

Die weitere Verarbeitung der obigen von mir neuentdeckten Körper, sowie die Einwirkung der Jodidchloride auf Acetylen und andere wahre Acetylene selbst, sowie auch auf die Metallverbindungen derselben in Gegenwart von Wasser oder organischen Flüssigkeiten behalte ich mir hiermit ausdrücklich vor.

Freiburg i. B., den 12. August 1895.

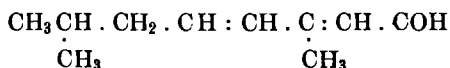
**431. Ferd. Tiemann und Paul Krüger: Ueber die
Synthese eines Methylheptenons.**

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

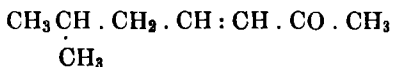
Aus den, zehn Kohlenstoffatome enthaltenden Verbindungen der Geraniolreihe werden unter der Einwirkung verschiedener und besonders oxydirender Agentien¹⁾ leicht zwei Kohlenstoffatome abgespalten, indem gleichzeitig das zuerst von O. Wallach durch trockene Destillation von Cineolsäureanhydrid²⁾ erhaltene Methylheptenon, C₈H₁₄O vom Sdp. 170—171° entsteht.

Zu den Gliedern der Geraniolreihe, welche unter geeigneten Bedingungen in das soeben erwähnte Methylheptenon überzuführen sind, gehört auch der zwei Aethylenbindungen enthaltende aliphatische Aldehyd, Citral, C₁₀H₁₆O.

Unter der Einwirkung saurer Condensationsmittel geht dieser quantitativ in Cymol über. Es ist daher in erster Linie für das Citral die Formel:



und dementsprechend für das daraus abspaltbare Methylheptenon die Formel:



in Betracht zu ziehen.

Ein so zusammengesetztes ungesättigtes Keton sollte durch Condensation von Isovaleraldehyd mit Aceton zu erhalten sein.

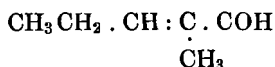
Versuche zur Condensation von Isovaleraldehyd mit
Aceton.

Bei der Ausführung dieser auf den ersten Blick einfach erscheinenden Condensation stösst man indessen auf unschwer verständliche Schwierigkeiten. Es ist bekannt, dass zwei Moleküle eines Aldehyds,

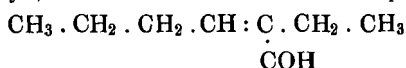
¹⁾ F. Tiemann und Fr. W. Semmler, diese Berichte 26, 2718.

²⁾ Ann. d. Chem. 258, 325.

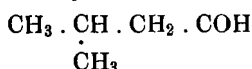
welcher eine direct mit dem Aldehydrest verbundene Methylene- bzw. Methylgruppe enthält, sich leicht unter einander zu einem ungesättigten Aldehyd von doppelter Kohlenstoffatomzahl vereinigen. Auf diese Weise ist der Acetaldehyd CH_3CHO in Crotonaldehyd $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CHO}$ der Propionaldehyd, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$, in Methyl-2-penten-2-al



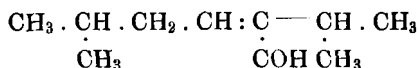
der *n*-Butyraldehyd, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COH}$ in Hepten-3-methylal-3



und endlich der Isovaleraldehyd



welcher bei der Synthese eines Methylheptenons in Frage kommt, in Dimethyl-2.6-hepten-3-methylal-3,



den sogenannten Diisovaleraldehyd, umzuwandeln.

Diese in der Neuzeit zumal von A. Lieben¹⁾ und seinen Schülern und jüngst auch von P. Barbier und L. Bouveault²⁾ studirten Condensationen lassen sich des Oefteren auf verschiedenen Wegen mit gleichem oder doch nahezu gleichem Erfolge bewirken. Behandlung der Aldehyde mit schwach sauren und schwach alkalischen Agentien, sowie Erhitzen der Aldehyde mit einer neutralen Lösung von Natriumacetat führen zwar nicht immer, aber doch häufig zu demselben Ziele. Die Erfahrungen, welche L. Claisen³⁾ bei dem eingehenden Studium der zwischen verschiedenartigen organischen Verbindungen eintretenden Condensationsvorgänge gemacht hat, sind Anlass gewesen, dass man in der Neuzeit auch bei den soeben erwähnten Processen mit Vorliebe alkalische Agentien als Condensationsmittel in Anwendung gebracht hat.

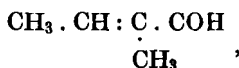
Wenn man ein Gemisch von äquimolekularen Mengen zweier verschiedener aliphatischer Aldehyde, welche beide eine mit dem Aldehydrest direct verbundene Methylengruppe bzw. Methylgruppe enthalten, condensirt, so erfolgt die Wasserabspaltung zumeist zwischen der Aldehydgruppe des an Kohlenstoffatomen ärmeren und der

1) S. die bezüglichen Veröffentlichungen in den Wiener Monatsheften.

