

Das Geissospermin, welches wir in Händen haben, geht sehr leicht in eine amorphe, zwischen 60—70° schmelzende Base über, die die Formel:



zu besitzen scheint. Die Base verbindet sich mit vier Aequivalenten der Säuren zu Salzen, von denen das gut krystallisirende Bromhydrat und Jodhydrat analysirt worden sind. Das Jodmethylat schmilzt bei 265°.

Bei der Kalischmelze entsteht aus der amorphen Verbindung eine prachtvoll krystallisirte, bei 151° schmelzende Base, mit deren näherer Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

Wir haben auch den Abbau des Geissospermins durch Oxydation in Angriff genommen und bitten das weitere Studium dieses Alkaloids uns für einige Zeit überlassen zu wollen.

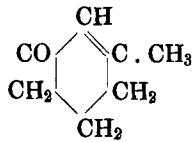
216. E. Knoevenagel: Ueber die Bildung cyclischer Verbindungen aus 1,5-Diketonen. Synthese eines stellungs-isomeren Camphers.

(Eingegangen am 29. April.)

In diesem Jahrgange der Berichte S. 876 wurden durch J. Wislicenus äusserst interessante Versuche von Hagemann über die Einwirkung von Methylenjodid auf Acetessigester mitgetheilt, welche in der Hoffnung unternommen wurden, auf diesem Wege zu dem einfachsten Gliede der bisher noch kaum untersuchten 1,5-(δ)-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. Statt dieser Verbindung erhielt Hagemann jedoch ein Anhydrid, welches er als 3-Methyl- Δ_2 -ketohexenylen bezeichnete¹⁾.

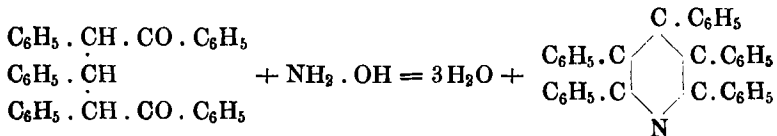
¹⁾ Bezüglich der Nomenclatur dieser Verbindungen möchte ich vorschlagen, bis die Nomenclaturcommission mit endgültigen Vorschlägen hervorgetreten ist, nach Möglichkeit Uebereinstimmung mit der schon bestehenden, von Zincke (diese Berichte 21, 2720) eingeführten, herzustellen. Zincke bezeichnet das Tetrahydrobenzol als R-Hexen. Der obige Körper würde danach 3-Methyl- Δ_2 -keto-R-hexen genannt werden müssen, wenn man ausserdem die Bezeichnungswiese der Ketone und der Doppelbindungen von A. v. Baeyer anwendet, und wenn man mit der Ketongruppe beginnend die Kohlenstoffatome des Ringes mit 1—6 bezeichnet.

Die Bezeichnung des Ringsystemes durch ein vorgesetztes R auch für später beizubehalten erscheint mir aus dem Grunde unzweckmässig, weil sie nicht international durchführbar ist. An Stelle des R = Ring würde ich das Zeichen eines Kreises: \bigcirc , welches als Cyclo zu lesen wäre, für zweckmässiger halten. Um aber vor den definitiven Beschlüssen der Nomenclaturcommission die Zahl der Bezeichnungen nicht noch zu häufen, schliesse ich mich auch in diesem Punkte vorläufig dem bereits Bestehenden an.



Seit geraumer Zeit schon beschäftigt mich gemeinschaftlich mit meinen Schülern das eingehende Studium der 1,5-Diketone. Auch ist von mir bereits gelegentlich einer Abhandlung über raumisomere Benzamarone¹⁾ darauf hingewiesen, »dass ich das Studium der 1,5-Diketone, insbesondere ihr Verhalten gegen Hydroxylamin, aufgenommen habe.«

