 0.166 ccm N (19.2°, 769 mm), 0.189 ccm N (18.5°, 766.8 mm).

C₁₈H₂₃O₃N. Ber. N 4.65. Gef. N 4.95, 4.75.

Mono-methyl- und Mono-äthylester der 2-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(1)-carbonsäure-(2) (VII).

a) Mono-methylester (VII): 1.3 g des ungesättigten Mono-methylesters vom Schmp. 134° wurden in verd. Alkohol in Gegenwart von Platin-Mohr katalytisch hydriert. Nach 8 Stdn. war die theoretische Menge Wasserstoff für eine doppelte Bindung absorbiert. Nach dem Entfernen des Alkohols erstarrte der gesättigte Ester zu einer krystallinen Masse und schmolz bei 48—58°; beim Umlösen aus verd. Essigsäure oder einem Gemisch von Äther und Petroläther schied er sich in Form schöner Krystalle ab, die bei 59—60° schmolzen. Er ist gesättigt gegen Brom und alkalisches Permanganat, unlöslich in Wasser und leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther.

4.917, 4.304 mg Sbst.: 11.169, 9.745 mg CO₂, 3.745, 3.265 mg H₂O. — 7.069, 6.469 mg Sbst. in Alkohol verbraucht. 2.33, 2.14 ccm 0.01414-n. NaOH.

C₁₁H₁₈O₄. Ber. C 61.64, H 8.47, Äquiv. 214.
Gef. „ 61.95, 61.75, „ 8.52, 8.49, „ 215, 214.

Derselbe Mono-methylester wurde auch aus der unten beschriebenen 2-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(1)-carbonsäure-(2) dargestellt: 1 g der zweibasischen Säure wurde in ihr Silbersalz übergeführt und das trockene Produkt 2 Stdn. mit 8 g Methyljodid auf einem schwach siedenden Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Das überschüssige Reagens wurde durch Destillation entfernt und der Dimethylester kurze Zeit mit methylalkohol. Kali gekocht. Der so erhaltene Mono-methylester (0.75 g) schmolz bei 59—60°. Die Mischprobe mit dem bei obigem Versuch erhaltenen Produkt blieb unverändert.

b) Mono-äthylester (VII): 1.2 g des ungesättigten Mono-äthylesters (Schmp. 92.5—93°) wurden in verd.-alkohol. Lösung in Gegenwart von Platin-Mohr ebenso wie oben beschrieben katalytisch hydriert. Das Rohprodukt schmolz bei 74—76°, nach mehrfachem Umlösen aus verd. Essigsäure schmolz der Ester bei 79—81°. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther; gegen Brom und alkalisches Permanganat erweist er sich als gesättigt.

4.489 mg Sbst.: 10.390 mg CO₂, 3.518 mg H₂O. — 5.735, 6.186 mg Sbst. in Alkohol verbraucht. 2.51, 2.68 ccm 0.009923-n. NaOH.

C₁₂H₂₀O₄. Ber. C 63.11, H 8.83, Äquiv. 228.
Gef. „ 63.12, „ 8.77, „ 231, 233.

2-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(1)-carbonsäure-(2) (VIII).

Diese zweibasische Säure wurde aus dem Mono-äthyl- und dem Mono-methylester (VII) durch 4-stdg. Kochen mit 7 Mol. 16-proz. Kalilauge erhalten. Beim Erkalten und Ansäuern mit verd. Salzsäure krystallisierte die rohe zweibasische Säure sofort aus und schmolz bei 162—163°. Aus Wasser oder Äther und Petroläther wurde sie in Form farbloser Krystalle vom Schmp. 163—164° erhalten. Die Säure ist beständig gegen Brom und alkalisches Permanganat. Die Bestimmung ihres Neutralisations-Äquivalents ergab den Wert für eine zweibasische Säure.

4.662, 4.451 mg Sbst.: 10.252, 9.799 mg CO₂, 3.421, 3.331 mg H₂O. — 4.410, 5.862 mg Sbst. in Wasser verbraucht. 4.46, 5.89 ccm 0.009923-n. NaOH.

C₁₀H₁₆O₄. Ber. C 59.97, H 8.06, Äquiv. 100.
Gef. „ 59.96, 60.04, „ 8.21, 8.37, „ 99.5, 100.

