

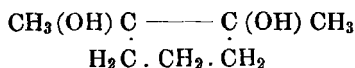
171. C. Th. L. Hagemann: Ueber die Einwirkung von Methylenejodid auf Natracetessigäther.

[Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Leipzig mitgetheilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 17. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

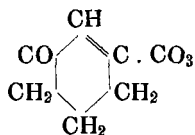
Nachdem im Jahre 1890 Dressel<sup>1)</sup> gezeigt hatte, dass bei der Einwirkung von 1 Mol. Methylenejodid auf 2 Mol. Natriummalonsäureäther, wie zu erwarten, unter Verknüpfung der beiden Malonsäureesterreste durch die Methylengruppe Dicarboxylglutarsäureester entsteht, habe ich, einer Aufforderung des Hrn. Prof. Dr. J. Wislicenus folgend, die analoge Reaction beim Acetessigester studirt, in der Hoffnung, auf diesem Wege zu dem einfachsten Gliede der bisher noch kaum untersuchten  $\delta$ -Diketone, dem Diacetylpropan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , zu gelangen.

In diesem befinden sich die beiden Carbonylkohlenstoffatome in der Stellung 1.5; sie werden also nach stereochemischen Anschauungen in gewissen Drehungslagen räumlich sehr nahe bei einander liegen und daher befähigt sein, bei der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs mit einander in Verbindung zu treten, sodass also ein Glycol des Dimethylpentamethens,



entstehen müsste, eine Reaction, die vollkommen der Bildung des Pinacons aus dem Aceton entsprechen würde.

Es ist mir nicht gelungen, diesen Körper darzustellen, aus dem Grunde, weil die Existenz des Diacetylpropans fraglich ist. Statt seiner erhielt ich stets ein Anhydrid von der empirischen Formel  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ , dem, wie die experimentelle Untersuchung lehrte, die Constitution

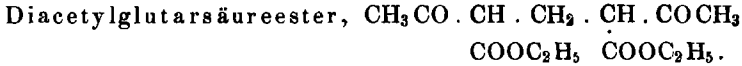


zukommt, und das demnach aus dem Diacetylpropan dadurch entstanden ist, dass eines der Ketonsauerstoffatome mit zwei Wasserstoffatomen der zu ihm in der Stellung 6 befindlichen Methylgruppe als Wasser ausgetreten ist.

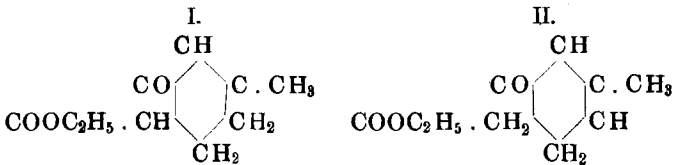
Die Einwirkung zwischen 1 Mol. Methylenejodid und 2 Mol. Natracetessigäther verläuft nämlich wie folgt:

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 256, 174.

Zunächst entsteht intermediär in normaler Weise unter Verknüpfung der Acetessigesterreste durch die Methylengruppe



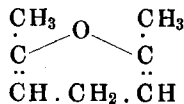
Aus demselben spaltet sich indessen spontan, vielleicht vermöge der condensirenden Eigenschaften des bei der Reaction vorhandenen Natriumäthylats, 1 Mol. Wasser ab, das seinerseits den noch nicht in Reaction getretenen Natracetessigester in freien Acetessigester und Aetznatron zerlegt und so im Stande ist, auf eine der beiden Carboxäthylgruppen des entstandenen Dicarbonsäureesters verseifend und Kohlensäure abspaltend einzuwirken. Es entstehen also neben einander zwei isomere Ester von der Constitution



Davon ist der mit I bezeichnete als  $\beta$ -Ketonsäureester in Alkalien löslich und aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder ausfällbar, giebt ferner mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine rothe Färbung, während dem zweiten (II) diese Eigenschaften vollständig abgehen.

Beim vorsichtigen Verseifen in der Kälte mit wässriger Kalilauge lassen sich aus beiden Estern zwei Säuren gewinnen, die beide syrupförmig und wenig charakteristisch sind. Merkwürdiger Weise zersetzen sich dieselben beim Erhitzen auf  $70^\circ$  mit der gleichen Leichtigkeit unter Abspaltung von Kohlensäure und Hinterlassung eines neutralen Oeles von der empirischen Formel  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ , und zwar erhält man aus beiden Säuren denselben Körper.

Der Beweis dafür, dass die Wasserabspaltung in der bisher angenommenen Weise vor sich geht und somit zur Bildung eines Sechsringes geführt hat, und nicht etwa so verläuft, wie sie von Conrad und Guthzeit<sup>1)</sup> für den aus Phosgen und Natracetessigester entstehenden Carbonyldiacetessigäther nachgewiesen ist, dass also nicht ein Körper von der Constitution:

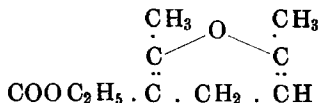


oder irgend einer anderen theoretisch möglichen Structur entstanden ist, konnte auf folgende Weise geführt werden.

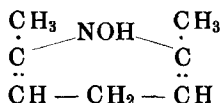
<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 19.