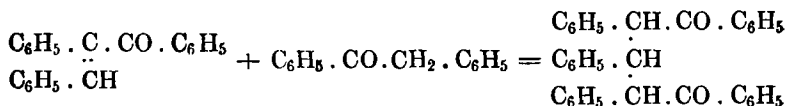
Auf die Untersuchung des Verhaltens der 1,5-Diketone gegen Hydroxylamin war meine Aufmerksamkeit gelenkt durch die ausserordentlich glatt verlaufende Bildung von Pentaphenylpyridin aus Benzamaron:



Bei diesen Versuchen über die Bildung von Pyridinderivaten aus 1,5-Diketonen wurde ich indessen bald in Bahnen gelenkt, in denen sich auch J. Wislicenus und Hagemann bewegen, und das ist der Grund, weshalb ich über die theils beendigten, theils in Angriff genommenen Versuche schon jetzt berichte. Hinsichtlich der Einzelheiten muss ich jedoch auf später folgende ausführliche Mittheilungen verweisen.

Mein nächstes Ziel war es, möglichst viele verschiedenartige 1,5-Diketone darzustellen. Dazu schienen mir besonders zwei Wege geeignet.

Der eine von Michaël²⁾, Auwers³⁾ und von Weissgerber und mir⁴⁾ bei der Bildung des Benzamarons aus Benzylidendesoxybenzoïn bei Gegenwart von Natriumalkoholat:



betretende Weg gestattete, wie sich bald herausstellte, ziemlich allgemein, Körper vom Typus des Acetessigesters bei Gegenwart von Alkali an ungesättigte Körper anzulagern, besonders dann, wenn im ungesättigten Körper das eine der doppelt gebundenen Kohlenstoff-

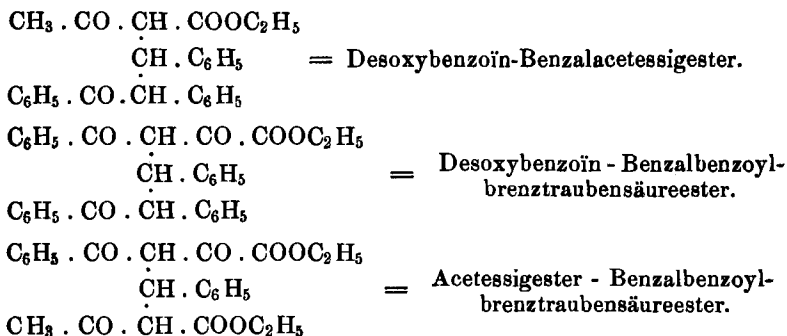
¹⁾ Diese Berichte 26, 440.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 35, 349, 37, 522.

³⁾ Diese Berichte 24, 307.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 444.

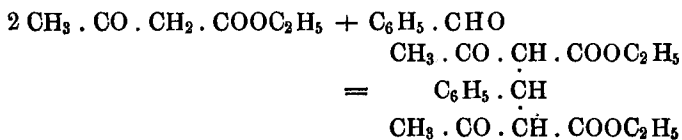
atome gleichfalls zwischen zwei negativen Atomgruppen sich befindet. Auf diese Weise wurden z. B. folgende 1,5-Diketone erhalten, welche nach ihrer Bildungsweise benannt sein mögen:



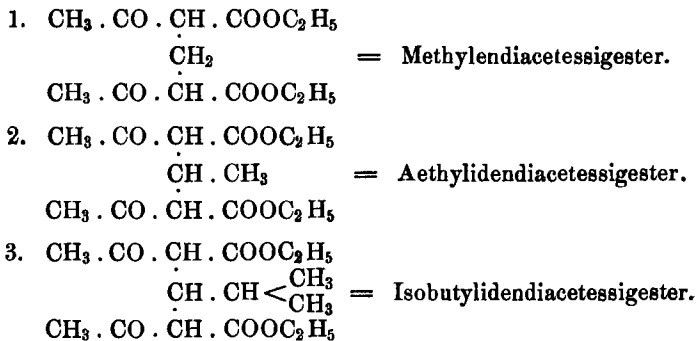
Die Darstellung vieler anderer 1,5-Diketone auf demselben Wege ist theils bereits begonnen, theils in Aussicht genommen.

