Eine ausführlichere Mitteilung über die beschriebenen Substanzen, sowie die analytischen Daten bringt eine gleichzeitig an die Wiener Akademie der Wissenschaften eingesendete Arbeit.

Das weitere Studium dieser und analog aus anderen Chinonen darstellbarer Produkte sei hiermit ausdrücklich vorbehalten.

Prag, Chem. Laborat. der Deutschen Universität.

16. W. H. Perkin jun. und O. Wallach:
Über Δ^1 -Acetyl-cyclopenten als Oxydationsprodukt der
 Δ^1 -Cyclohexen-essigsäure.

(Eingegangen am 17. Dezember 1908.)

Bei vorsichtiger Oxydation der bei 38° schmelzenden Δ^1 -Cyclohexen-essigsäure,

mit Kaliumpermanganat bei 0° wurde vor einiger Zeit von Wallach eine auffallende Beobachtung gemacht¹⁾. An Stelle der als Oxydationsprodukt erwarteten Bioxysäure (I) oder Ketobicarbonsäure (II) ließ sich unter den angewandten Bedingungen nur δ -Acetyl-valeriansäure (III) und daneben ein eigentümliches Keton $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ als Oxydationsprodukt isolieren:

Die Entstehung der δ -Acetylvaleriansäure war leicht zu deuten. Sie läßt sich erklären, »wenn man entweder intermediär die Bildung von Δ^1 -Methyl-cyclohexen,

aus der bei 38° schmelzenden Säure annimmt, oder Ketonspaltung der intermediär entstandenen β -Ketobicarbonsäure« (II). (Ann. d. Chem. **359**, 309.)

¹⁾ Ann. d. Chem. **343**, 53 [1905]; **353**, 292 [1907]; **359**, 308 [1908].

Schwierigkeiten machte aber die Deutung des Auftretens der Verbindung $C_7H_{10}O$, welche nicht nur bei der Oxydation der Δ^1 -Cyclohexen-essigsäure, sondern auch bei der Oxydation des Δ^1 -Methylcyclohexens mit verdünntem Permanganat bei 0° aufgefunden wurde¹⁾.

Durch einen genauen Vergleich konnte festgestellt werden, daß die Verbindung $C_7H_{10}O$ sicher verschieden ist sowohl vom Δ^1 -Tetrahydrobenzaldehyd, ·CHO, als auch vom Δ^1 -Methylcyclohexenon, ·CH₃, deren Bildung unter den angegebenen Bedingungen sich ohne besondere Schwierigkeiten hätte erklären lassen. Die folgende Tabelle (s. Ann. d. Chem. 359, 311) veranschaulicht die zwischen den genannten Körpern aufgefundenen Verschiedenheiten:

Schmelzpunkte	Vergleich der Verbindungen $C_7H_{10}O$		
	Δ^1 -Tetrahydrobenzaldehyd	Δ^1 -Methylcyclohexenon	aus Cyclohexen-essigsäure
Oxim	97—99°	62—63°	90—91°
Benzoyloxim . . .	101—102°	142—143°	116—117°
Semicarbazon . . .	212—213°	211—212°	202—204°

Im übrigen war bis dahin nur noch ermittelt, daß die neue Verbindung $C_7H_{10}O$ bei weiterer Oxydation Glutarsäure liefert, und in Rücksicht auf die weiter fortzuführende Untersuchung war bemerkt: »man wird auch darauf Rücksicht zu nehmen haben, ob man es in der fraglichen Substanz nicht vielleicht mit dem Keton :CH₃ zu tun hat.«

Mittlerweile haben nun Versuche von V. T. Harding, W. N. Haworth und W. H. Perkin [Journ. Chem. Soc. 1908, 1946] auf die Natur der Verbindung $C_7H_{10}O$ ein ganz neues Licht geworfen. Bei der Oxydation des Äthylesters der Δ^1 -Cyclohexenessigsäure in Chloroformlösung mit Ozon gelang es Perkin nämlich, den Aldehydo-ketosäureester,

zu isolieren, und es ergab sich, daß diese Verbindung beim **Kochen** mit Schwefelsäure durch innere Kondensation bei gleichzeitig sich

¹⁾ Ann. d. Chem. 359, 298 [1908].

vollziehender Verseifung und Kohlensäureabspaltung ein Keton liefert, das seiner Bildungsweise nach als Acetyl-cyclopenten,

gedeutet werden kann. Dies Keton $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ gibt nun ein Semicarbazon, welches bei $203-204^\circ$ schmilzt, und Perkin spricht es für Acetylcyclopenten und als identisch mit der aus der freien Cyclohexen-essigsäure bei der Oxydation mit Permanganat erhaltenen Verbindung an.

Inzwischen waren aber auch im Göttinger Laboratorium die Versuche weiter geführt worden, durch welche ein Weg geschaffen war, um aus den Kohlenwasserstoffen mit semicyclischer Bindung in einfacher Weise zur Synthese ungesättigter, extracyclischer Ketone vom allgemeinen Typus

zu gelangen¹⁾. Insbesondere war die bis dahin vorzugsweise bei hexacyclischen Systemen angewandte Reaktion auf andere Ringsysteme ausgedehnt worden. Wallach und Kurt v. Martius²⁾ hatten von dem Kondensationsprodukt des Cyclopentanons mit Brompropionsäure-ester ausgehend, das Δ^1 -Acetyl-cyclopenten gemäß nachstehend formulierter Reaktionsfolge erhalten³⁾:

Dabei hatte sich ergeben, daß das auf diese Weise dargestellte Oxim des Acetylcyclopentens im Schmelzpunkt mit dem Oxim der Verbindung $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ aus Cyclohexen-essigsäure übereinstimmte. Ebenso schmolzen die Semicarbazone der auf verschiedenem Wege erhaltenen Ketone nahe bei einander.