1. Der Körper  $C_7H_{10}O$  besitzt die Eigenschaften eines Ketons, indem er sich leicht mit Natriumbisulfid, Phenylhydrazin und Hydroxylamin verbindet.

Käme ihm die Constitution



zu, so wäre dieses Verhalten nur durch die Annahme zu erklären, dass sich zunächst wieder unter Rückbildung von Diacetylpropan 1 Mol. Wasser angelagert habe und aus dem Monoxim das letztere wieder ausgetreten sei, so dass eine Verbindung von folgender Constitution entstanden sei:

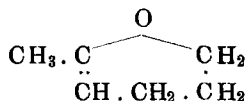


Eine derartige Reaction würde nicht ohne Analogie dastehen, da Knorr<sup>1)</sup> gezeigt hat, dass das Oxim des Diacetbernsteinsäureäthers in ähnlicher Weise in ein Pyrrolderivat übergeht.

2. Gegen wässriges Ammoniak verhält sich » $C_7H_{10}O$ « ziemlich indifferent, während, da man durch Punkt 1 gezwungen ist, eine leichte Anlagerung von Wasser anzunehmen, Diacetylpropan mit Ammoniak in Dihydrolutidin übergehen müsste, ebenso wie aus Diacetylaceton glatt Lutidon<sup>2)</sup> entsteht.

3. Eine derartige Wasseranlagerung wird dadurch sehr unwahrscheinlich gemacht, dass die Verbindung  $C_7H_{10}O$  aus ihrer wässrigen Lösung durch Aether unverändert extrahirt oder durch Kochsalz oder kohlen-saures Kali wieder abgeschieden werden kann.

4. spricht ihr hoher Siedepunkt (200—201<sup>0</sup>) gegen eine oxyd-artige Constitution, wie ein Vergleich mit dem Anhydrid des Acetobutylalkohol<sup>3)</sup>



ergiebt. Dasselbe siedet bei 109—110<sup>0</sup>; es ist unmöglich, dass durch Einführung einer Methylgruppe und einer doppelten Bindung in diesen Körper der Siedepunkt um etwa 90<sup>0</sup> erhöht werden sollte.

Zudem verbindet sich das Anhydrid nicht mit Phenylhydrazin und Natriumbisulfid.

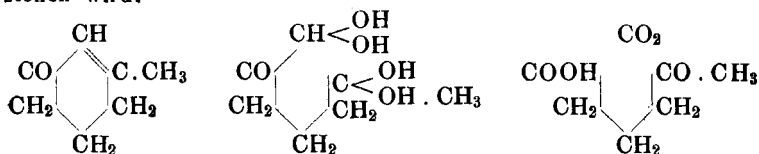
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 236, 296. <sup>2)</sup> Fr. Feist, Ann. d. Chem. 257, 279.

<sup>3)</sup> Perkin jun., diese Berichte 16, 1790, 19, 1244 u. 2557.

5. erklärt eine solche Structur nicht die Existenz zweier isomeren Monocarbonsäureester, von denen der eine in Natronlauge löslich und aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder ausfällbar ist.

6. Sonstige ketten- wie ringförmige eine Ketongruppe enthaltenden Formeln sind nach den Ergebnissen der Oxydation des Körpers  $C_7H_{10}O$  ausgeschlossen. Derselbe zerfällt nämlich bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Kälte in Kohlensäure und  $\gamma$ -Acetobuttersäure  $CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ . Das erklärt sich an der Hand der Sechsringsformel nach folgendem Schema:

Es werden sich zunächst unter Sprengung des Ringes an Stelle der doppelten Bindung Hydroxylgruppen anlagern. Da aber ein Kohlenstoffatom nicht im Stande ist, zwei Hydroxylgruppen festzuhalten, so werden aus dem Zwischenproduct wieder zwei Moleküle Wasser austreten, worauf durch weitere Sauerstoffzufuhr die Aldehydgruppe als Kohlensäure abgespalten und  $\gamma$ -Acetobuttersäure entstehen wird:



Nimmt man die Oxydation mit Chromsäuregemisch in der Wärme vor, so geht die Einwirkung weiter, indem man als Oxydationsproducte Kohlensäure, Essigsäure und Bernsteinsäure erhält.

7. Die einzige Formel, die ausser der genannten die Oxydationsvorgänge in gleich guter Weise erklärt, ist die folgende:



Diese ist indessen ebenfalls auszuschliessen, einmal weil eine Wasserabspaltung in der Weise, dass ein Ketonsauerstoffatom mit zwei Wasserstoffatomen der benachbarten Methylgruppe ausgetreten wäre, ohne Analogie sein würde, und zweitens, weil aus einer derartig constituirten Verbindung mit ammoniakalischer Silber- oder Kupferlösung Metallverbindungen, wie sie für die echten Acetylderivate charakteristisch sind, ferner durch Brom ein Tetrabromid entstehen müssten, was den Thatsachen nicht entspricht.

#### Experimentelles.

I. Gewinnung des Reactionsproductes zwischen Natracetessigäther und Methyljodid.

Hierbei wurde im Grossen und Ganzen das von Conrad und Limpach<sup>1)</sup> angegebene Verfahren zur Darstellung substituierter Acetessigäther eingehalten. 17.7 g Natrium werden in 280 ccm absolutem

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 193, 153.