Der zweite Weg, den ich zur Gewinnung symmetrischer 1,5-Diketone einschlug, wurde von Hantzsch bei der Synthese der Dihydropyridinderivate gefunden.

Hantzsch¹⁾ erhielt bei der Einwirkung von Acetessigester auf Benzaldehyd bei Gegenwart irgend eines primären Amins der Fettreihe nur in ganz untergeordneter Menge hydrirte Pyridinderivate, in erheblicher Menge dagegen ein stickstoffreies Product, den Benzalacetessigester, nach der Gleichung:



Ich gewann auf ähnliche Weise noch die folgenden Körper:

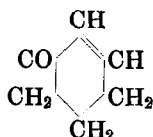


¹⁾ Diese Berichte 18, 2583.

An Stelle des Acetessigesters sind auch andere analoge Körper in den Kreis der Untersuchung gezogen worden.

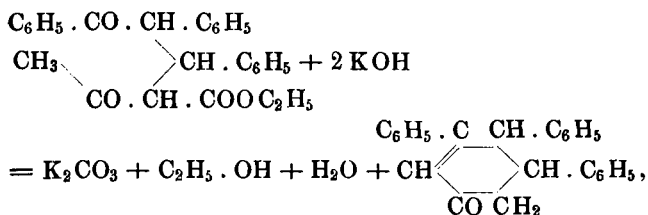
Die Versuche nun, alle diese 1,5-Diketone durch Einwirkung von Hydroxylamin in Pyridinderivate überzuführen, begegneten unerwarteten Schwierigkeiten. Nur in einem Falle, bei dem Desoxybenzoïn-Benzalbenzoylbrenztraubensäureester, konnte bisher durch Hydroxylamin, mit derselben Leichtigkeit wie beim Benzamaron, Bildung eines Tetraphenylpyridins erzielt werden.

Bei allen anderen oben angeführten 1,5-Diketonen, in denen sich eine CH_3 -Gruppe an sechster Stelle einer CO -Gruppe gegenüber befand, trat hingegen schon unter dem Einfluss ganz milde wirkender Condensationsmittel Wasserabspaltung zwischen diesen beiden Gruppen ein, und es bildeten sich Derivate eines Tetrahydroketo-benzols, des Δ_2 -Keto-R-hexens:



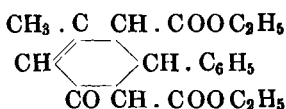
genau wie dies Hagemann beim Methylendiacetessigester beobachtete.

So entstand z. B. aus dem Desoxybenzoïn-Benzalacetessigester bei Gegenwart von Alkalien unter gleichzeitiger Abspaltung des Carboxäthyls ein 3, 4, 5-Triphenyl- Δ_2 -keto-R-hexen:



welches in zwei Formen vom Schmelzpunkt 138° und 180° auftritt, die entweder stereoisomer sind, oder — wie aus Gründen, die in einer späteren Abhandlung erörtert werden sollen, wahrscheinlicher erscheint — von denen das eine aus dem andern durch Verschiebung der Doppelbindung hervorgegangen ist.

Auch aus dem von Hantzsch dargestellten Benzylidendiacetessigester konnte ein ringförmiger Körper von der Formel:

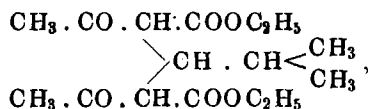


erhalten werden. Löst oder suspendirt man nämlich Benzyliden-diacetessigester in Alkohol und leitet gasförmige Salzsäure ein, so

bildet sich in quantitativer Ausbeute ein Körper von 86° Schmelzpunkt, der durch sein Verhalten gegen Hydroxylamin als ein Keton charakterisirt wurde, und den ich daher als ein Derivat des Δ_2 -keto-R-hexens von der oben angeführten Formel anspreche.

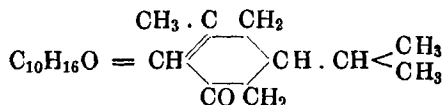
Auch über diesen Körper und seine Umwandlungsproducte werde ich später gemeinschaftlich mit Herrn Vieth ausführlich berichten.

