

290. Emilius Looft: Ueber das Methylcyclopentenon und einige seiner Derivate; sowie über symmetrisches Cyclopentenon.

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium Leipzig.]

(Eingegangen am 26. April; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

In Ann. d. Chem. 275, 373, habe ich ein in den rohen Holzölen aufgefundenenes ungesättigtes Ringketon, das α -Methyl- β -ketopentamethylen beschrieben; im Folgenden werde ich über das weitere Studium dieses Ketons kurz berichten.

Die neue Nomenclatur giebt eine einfache und scharfe Bezeichnung dieses Körpers und ich werde ihn deshalb zukünftig darnach als: Methyl-(1)-cyclopenten-(1)-on-(5) bezeichnen, indem ich im Ringe von demjenigen Kohlenstoffatome ausgehe, das mit dem grössten Kohlenwasserstoffrest verbunden ist.

An angegebenem Orte habe ich das eigenthümliche Verhalten dieses Ketons zu Natriumbisulfit beschrieben, indem dasselbe sich damit in einer eigenthümlichen zweiphasigen Reaction zu einem in Wasser sehr leicht löslichen Körper verbindet, der sich einem sulfonsauren Salz sehr ähnlich verhält. Später ist ein ganz ähnliches Verhalten anderer ungesättigter Ketone von Tiemann und Semmler¹⁾ beobachtet worden. Auch diese Forscher bezeichnen die erhaltene Verbindung als das Salz einer Sulfonsäure und haben daraus das Keton nicht wieder zurückgewinnen können.

Durch meine Untersuchungen war ich schon früher zu dem Schlusse gelangt, dass die eigenthümliche Bisulfitverbindung des Methylcyclopentenons nicht dabei entstanden sein konnte, dass das Natriumbisulfit sich vielmehr an der doppelten Bindung des Ketons angelagert hatte. Im ersteren Falle musste die doppelte Bindung unverändert geblieben sein und also das Keton unter Anderen ähnlich dem Acrolein und seinen Homologen²⁾ noch ein zweites Molekül Natriumbisulfit anlagern können. Ich habe deshalb die Möglichkeit angedeutet, dass die Bildung einer Sulfonsäure unter Condensation zweier Moleküle stattfindet. Es ist mir indessen jetzt gelungen, das ursprüngliche Keton wieder aus der sulfonsäureartigen Verbindung zurückzugewinnen, und zwar sowohl durch Säuren in der Hitze, wie auch mit kaustischen Alkalien schon in der Kälte. Es ist damit die erwähnte Möglichkeit ausgeschlossen und es bleibt keine andere Annahme übrig, als die, dass das Natriumbisulfit sich hier wie bei anderen Ketonen mit dem Carbonylkohlenstoffatome verbindet, dabei aber die benachbarte doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome eine abgeänderte (räumliche) und stärkere Bindung bedingt.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2710 und 2721.

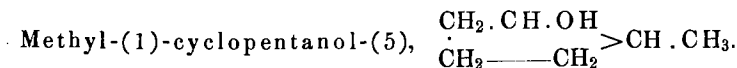
²⁾ Diese Berichte 6, 1441; Ann. d. Chem. 233, 36; Monatsh. 9, 658.

Die Spaltung der Verbindung des Methylcyclopentenons mit NaHSO_3 lässt sich leicht und ziemlich quantitativ bewerkstelligen durch Erhitzen des Salzes mit concentrirter Salzsäure im Ueberschuss bis zum Sieden. Die Operation wird zunächst am Rückflusskühler vorgenommen, und wenn die Entwicklung der schwefligen Säure beendet ist, wird das freigemachte Keton sofort mit Wasserdampf übergetrieben. Nach dem Extrahiren und Trocknen erhält man so das Keton völlig rein vom Siedepunkt 157° .

Die Identität des so dargestellten Ketons mit dem ursprünglichen, aus dem Oxim gewonnenen, wurde festgestellt durch Vergleich seines Oxims, Schmp. 128° , des Bromürs des Oxims, Schmp. 99° , etc. mit den analogen Verbindungen des letzteren.

Es ist wohl anzunehmen, dass andere ungesättigte Ketone, die eine ähnliche sulfonsäureartige Bisulfitverbindung geben, wie das hier beschriebene, sich daraus in derselben Weise wieder abspalten lassen. Es würde dabei ein ausgezeichnetes Verfahren gegeben sein, zur Reinigung der ungesättigten Ketone von allen anderen Verbindungen, besonders von beigemengten gesättigten Ketonen.