Alkohol gelöst und nach dem Erkalten 100 g Acetessigäther und darauf 70 g Methylenjodid zugegeben. (Die Menge des letzteren entspricht ungefähr 70 pCt. der theoretisch nothwendigen. Es ist zwecklos, mehr hinzuzufügen, denn die Erfahrung lehrte, dass der Ueberschuss doch nicht in Reaction tritt.)

Das gelb gefärbte Gemisch wird sodann im Wasserbade zum Sieden erhitzt, worauf nach kurzer Zeit eine milchige, von Salzausscheidung herrührende Trübung erfolgt. Man erhitzt dann noch höchstens 15 — 20 Minuten und destillirt den Alkohol möglichst rasch, am besten unter vermindertem Luftdrucke ab. Darauf wird Wasser bis zur Lösung der Salze hinzugefügt, mit Essigsäure bis zur Kohlensäureentwicklung versetzt und das ausgeschiedene bräunliche Oel mit Aether aufgenommen. Nach dem Verjagen des letzteren unterwirft man das rückständige Oel einer Destillation mit Wasserdämpfen, wodurch der unveränderte Acetessigester resp. das Methylenjodid leicht entfernt werden. Nachdem man das so gereinigte Oel in ätherischer Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet hat, fractionirt man es im Vacuum. Man erhält so nach drei bis viermaliger Destillation im besten Falle 33 — 34 g einer ganz schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit vom Siedepunkte 152 — 155° bei einem Drucke von 24 mm. Ausbeute: bezüglich des angewendeten Acetessigäthers 48 pCt. der Theorie, auf das Methylenjodid berechnet 72 pCt.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}O_3$ .

Procente: C 65.93, H 7.69.

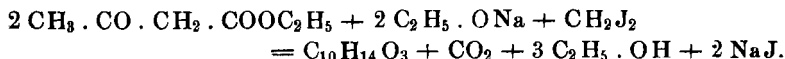
Gef. » » 65.53, 65.86, » 7.93, 7.80.

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult (Lösungsmittel: Eisessig und Benzol):

Berechnet: 182.

Gefunden: 174.5, 178.5, 174.

Der Körper muss daher nach folgender Gleichung entstanden sein:



Er stellt in reinem Zustande eine farblose, ölförmige neutrale Flüssigkeit von schwach esterartigem Geruch und äusserst bitterem Geschmack dar. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung entsteht eine rothe Färbung.

$$\text{spec. Gew. } d_{40}^{16.10} = 1.0791.$$

Brechungsexponent für Natriumlicht  $n_{16,10} = 1.4852$ ; daraus ergibt sich nach der Formel  $R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$  als Molecularrefraction  $R_m = 48.3$ , während für die Formel  $C_{10}H_{14}O''_2O > ||$  nach den Conrady'schen Zahlen sich der Werth 47.8 berechnet.

II. Zerlegung der Verbindung  $C_{10}H_{14}O_3$  in ihre beiden Bestandtheile (3)-Methyl- $\Delta_2$ -ketohexenylen-(6)-carbon-säureester und (3)-Methyl- $\Delta_2$ -ketohexenylen-(4)-carbon-säureester.

Anfangs hielt ich die auf dem oben beschriebenen Wege erhaltene Flüssigkeit ihres constanten Siedepunktes halber für einheitlich. Als ich aber zufällig einen kleinen Teil derselben in ätherischer Lösung mit kalter Natronlauge schüttelte, machte ich die Beobachtung, dass der Aether ein Oel hinterliess, dass mit Eisenchlorid keine Farbenreaction mehr zeigte, während aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure ein anderes Oel ausgefällt wurde, welches in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid in verstärktem Maasse Rothfärbung beobachten liess. Zur Trennung der vermuthlich isomeren Verbindungen verfuhr ich wie folgt:

200 g des Esters  $C_{10}H_{14}O_3$  wurden mit dem gleichen Volumen Aether gemischt und mit 450 ccm 10 procentiger eiskalter Natronlauge tüchtig durchgeschüttelt. Nach dem Absitzen wurde die ätherische Schicht rasch von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, nochmals mit 200 ccm frischer Natronlauge behandelt und darauf mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet.

Die beiden, stark braungefärbten wässrigen Lösungen schüttelte ich noch ein Mal mit Aether aus und leitete hierauf einen kräftigen Kohlensäurestrom hindurch. Aus der ersten schied sich bald der gelöst gewesene Antheil als bräunliches Oel ab, während die letzte klar blieb und an Aether nur Spuren abgab.

A. Das in Natronlauge lösliche Oel.

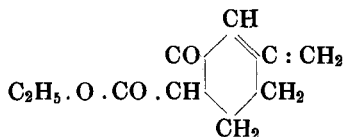
Siedepunkt bei 22 mm Druck 150—152°.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}O_3$ .

Procente: C 65.93, H 7.69.

Gef. » » 65.97, » 7.84.