Das aus seinem Ammoniumsalz gewonnene Silbersalz war ein farbloses Pulver. 8.007, 7.110 mg Sbst.: 4.163, 3.685 mg Ag.

$\text{Ag}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. Ag 52.13. Gef. Ag 51.99, 51.95.

Mono-anilid: 0.5 g der zweibasischen Säure wurden 3 Stdn. mit 1.5 ccm reinem Anilin auf 180—190° erhitzt. Der Überschuß an Anilin wurde durch Dampf-Destillation entfernt; der halb feste Rückstand löste sich nach dem Behandeln mit verd. Sodalösung vollkommen, ohne einen Rückstand von neutralem Di-anilid zu hinterlassen. Aus diesem alkalischen Extrakt fiel das Mono-anilid beim Ansäuern mit verd. Säure aus. Nach mehrfachem Umlösen aus verd. Alkohol schmolz es bei 164—165°, während ein Gemisch mit der Ausgangs-Säure bei 129—135° flüssig wurde.

4.888, 4.745 mg Sbst.: 0.220, 0.210 ccm N (18°, 772 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$. Ber. N 5.09. Gef. N 5.35, 5.26.

Di-anilid: 0.200 g der zweibasischen Säure wurden 15 Min. mit einem Überschuß von Thionylchlorid auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Der Überschuß des Reagens wurde durch Destillation entfernt. Der Rückstand wurde mit Anilin behandelt und dann $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther gelöst und mit verd. Säure, hiernach mit verd. Sodalösung ausgewaschen und mit wasser-freiem Kaliumcarbonat getrocknet. Der feste Rückstand der ätherischen Lösung wurde in verd. Alkohol gelöst, aus dem er sich in Form farbloser Schuppen, Schmp. 186—187°, abschied.

4.853 mg Sbst.: 0.331 ccm N (16°, 773 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 8.00. Gef. N 8.19.

Reduktion von 2-Methyl-1-oxy-cyclohexan-essigsäure-(1)-äthylester-carbonsäure-(2)-äthylester.

10 g des Oxy-esters (II) wurden in 50 ccm Eisessig gelöst, mit Bromwasserstoffsäure gesättigt und bei Zimmer-Temperatur 48 Stdn. sich selbst überlassen. Dann wurden 10 g Zinkstaub allmählich (im Verlauf von 12 Stdn.) hinzugefügt. Das Gemisch wurde zunächst $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade mäßig und schließlich 2 Stdn. auf 100° erwärmt. Nach Entfernung der Essigsäure wurden 4.5 g eines gelben, öligen Rückstandes erhalten, der wahrscheinlich aus unreinem sauren Ester bestand. Um das ungesättigte Produkt zu zerstören, wurde der Rückstand in Natronlauge gelöst und bei 0° mit Permanganat behandelt. Die so gewonnene Substanz war noch immer halbfest und wurde deshalb noch weitere 4 Stdn. mit 16-proz. wäßrigem Kali hydrolysiert. Die so erhaltene Säure schied sich nach 2-maligem Umlösen aus heißem Wasser in Form von farblosen, flachen Nadeln ab, die bei 163—164° schmolzen, und wurde als vollkommen identisch mit der oben beschriebenen 2-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(1)-carbonsäure-(2) befunden.

Versuche, die 2-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(1)-carbonsäure-(2) in ihre Stereoisomeren umzulagern.

a) Durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid: 1 g der zweibasischen Säure (VIII) (Schmp. 163—164°) wurde 30 Min. mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid gekocht. Nach Entfernung des Essigsäure-anhydrids auf dem Wasserbade bei vermindertem Druck und dann im Vakuum-Exsiccator über Kali wurde das Anhydrid als zähe Flüssigkeit erhalten, die in einer Kälte-Mischung nicht erstarrte. Bei der Hydrolyse mit verd. Alkali wurde die Ausgangs-Säure wiedergewonnen.

b) Durch Destillieren im Hoch-vakuum: 1 g der zweibasischen Säure (VIII) wurde nach 15 Min. langem Erhitzen auf 260° bei gewöhnlichem Druck unter 1 mm Druck destilliert; die Säure ging bei 210—220° über und erstarrte sofort zu einer krystallinen Masse, die beim Umlösen aus Petroläther oder aus siedendem Wasser bei 163—164° schmolz. Ein Gemisch mit der Ausgangs-Säure schmolz bei derselben Temperatur.

Shanghai, China, 10. Februar 1935.