Reduction des Methylcyclopentenons. Das Keton wurde in ätherischer Lösung in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben über Wasser geschichtet und allmählich so viel Natrium eingetragen, bis eine herausgenommene Probe den Geruch des Ketons nicht mehr zu erkennen gab. Die Reduction wurde in verschiedener Weise ausgeführt, theils sehr langsam und vorsichtig und unter starker Eiskühlung, theils so schnell, dass der Aether ins Sieden gerieth. In allen Fällen war aber das Resultat immer dasselbe: der entstandene Alkohol war völlig gesättigt und es ist mir nicht gelungen, das ungesättigte Methylcyclopentanol zu bekommen. Dagegen erwies sich eigenthümlicher Weise das gleichzeitig reichlich gebildete Pinakon als ein Derivat des ungesättigten Ketons.



Nach dem Trocknen und Abdampfen der ätherischen Lösung hinterblieb eine etwas dicke Flüssigkeit, die bei der fractionirten Destillation ungefähr $\frac{1}{3}$ Alkohol und $\frac{2}{3}$ Pinakon lieferte. Die Ausbeute an Alkohol ist sehr vom Reduktionsverfahren abhängig und es ist gerathen, die Reduction möglichst schnell auszuführen.

Der Methylcyclopentanol bildet eine wasserklare, leichtbewegliche Flüssigkeit von sehr charakteristischem, an Jodoform erinnernden Geruch.

Er siedet bei $148 - 149^{\circ}$, also 9° niedriger als das ursprüngliche ungesättigte Keton.

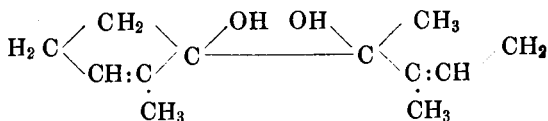
Analyse: Gef. Procente: C 72.17, H 11.17.

Nach nochmaliger Reduction:

Analyse: Ber. für $C_6H_{12}O$: C 72.00, H 12.00,
 » » $C_6H_{10}O$: » 73.47, » 10.20,
 Gef. Procente: » 71.74, H 12.01,

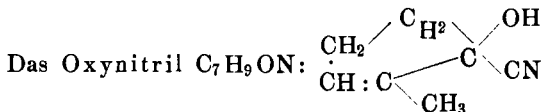
Die Dichte wurde bei 14.5° zu 0.9273, der Brechungscoefficient für Natriumlicht bei derselben Temp. zu 1.4475 ermittelt. Daraus ergibt sich nach der Lorentz'schen Formel das Molecularbrechungsvermögen zu 28.84. Aus den Conrady'schen Werthen der Atomrefractionen für Natriumlicht berechnet sich für eine ringförmig gesättigte Bindung 29.14, dagegen für einen ungesättigten Ring 30.85.

Das Pinacon, $C_{12}H_{18}O_2$:



habe ich gewonnen als eine dicke, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Luftdruck unzersetzt bei 330° siedet, und bis auf -20° abgekühlt nicht erstarrt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{18}O_2$: C 74.23, H 9.28,
 » » $C_{12}H_{22}O_2$: » 72.73, » 11.11,
 Gef. Procente: » 74.45, » 9.73.



wurde gewonnen durch Anlagerung von Blausäure an das Methylcyclopentenon. Zuerst wurde die Anlagerung in ätherischer Lösung versucht. Eine Reaction fand indessen nicht statt; nach Zusatz von einem Ueberschuss von Salzsäure und achttägigem Stehenlassen wurde das ursprüngliche Keton durch Verdampfen des Aethers unverändert zurückgewonnen.

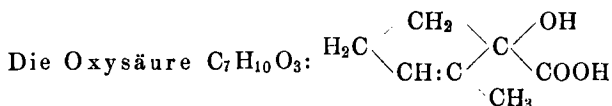
Dagegen geht die Reaction in wässriger Lösung sehr glatt vor sich.

Das Keton wurde in Wasser gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumcyanid versetzt und jetzt tropfenweise die berechnete Menge rauchender Salzsäure zugefügt. Die Lösung erwärmt sich stark und es scheidet sich ein Oel, schwerer als Wasser, aus, während der Ketongeruch völlig verschwindet.

Nach zweitägigem Stehen war der Geruch nach Blausäure noch deutlich wahrzunehmen. Es wurde nun mit Aether ausgeschüttelt, mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieb eine schwere Flüssigkeit, die bei gewöhnlichem Luftdruck unter schwacher Zersetzung bei 240° (corr.) siedete. Unter einem

Druck von 300 mm kochte das Oxynitril bei 213°, und das Destillat erstarrte theilweise zu langen spitzen Nadeln, die abgesaugt und zwischen Fliesspapier abgepresst wurden. In heisser wässriger Lösung zeigte das Oxynitril völlig neutrale Reaction. Schmp. 49°.