Somit hatte die Natronlauge ohne eine Veränderung in der Zusammensetzung herbeizuführen, nur als Lösungsmittel fungirt. Mit Eisenchlorid starke Rothfärbung, darnach musste ein  $\beta$ -Ketonsäureester vorliegen und zwar (3)-Methyl- $\Delta_2$ -Keto-hexenylen-(6)-carbonsäureester,



B. Das in Natronlauge unlösliche Oel.

Siedepunkt: 148—152° bei 22 mm Druck.

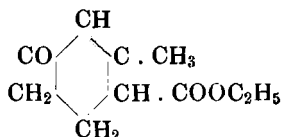
Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}O_3$ .

Procente: C 65.93, H 7.69.

Gef. » » 66.04, » 7.86.

Der Körper ist demnach dem vorhergehenden isomer. Mit Eisenchlorid entsteht keine Farbenreaction.

Constitution: (3)-Methyl- $\Delta_2$ -Ketohehexylen-(4)-carbonsäureester,



Die Trennung der beiden Ester nach dem beschriebenen Verfahren ist mit grossen Verlusten verbunden. Auch durch sehr rasches Arbeiten kann man eine weitgehende Verseifung kaum vermeiden.

### III. Verseifung der beiden Ester.

Die fast vollständige Uebereinstimmung der Siedepunkte beider isomeren Ester konnte bei deren ähnlichen Constitution nicht auffallend erscheinen. Doch war anzunehmen, dass die aus ihnen entstehenden Säuren einige Verschiedenheiten aufweisen würden. Die eine musste als  $\beta$ -Ketonsäure leicht zersetzlich sein, die andere dagegen als  $\delta$ -Ketonsäure eine ungleich grössere Beständigkeit erkennen lassen. Auch erwartete ich, dass sich bezüglich der Verseifungsgeschwindigkeiten Unterschiede würden constatiren lassen.

Die Versuche ergaben jedoch im Gegensatz hierzu, dass sich die beiden Ester in den genannten Beziehungen fast vollkommen gleich verhalten.

#### A. Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeiten.

Gleiche Mengen ( $\frac{1}{100}$  Moleculargewicht in Grammen) der beiden Ester wurden mit der äquivalenten Menge  $\frac{1}{10}$  n. Natronlauge versetzt und das Gemisch auf ein Volum von 250 ccm gebracht.

Von 15 zu 15 Minuten wurde das Fortschreiten der Reaction titrimetrisch bestimmt. Die erhaltenen Zahlen entsprechen der für den vorliegenden Fall gültigen Beziehung

$$\frac{1}{\vartheta} \left( \frac{1}{A-x} \right) = A \cdot a$$

worin A die zu Beginn der Reaction vorhandene Estermenge, x die nach der Zeit  $\vartheta$  (in Minuten) umgesetzte Menge und a eine Constante ist, die das Maass der Reactionsgeschwindigkeit unter den betreffenden Versuchsbedingungen darstellt, in befriedigendem Maasse.

Auch wurden geringe Unterschiede zwischen den für die beiden Ester erhaltenen Werthen von a festgestellt, doch waren dieselben so unbedeutend, dass man sie mit gleichem Rechte als durch die Versuchsfehler bedingt ansehen konnte.

Gefunden im Durchschnitt: Für den  $\beta$ -Ketonsäureester  
 $a = 0.0088$ , für den  $\delta$ -Ketonsäureester  $a = 0.00093$ .

## B. Gewinnung und Untersuchung der freien Ketonsäuren.

Je 3 g der beiden Ester wurden mit einer Lösung von 0.67 g Aetznatron in 25 ccm Wasser übergossen und 24 Stunden bei niedriger Temperatur sich selbst überlassen.

Nach Verlauf dieser Zeit geben die gelbbraun gefärbten Lösungen auch nach dem Sättigen mit Kohlensäure an Aether nur Spuren von Oel ab, es war also vollständige Verseifung eingetreten. Ich säuerte darauf mit der genügenden Menge Schwefelsäure an und extrahirte die in Freiheit gesetzten Ketonsäuren erschöpfend mit Aether. Nach dem Verdunsten des letzteren im trocknen Luftstrome blieben beide Säuren in Form von dicken braunen Oelen zurück, die in Wasser bis auf eine geringe Trübung löslich waren und kohlen-saures Natron unter Aufbrausen zersetzten. Im Vacuum über Schwefelsäure gestellt, zeigten sie keine Neigung zum Krystallisiren.

Beide Säuren sind äusserst unbeständig; sie zersetzen sich beim Erhitzen auf 70° unter lebhafter Kohlensäureabspaltung und Hinterlassung eines neutral reagirenden Oeles, ebenso bei längerem Stehen an der Luft. Dieses Umstandes halber musste von einer Darstellung von Salzen abgesehen werden. Die mit Schwermetallsalzen entstehenden Fällungen gaben kein unterscheidendes Merkmal ab. —

Die weitgehende Uebereinstimmung, die in dem Verhalten der beiden Ketonsäuren unverkennbar hervortritt, erschien mir so merkwürdig, dass ich darüber Zweifel zu hegen begann, ob hier in Wirklichkeit verschiedene Körper vorlagen. Ich fürchtete, dass ich beim Behandeln des Estergemisches mit Natronlauge nicht lange genug geschüttelt hätte, und dass aus diesem Grunde ein Theil nicht in Lösung gegangen wäre, den ich daher zu Unrecht als von dem in Lösung befindlichen verschieden angesehen hätte, dass ferner die Eisenchloridreaction von einer Spur beigemengtem Acetessigäther hergerührt hätte.