¹⁾ Ann. d. Chem. **360**, 42 [1908].

²⁾ Siehe dessen Inauguraldissertation, Göttingen, Juni 1908, S. 50–62.

³⁾ Die Einzelheiten werden an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Um den Vergleich auf eine ganz sichere Basis zu stellen, wurde die Synthese des Δ^1 -Acetyl-cyclopentens auf dem eben angegebenen Wege jetzt nochmals wiederholt und die gleich zusammengesetzten Verbindungen verschiedener Herkunft verglichen. Die folgende Tabelle läßt unzweideutig die Identität des vom Cyclopentanon abgeleiteten und des bei der Oxydation der Cyclohexenessäure entstandenen Ketons $C_7H_{10}O$ erkennen, wozu noch zu bemerken ist, daß die auf verschiedenem Wege gewonnenen, krystallisierten Derivate beim Vermischen keine Schmelzpunktsdepression aufwiesen.

Schmelzpunkt	Acetyl-cyclopenten aus Cyclopentanon	Keton $C_7H_{10}O$ aus Δ^1 -Cyclohexenessäure
Oxim	90—91°	90—91°
Benzoyloxim . . .	116—117°	116—117°
Semicarbazon . .	203—204°	203—204°

Die Tatsache, daß bei der Oxydation von Δ^1 -Cyclohexenessäure und von Δ^1 -Methylcyclohexen das Acetylcyclopenten entstehen kann, ist nach den oben wiedergegebenen Ermittlungen von W. H. Perkin jetzt auch vollständig verständlich. Man hat anzunehmen, daß bei der Oxydation zunächst eine Aldehydketosäure beziehungsweise unter Kohlensäure-Abspaltung ein Ketonaldehyd auftritt, welcher im Augenblick der Entstehung in der schwach alkalischen Flüssigkeit sofort innere Kondensation erleidet. Die folgenden Formeln erläutern den Vorgang:

Daß eine derartige Reaktion, also die Bildung einer ungesättigten, pentacyclischen aus einer ungesättigten, hexacyclischen Verbindung, sich unter dem Einfluß von verdünnter, alkalischer Permanganatlösung bei 0° vollziehen kann, ist aber doch höchst unerwartet und überraschend und zeigt recht deutlich, daß die Permanganat-Oxydationen durchaus nicht immer so typisch einfach ver-

laufen, wie gewöhnlich angenommen wird, und daß man bei Schlüssen auf die Konstitution einer Verbindung, welche sich nur auf die Kenntnis des oxydativen Abbaus einer Substanz mit Permanganat stützen, recht vorsichtig zu sein hat. Man nehme an, daß bei der Oxydation eines Kohlenwasserstoffs C_7H_{12} unbekannter Provenienz mit Permanganat bei 0° Acetylcyclopenten erhalten worden wäre. Da hätte man sich auf Grund der bisherigen Beobachtungen wohl gewiß zu dem Schluß berechtigt geglaubt, man habe es mit einem pentacyclischen Kohlenwasserstoff mit einer zwei Kohlenstoffatome enthaltenden Seitenkette zu tun, während tatsächlich Methylcyclohexen vorgelegen haben kann.

Göttingen und Manchester, Dezember 1908.

17. Arthur Rosenheim: Die Hexarhodanatosalze des Molybdäns. Zur Erwiderung an Johanna Maas und J. Sand.

(Eingegangen am 24. November 1908.)

Auf eine experimentelle Kritik der Arbeiten von J. Sand und seinen Mitarbeitern, die ich gemeinsam mit A. Garfunkel vor einiger Zeit veröffentlicht habe¹⁾, haben Frl. Johanna Maas und Hr. J. Sand erwidert²⁾, indem sie die Richtigkeit einiger unserer analytischen Daten anzweifeln. Ihre Beweisführung erscheint mir in einigen wichtigen Punkten so anfechtbar, daß ich, bevor ich am Schlusse dieser Abhandlung weiteres Material zur Stütze unserer Anschauungen beibringe, dieser entgegentreten muß.

Zunächst sei hervorgehoben, daß es, wie auch aus unserer Abhandlung ersichtlich ist, niemals unsere Absicht war, die sämtlichen von J. Sand und seinen Mitarbeitern gemachten Angaben experimentell nachzuprüfen. Es kam nur darauf an zu zeigen, daß das durch die stets wechselnden Konstitutionsformeln Sands sehr unübersichtlich gewordene Gebiet sehr einfach schon längst bekannten anderen Verbindungsformen sich angliedern ließ, und zu diesem Zwecke mußten nur die analytischen Daten einiger weniger typischer Verbindungen nachgeprüft werden — eine Nachprüfung, die um so mehr angebracht war, als die analytischen Befunde derselben Stoffe, die Sand in seinen verschiedenen Abhandlungen veröffentlicht hat, wiederholt von ihm selbst korrigiert werden mußten. Mit diesem wichtigsten Zwecke unserer Kritik scheinen J. Maas und J. Sand einverstanden zu sein,

¹⁾ Diese Berichte **41**, 2386 [1908]. ²⁾ Diese Berichte **41**, 3367 [1908].