Viel interessanter noch als diese phenylirten Derivate des Δ_2 -keto-R-hexens sind aber ohne Zweifel diejenigen, welche nur fette Seitenketten, insbesondere solche, welche die Isopropylgruppe enthalten. Die ersten Versuche zur Gewinnung derartiger Körper stellte ich mit Isobutylidendiacetessigester an:



welcher sich ausserordentlich leicht auf dem bereits oben angedeuteten Wege erhalten liess.

Die Vermuthung, dass sich dieser Körper unter geeigneten Bedingungen in eine Verbindung:



überführen lassen müsse, die als erster Repräsentant der bisher unbekannt Campher der Metareihe angesprochen werden müsste, bestätigte sich vollkommen¹⁾.

Dieser Metacampher, das 3-Methyl-5-isopropyl- Δ_2 -keto-R-hexen, ist eine Flüssigkeit von 244—245° Siedepunkt (uncorrigirt), welche einen campherähnlichen, zugleich an Menthol erinnernden Geruch und einen stechend bitteren, kühlenden Geschmack besitzt.

An Stelle des Isobutylaldehyds gelangte auch Acetaldehyd auf Acetessigester zur Einwirkung, und dies führte von dem zunächst entstehenden Aethylidendiacetessigester zu einem Körper, welcher die Eigenschaften eines von Hantzsch²⁾ durch Einwirkung von Salzsäure auf Dihydrocollidindicarbonsäureester erhaltenen Nebenproductes zeigt.

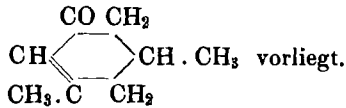
Hantzsch erkannte bereits die Ketonnatur desselben daran, dass es ihm gelang, ein gut krystallirendes Oxim und das Phenylhydrazon

¹⁾ Diesen Campher beabsichtigt auch Hagemann aus Acetessigester und Isobutylidendichlorid zu bereiten.

²⁾ Ann. d. Chem. 215, 50.

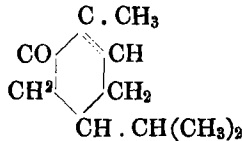
darzustellen. Indessen hat er Versuche zur Aufklärung seiner Constitution nicht angestellt.

Da die von mir angeführte Bildungsweise den oben erwähnten genau untersuchten Fällen ganz analog verläuft, so hege ich keinen Zweifel, dass in ihm das 3,5-Dimethyl- Δ_2 -keto-R-hexen:



Die Einwirkung des Formaldehyds auf Acetessigester wurde von mir ebenfalls bereits studirt, wobei ich im Wesentlichen dieselben Resultate erhielt, zu denen Hagemann bei der Einwirkung von Methylenjodid auf Acetessigester gelangte.

Ich habe auch Versuche in Angriff genommen, um auf analogem Wege zu einem Campher der Parareihe von der Formel:



zu gelangen, der vielleicht mit dem gewöhnlichen Laurineencampher identisch ist, obwohl bei diesem jetzt meist eine Parabindung angenommen wird. Es steht ja keineswegs fest, dass sich bei dieser Synthese der Derivate des Δ_2 -Keto-R-hexens unbedingt eine Doppelbindung herstellt; man könnte, wengleich umständlicher, auch die Entstehung einer Parabindung herleiten. Auch hier muss, wie beim Campher ein eingehendes experimentelles Studium diese Frage entscheiden.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

217. C. F. Cross, E. T. Bevan und C. Beadle: Thiokohlensäureester der Cellulose.

(Eingegangen am 24. April.)

Obleich die Chemie der Cellulose oder vielmehr der Cellulosen während des letzten Jahrzehnts beträchtliche Fortschritte gemacht hat — und zwar durch die Untersuchungen von Hönig und Schubert, Schulze, Tollens, W. Will und anderen — so kann man doch nicht sagen, dass irgend welche Aufklärung bezüglich der molecularen Constitution dieser Gruppe von colloidalen Kohlehydraten erzielt worden sei.