Da das Trennungsverfahren mit Natronlauge sehr verlustbringend war, begnügte ich mich, beide Ester nochmals bei gewöhnlichem Drucke zu fractioniren, um festzustellen, ob dadurch die »Farbenreaction« verschwand oder nicht.

Beide gingen unter geringer Zersetzung zwischen 265 und 270° über; das Destillat des Esters, der früher keine Eisenchloridreaction gegeben hatte, zeigte auch jetzt keine solche, während bei dem anderen sowohl die zuerst, wie die zum Schlusse der Destillation übergehenden Antheile in gleichem Maasse mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung Rothfärbung ergaben. Acetessigester konnte bei der hohen Siedetemperatur nicht mehr zugegen gewesen sein.

Man ist also wohl gezwungen anzunehmen, dass die genannte Reaction dem zweiten Ester als solchem eigenthümlich ist, und dass thatsächlich zwei verschieden constituirte Körper vorliegen.



IV. (3) Methyl- $\Delta_2$ -Ketohexenylen,  $C_7H_{10}O$ .

Man gewinnt dasselbe am zweckmässigsten aus dem rohen, nicht mit Natronlauge behandelten Estergemisch (es wurde nachgewiesen, dass aus beiden isomeren Estern ein und derselbe Körper entsteht) durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (auf 20 g Ester 200 ccm 5- bis 10 procentiger Schwefelsäure) am Rückflusskühler, bis die Kohlensäureabspaltung beendet ist.

Man destillirt darauf mit Wasserdämpfen, sättigt das Destillat mit kohlen saurem Kali und extrahirt mit Aether. Der schon ziemlich reine Aetherrückstand wird einige Male durchfractionirt. Ausbeute: Aus 100 g Ester etwa 49 g der reinen Verbindung oder 81 pCt. der Theorie.

Oder man versieht den Ester in der Kälte mit etwas mehr als der berechneten Menge Kalilauge, übersättigt mit Schwefelsäure und treibt dann einen Strom Wasserdampf durch die Flüssigkeit, so lange in einer Probe des Destillates kohlen saures Kali eine Oelabscheidung hervorruft. Weitere Behandlung wie oben. In dieser Weise kann man z. B. die bei der Trennung der beiden Ester mit Natronlauge verbleibende wässrige Salzlösung verarbeiten.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}O$ .

Procente: C 76.36, H 9.09.

Gef. » » 75.94, 76.37, 75.25, » 9.14, 9.36, 9.34.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult:

Ber. 110. Gef. 106.4, 110.3.

Die Verbindung  $C_7H_{10}O$  ist eine wasserklare, leicht bewegliche, angenehm und sehr charakteristisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte  $195-196^\circ$  (uncorrigirt; bei Benutzung eines Anschütz'schen Thermometers, Säule ganz im Dampf, wurde als Siedepunkt  $200-201^\circ$  gefunden). Ihr specifisches Gewicht beträgt:  $d_{4^0}^{20^0} = 0.9714$ . Sie löst

sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und mischt sich auch mit Wasser in jedem Verhältniss. Aus ihrer wässrigen Lösung lässt sie sich durch Zufügen von Kochsalz, kohlen saurem Kali oder durch Ausschütteln mit Aether unverändert wiedergewinnen. Mit Wasserdämpfen geht sie leicht über und auch an der Luft verdunstet sie ziemlich rasch. Sie reducirt Fehling'sche Lösung nicht. Mit ammoniakalischer Silberlösung giebt sie keinen Niederschlag, nach einigem Stehen findet Reduction statt, jedoch ohne Spiegelbildung.

Sie addirt ein Molekül Brom; das Bromid ist flüssig und ziemlich unbeständig.

Sie besitzt die Eigenschaften eines Ketons, indem sie sich mit Natriumbisulfit, Phenylhydrazin und Hydroxylamin verbindet.

## a) Bisulfitverbindung.

Schüttelt man das Oel von der Formel  $C_7H_{10}O$  anhaltend mit concentrirter Natriumbisulfitlösung, so löst es sich allmählich darin.

unter starker Wärmeentwicklung auf. Aether vermag darauf der Flüssigkeit nur Spuren von Verunreinigungen zu entziehen. Das Additionsproduct scheint äusserst leicht löslich zu sein, denn auch nach längerem Stehen zeigten sich keine Krystallausscheidungen. Kocht man die Lösung mit kohlensaurem Kali, so wird das unveränderte Keton  $C_7H_{10}O$  zurückerhalten.

b) das Phenylhydrazon

entsteht beim Vermischen einer Lösung von essigsauerm Phenylhydrazin mit Keton und bildet einen gelben, nicht zum Krystallisiren zu bringenden, bald verharzenden Syrup.

c) Oxim  $C_7H_{10}.NOH$ .

5 gr des Ketons wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge (3,5 gr. statt 3,16 gr) salzsaurem Hydroxylamin in wässriger Lösung zusammengebracht und darauf Sodalösung bis zur neutralen Reaction hinzugefügt. Das Gemisch wurde mit soviel Alkohol versetzt, dass eine klare Lösung entstand.

Nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde mit Wasser stark verdünnt und das ausfallende Oel mit Aether extrahirt. Der Aether hinterliess einen farblosen zähflüssigen Syrup, der auch nach längerem Stehen im Vacuum keine Neigung zum Krystallisiren zeigte. Er wurde mit wasserfreiem Aether aufgenommen und durch die abgekühlte Lösung ein Strom trocknen Salzsäuregases geleitet.

Der ausgeschiedene, schwach gelbliche Niederschlag liess sich aus heissem Alkohol oder Aceton (am besten durch Ueberschichten seiner alkoholischen Lösung mit Petroläther) leicht umkrystallisiren und wurde so in farblosen, glänzenden, bei  $158-159^{\circ}$  schmelzenden, prismen- bis tafelförmigen Krystallen erhalten.

Der Analyse nach lag ein salzsaures Salz des Oxims  $C_7H_{10}.NOH$  vor.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}.NOH$ , HCl.

Procente: C 52.13, H 7.56, N 8.76, Cl 22.03.

Gef. » » 52.01, » 7.43, » 8.67, » 21.98.

Beim Eintragen desselben in concentrirte Sodalösung scheidet sich das freie Oxim in Gestalt eines weissen, voluminösen, bald krystallinisch werdenden Niederschlages aus. Nach dem Auswaschen und Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure zeigt es den Schmelzpunkt  $88-89^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}.NOH$ .

Procente: C 67.37, H 8.98, N 11.45.

Gef. » « 67.20, » 8.80, » 11.20.

Das Oxim löst sich in Aether, Chloroform, Alkohol und Aceton sehr leicht, schwerer in Petroläther.

Aus seiner ätherischen Lösung erhält man es zuweilen bei sehr langsamem Verdunsten des Lösungsmittels in grossen, etwas trüben Zwillingskrystallen von kurz prismenförmigem Habitus; der Schmelzpunkt dieser liegt um einige Grade tiefer, als oben angegeben (bei 85—86°).

Aus heissem Wasser scheidet es sich theilweise wieder ölförmig ab. Beim Kochen mit Salzsäure wird es wieder in salzsaures Hydroxylamin und Keton gespalten.

Ob in dem syrupförmigen, und in dem festen Oxim zwei stereoisomere Modificationen vorliegen, muss dahin gestellt bleiben, da das Erstere keine gut stimmenden Analysenwerthe ergab. —

Die Verbindung  $C_7H_{10}O$ , deren Ketonnatur nach dem Vorhergehenden kaum mehr zweifelhaft erscheinen dürfte, ist isomer mit dem von Ladenburg<sup>1)</sup> aus dem Methyltropidinodür dargestellten Tropylen, das nach Merling<sup>2)</sup> als ein Tetrahydrobenzaldehyd anzusprechen ist und bei 186—188° siedet.

#### V. Oxydation des Ketonnes $C_7H_{10}O$ durch Chromsäuregemisch.

Nachdem ein Versuch ergeben hatte, dass etwas mehr als die der Gleichung



entsprechende Menge Kaliumchromat verbraucht worden war, wurden 5 gr Keton mit einem 45 gr Kaliumbichromat und die entsprechende Menge Schwefelsäure (in 500 ccm Wasser gelöst) enthaltenden Gemisch auf dem Wasserbade auf 70—80° erhitzt, bis keine Kohlensäure mehr entwich und die Flüssigkeit rein grün geworden war.

Dann wurde mit Wasserdämpfen destillirt. Das sauer reagirende Destillat war anfangs stark gelb gefärbt, später wurde es vollkommen farblos; es musste also ausser der organischen Säure noch ein anderer Körper mit übergegangen sein. Beim Neutralisiren mit kohlensaurem Natron färbte es sich schwarzbraun. Die Salzlösung wurde eingeeengt, wieder mit Schwefelsäure angesäuert und einer nochmaligen Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Diesmal blieb das Destillat auch beim Neutralisiren vollkommen farblos.

Die flüchtige Säure erwies sich als Essigsäure:

Analyse des Silbersalzes:

Ber. Procente: Ag 64.66.

Gef. « » 64.51.

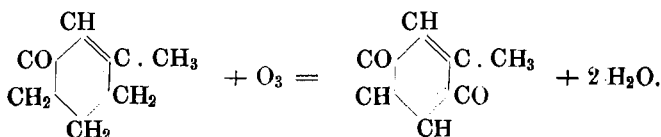
Ueber die Natur des gelben Körpers kann ich nur Vermuthungen aussprechen, da es mir nicht gelang, die Oxydation so zu leiten, dass er in einer zur Untersuchung ausreichenden Menge erhalten werden

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 217, 138. <sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 1999.

konnte. Ich glaube indessen, dass er nichts anderes als Toluchinon gewesen ist. Dabei stütze ich mich auf folgende Beobachtungen: Zunächst zeigt die Reaktionsmasse unverkennbar den charakteristischen Chinongeruch. Ferner ist die gelbe Substanz mit Wasserdämpfen äusserst flüchtig; destillirt man das gelbe Destillat von Neuem, so geht der Körper wieder in den ersten Antheilen mit über. Aether entzieht ihn der wässrigen Lösung beim Umschütteln sofort. Nach dem Verjagen des Aethers bleibt er in Form eines braunen Anfluges zurück. Seine wässrige Lösung färbt sich durch Alkali sofort schwarz.