Analyse: Ber. für C_7H_9NO : Procente: N 11.38,
Gef. » » 11.53.



wurde erhalten durch Verseifung des Oxynitrils mit rauchender Salzsäure. Die Verseifung geht sehr glatt vor sich. Schon beim Versetzen des Nitrils mit Salzsäure erwärmt sich das Gemisch von selbst. Als die Oxysäure sich mit Wasserdämpfen nicht flüchtig zeigte, wurde der grösste Theil der überschüssigen Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft, und der Rückstand zu wiederholten Malen mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit frisch ausgeglühtem Natriumsulfat scharf getrocknet. Beim Verdampfen des Aethers hinterblieb dann ein farbloses, stark sauer reagirendes Oel, das nach einigen Tagen zum grössten Theil krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden auf Thonplatten gestrichen und schmolzen dann nicht ganz scharf bei 87—88°.

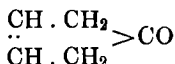
Sie umzukrystallisiren gelang mir nicht, indem die Oxysäure in den gewöhnlichen Lösungsmitteln allzu leicht löslich ist.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}O_3$ Procente: C 59.15, H 7.04,
Gef. » » 59.44, » 7.28.

Krystallisirte Salze aus ihr zu erhalten war nicht möglich; ich habe das Natrium-, Calcium-, Strontium- und Zinksalz dargestellt, sie sind aber alle in Wasser sehr leicht löslich und bilden, auf dem Wasserbad eingedampft, eine klare durchsichtige glasartige Masse, die über 100° erhitzt erweicht und sich bald darauf unter Braunfärbung zersetzt.

Das symmetrische Cyclopentenon.

Um das Studium anderer ungesättigter Fünfringe zu verfolgen, habe ich das symmetrische Cyclopentenon



dargestellt durch trockne Destillation des Calciumsalzes der Δ^3 -Dihydromuconsäure. Diese Säure wurde aus der aus Schleimsäure durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid entstehenden Dichlormuconsäure nach den Angaben von Bock und Rupe¹⁾ dargestellt. Einige kleine

¹⁾ Ann. d. Chem. 256, 1.

Abänderungen dieser Methode verbesserten die Ausbeute bedeutend. Beim Vermischen des Phosphorpentachlorids mit der Schleimsäure wurde jenes mit Benzol vermischt; das Operiren wird daher sehr erleichtert und die Reaction geht beim Erhitzen regelmässiger vor sich.

Ebenso wurde zur Reduction der Dichlormuconsäure mit Natriumamalgam diese nicht in heisser Natronlauge gelöst¹⁾, wobei leicht eine Umlagerung stattfindet, sondern die Säure wurde fein zerrieben mit wenig Wasser versetzt, zum Sieden erhitzt und nun allmählich eine concentrirte Lösung von Natriumcarbonat zugegeben, bis Alles gelöst war. Die gewonnene Dihydromuconsäure zeigte den angegebenen Schmp. 195°.

Das daraus dargestellte Calciumsalz wurde aus Verbrennungsröhren, deren eines Ende zu einer nach unten gerichteten Verlängerung ausgezogen waren, auf dem Verbrennungsofen unter Durchleiten von Kohlensäure, langsam erhitzt. Der erste Theil des Destillats bildete ein klares, mit Wasser gemischtes Oel, das stark und angenehm ketonartig roch; der letzte Theil war grünlich gefärbt und roch brenzlich. Das Keton, das ich bis jetzt nur in ganz kleinen Mengen gewonnen habe, gab ein ölförmiges Oxim; das Chlorhydrat desselben habe ich auch nur als ein Oel bekommen, und durch Wiedergewinnung des Oxims daraus blieb dieses noch immer ölförmig. Das Keton sowie das Oxim addiren Brom energisch.

291. **Emilius Looft: Neue Holzölbestandtheile.**

[Aus dem I. chem. Universitäts-Laboratorium Leipzig.]

(Eingegangen am 26. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Im Anschluss an meine in den Ann. d. Chem. 275, 366 veröffentlichten Abhandlung über die Bestandtheile der rohen Holzöle möchte ich hier über einige weitere Resultate meiner fortgesetzten Untersuchungen kurz berichten.

Methylpyridin und Dimethylpyridin.

Nachdem ich das Pyridin selbst in den um 115° siedenden Fractionen der Holzöle aufgefunden hatte, habe ich auch sämtliche höher siedenden Fractionen auf Pyridinbasen geprüft. Zu diesem Zwecke wurden die Rohöle mit einer gesättigten Oxalsäurelösung sorgfältig ausgeschüttelt; als es sich indessen später ergab, dass die Öele selbst organische Säuren enthielten, die dabei einen Theil der Pyridinbasen zurückhielten, bin ich wieder zum Ausschütteln mit ver-

¹⁾ Rupe, a. a. O.