Ich überzeugte mich durch einen Vergleich, dass bei einer ganz verdünnten wässrigen Lösung von reinem Chinon genau die gleichen Erscheinungen eintraten.

Die Entstehung des Toluchinons liesse sich sehr einfach nach folgendem Schema deuten:



Der von der Essigsäure befreite, grasgrüne Destillationsrückstand wurde so lange mit Aether extrahirt, als noch etwas in denselben hineinging.

Es hinterblieb nach dem Abdestilliren desselben eine feste Säure, die sich aus Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2 leicht und ohne Zersetzung umkrystallisiren liess.

Ihr Schmelzpunkt (182 — 184°) sowie die Elementaranalyse charakterisirte sie als gewöhnliche Bernsteinsäure.

Analyse: Ber. Procente: C 40.67, H 5.08.

» Gef. » » 40.45, » 5.09.

Ausser ihr war weiter keine andere Säure entstanden.

## VI. Oxydation des Ketons, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ , mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Den Mengenverhältnissen der Gleichung



entsprechend wurde zu 11 g Keton eine Lösung von 42 g Kaliumpermanganat und 2 g Aetzkali in einem Liter Wasser langsam unter stetigem Umschütteln zufließen gelassen, wobei durch zeitweises Eintragen von Eisstückchen Sorge getragen wurde, dass die Temperatur nicht sehr viel über 0° stieg. Als Alles zugegeben und nach einigem Stehen vollständige Entfärbung eingetreten war, wurde die Flüssigkeit vom Braunstein durch Filtration befreit, auf ein Volum von 300 ccm eingedampft, mit Schwefelsäure übersättigt, wobei Kohlensäure entwich, und mit Wasserdämpfen destillirt. Das Destillat reagirte nur

schwach sauer. Die Natur der flüchtigen Säure konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden; wahrscheinlich bestand sie nur aus Ameisensäure, wenigstens wurde ihr Silbersalz beim Kochen mit Wasser reducirt.

Den Destillationsrückstand extrahirte ich mit Aether und erhielt so 12.3 g eines braunen Syrups, der beim Stehen über Schwefelsäure nicht krystallisirte.

Die Gewinnung der  $\gamma$ -Acetobuttersäure hieraus bot anfangs ziemliche Schwierigkeiten; Trennungsversuche mit Hülfe des Silbersalzes oder durch Destillation führten nicht recht zum Ziele.

Sehr leicht gelang aber ihre Isolirung auf folgendem Wege.

Die Gesamtmenge des rothen Syrups wurde mit 50 ccm concentrirter Bisulfidlösung übergossen, worin er sich unter schwacher Erwärmung löste. Es erwies sich als zweckmässig, die Lösung etwa 14 Tage stehen zu lassen; im Verlaufe dieser Zeit wurde die anfangs braun gefärbte Flüssigkeit immer heller, bis sie schliesslich nur noch eine schwach gelbe Farbe besass. Nachdem ich dann die verunreinigenden Bestandtheile durch Extrahiren mit Aether entfernt hatte, übersättigte ich mit Schwefelsäure, vertrieb die schweflige Säure durch Hindurchleiten eines Luftstromes ohne Anwendung von Wärme, schüttelte mit Aether aus und erhielt so die Ketonensäure als gelbgefärbtes Oel zurück. Ich fügte zu derselben 1 Mol. Wasser und überliess das Gemisch einige Zeit im Eisschrank sich selbst. Bald war die Masse zu einem Krystallbrei erstarrt; etwas anhaftendes Oel liess sich durch Streichen auf Thonteller und Abpressen zwischen Filterpapier leicht entfernen. Ausbeute: 8.8 g Säure aus 11 g Keton.

Die Eigenschaften der so in vollkommen weissem Zustande erhaltenen Säure stimmen bis ins Einzelne mit den von Wolff<sup>1)</sup> für die  $\gamma$ -Acetobuttersäure angegebenen überein.

Der Schmelzpunkt lag bei 35—36°. Im Vacuum über Schwefelsäure verloren die Krystalle unter Verflüssigung 1 Mol. Wasser.

Analyse: Ber. Procente H<sub>2</sub>O 12.16.

» Gef. » » 12.12.

Das rückständige, farblose Oel erstarrte seinerseits im Eiskochsalzgemisch zu einer aus Nadeln bestehenden Krystallmasse, die erst oberhalb + 10° sich wieder verflüssigte.

An der Luft erstarrte die flüssige Säure unter Wasseraufnahme zu den bei 35—36° schmelzenden Krystallen.

Die Analyse der wasserfreien Säure ergab:

Analyse: Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>.

Procente: C 53.38, H 7.69.

Gef. » » 55.31, » 7.73.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 216, 127.

Ihr Silbersalz krystallisirte in büschelförmig angeordneten Nadeln.

Analyse: Ber. Procente: Ag 45.57.

» Gef. » » 45.45.

Das Kalksalz war in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirte mit 1 Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. Procente: H<sub>2</sub>O 5.70.

» Gef. » » 5.76.

Das Silbersalz der aus ihr durch Reduction entstehenden Oxy-säure schied sich, genau wie  $\delta$ -oxycapronsäures Silber<sup>1)</sup> schon aus verdünnten Lösungen, in Form einer durchsichtigen, colloïden Gallerte ab.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass die Oxydationssäure mit der  $\gamma$ -Acetobuttersäure identisch ist.

Nimmt man die Oxydation des Ketons bei Gegenwart eines Ueberschusses von Permanganat und in der Wärme vor, so geht die Einwirkung weiter und man erhält als Spaltungsproducte der  $\gamma$ -Acetobuttersäure wieder Essigsäure und Bernsteinsäure.

Der durch die vorliegende Untersuchung nachgewiesene, immerhin ziemlich merkwürdige Abspaltungsvorgang zwischen einer Methylgruppe und einer Carbonylgruppe steht nicht ohne Analogie da. Die Entstehung von Oxyvitinsäureester als Product der Reaction zwischen Chloroform und Natracetessigäther<sup>2)</sup>, von *p*-Xylochinon und Dimethylchinogen<sup>3)</sup>, sowie diejenige von *s*-Oxytoluylsäure durch Condensation zweier Moleküle Acetylbrenztraubensäureester<sup>4)</sup> sind Beispiele für ganz in derselben Weise verlaufende Reactionen. Es erscheint daher die Vermuthung nicht ungerechtfertigt, dass alle  $\delta$ -Diketone, in denen der einen Carbonylgruppe eine Methylgruppe benachbart steht, sich ebenfalls leicht in Derivate des Benzols resp. hydrirten Benzols werden überführen lassen.

Eine Annahme ähnlicher Art hat schon Wallach<sup>5)</sup> dahin ausgesprochen, dass alle Ketone der Fettreihe, bei denen die Ketongruppe in der Stellung »6« zu einer Methylgruppe steht, zur Ringschliessung unter Wasseraustritt disponirt sind; denn er erhielt aus Methylhexylenketon



bei der Einwirkung von Chlorzink Dihydrometaxylool.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 216, 136.

<sup>2)</sup> Oppenheim, Pfaff, diese Berichte 7, 929; 8, 884. Oppenheim, Precht, ebenda 9, 321.

<sup>3)</sup> v. Pechmann, diese Berichte 21, 1419.

<sup>4)</sup> Claisen, diese Berichte 22, 3272.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 258, 337; diese Berichte 24, 1573.

Nachdem nun durch die bahnbrechenden Untersuchungen von Baeyer's über die hydrirten Benzoldicarbonsäuren und das *p*-Diketohexamethylen die Darstellung von Derivaten des hydrirten Benzols, namentlich insofern die Möglichkeit geboten ist, in das Gebiet der Campher und Terpene synthetisch einzudringen, Gegenstand besonderen Interesses geworden ist, hoffe ich, auch die in vorliegender Arbeit nachgewiesene Reaction in genannter Hinsicht verwerthen zu können.

Ich gedenke zunächst aus dem Methylketohexenylen durch Reduction des Tetrahydro- und Hexahydrometakresol und aus diesen über die Bromide Dihydro- und Tetrahydrotoluol darzustellen.

Ferner beabsichtige ich auf die Natriumverbindung des (3)-Methyl- $\Delta_2$ -Ketohexenylen-(6)-carbonsäureesters Alkylhaloide, z. B. Isopropyljodid einwirken zu lassen. Ich hoffe so zu einem Paramethylisopropylketohexenylen zu gelangen, welches dem Campher isomer ist und dem die Kekulé'sche Campherformel (abgesehen von der Lage der doppelten Bindung und der Stellung der Carbonylgruppe) zukommen müsste. Durch totale Hydrirung dieser Verbindung würde man vielleicht direct Menthol erhalten können.

Ferner könnte man anstatt des Methylenjodids auch andere Dihalogenverbindungen, deren Halogenatome von einem Kohlenstoffatom getragen werden, mit Natracetessigäther in Reaction treten lassen, z. B. Isobutylidendichlorür. So würde man voraussichtlich zu einem zweiten Isomeren des Camphers gelangen, das zur Reihe der von Wallach<sup>1)</sup> vorausgesagten »Metaterpenderivate« gehören würde.

Ich hoffe demnächst über die angedeuteten und bereits in Angriff genommenen Versuche weiter berichten zu können.

## 172. W. Luzi: Ueber Graphit und Graphitit.

(Eingegangen am 30. März.)

Auf Grund der von mir angegebenen »Salpetersäurereaction des Graphites« war es nöthig, das, was man bis dahin als »Graphit« bezeichnete, in zwei Kohlenstoffmodificationen zu zerspleissen, wovon — da beide Mineralien sind — die eine weiter »Graphit« die andere »Graphitit« genannt wurde. Der Graphit giebt jene auffallende Reaction, der Graphitit giebt sie nicht. Auf diese Verhältnisse, wie auf die Ergebnisse der daran angeschlossenen analytischen Untersuchungen etc. kann ich hier nicht nochmals eingehen, sondern muss

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 272, 121.