2) S. die bezüglichen Veröffentlichungen in den Compt. rend. 118, 119 und 120.

3) S. die bezüglichen, im letzten Jahrzehend in diesen Berichten und Ann. d. Chem. erschienenen Veröffentlichungen dieses Forschers.

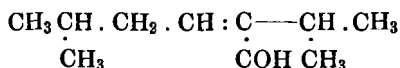
Methylengruppe des an Kohlenstoffatomen reicheren Aldehyds; durch Condensation von Acetaldehyd mit Propionaldehyd ist z. B. unschwer Methyl-2-buten-2-al



der seit längerer Zeit bekannte Tiglinaldehyd zu erhalten.

Wie die aliphatischen Aldehyde der gedachten Art sich untereinander condensiren, so ist auch, und zwar in der Regel unter gleichen Bedingungen, eine analoge Condensation zwischen einem Aldehyd und Aceton zu bewirken. Nach unseren Erfahrungen tritt aber der zweite Vorgang weit schwieriger als der erste ein, und die Condensation eines Aldehyds mit einem Homologen des Acetons geht noch weit langsamer von Statten.

Zu den aliphatischen Aldehyden, welche eine direct am Aldehydrest haftende Methylengruppe enthalten, gehört auch der Isovaleraldehyd, und es ist eine seit langer Zeit bekannte Thatsache¹⁾, dass 2 Moleküle Isovaleraldehyd sich unter verschiedenen Bedingungen, so z. B. bei dem Erhitzen für sich allein, oder bei der Einwirkung sowohl saurer als alkalischer Agentien unter Wasserabspaltung vornehmlich zu dem um 190° siedenden Diisovaleraldehyd, C₁₀H₁₈O, condensiren. Die demselben entsprechende Säure ist bekannt. Unseres Erachtens liegt kein Grund vor, den Diisovaleraldehyd für etwas anderes als Dimethyl-2.6-hepten-3-methylal-3

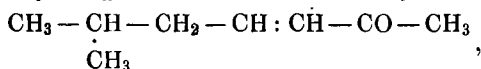


zu halten.

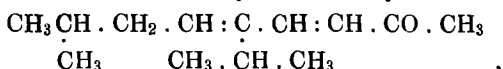
Wenn man Isovaleraldehyd mit Aceton condensirt, muss man demnach darauf gefasst sein, dass ausser dem erwarteten Condensationsproduct zwischen diesen beiden Verbindungen auch Diisovaleraldehyd und letzterer eventuell als Hauptproduct entsteht. Die von uns angestellten Versuche haben diese Voraussetzung im vollen Umfange bestätigt. Wir haben, um uns bei unseren Versuchen vor Täuschungen möglichst zu schützen, das Condensationsmittel sowohl auf reinen Isovaleraldehyd als auch auf Gemische von Isovaleraldehyd mit Aceton einwirken lassen. Als Condensationsmittel haben wir Barytwasser, Kalkwasser, Sodalösung, Natronlauge, Boraxlösung und Cyankaliumlösung angewendet und in allen diesen Fällen, ob Aceton zugegen war oder nicht, den um 190° siedenden Diisovaleraldehyd als Hauptproduct der eingetretenen Reactionen erhalten. Die Anwesenheit von Aceton machte sich nur in soweit

¹⁾ Borodin, Diese Berichte 2, 552, 5, 481, 6, 983; Riban, Bull. Soc. chim. 18, 64; Kekulé, Diese Berichte 3, 135; Gaess u. Hell, Diese Berichte 8, 371.

geltend, als dabei etwas reichlichere, zwischen 160—180° und über 200° siedende Fractionen neben Diisovaleraldehyd erhalten wurden. Wir schliessen aus diesem Sachverhalt, dass unter den von uns innegehaltenen Bedingungen kleine Mengen von Isovaleraldehyd mit Aceton unter Wasserabspaltung zu dem erwarteten Methyl-2-hepten-4-on-6,



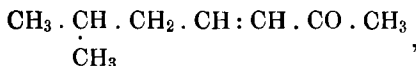
zusammengetreten sind und dass gewisse Antheile des Diisovaleraldehyds sich mit Aceton weiter zu Methyl-2-methoäthyl-5-nonadien-4.6-on-8,



condensirt haben.

Es ist uns jedoch auf keine Weise gelungen, aus der zwischen 160—180° siedenden Fraction reines Methyl-2-hepten-4-on-6 abzuscheiden. Wir haben von diesem Antheil des Reactionsproductes grössere Mengen dargestellt und denselben vielfach fractionirt. Wohl deuteten der Geruch und die Brechungsindices einzelner Fractionen, sowie die bei der Analyse derselben erhaltenen Werthe auf die Anwesenheit eines Methylheptenons hin, allein die bei verschiedenen Versuchen beobachteten Siedepunkte und erhaltenen analytischen Zahlen schwankten zu sehr, um eine einzelne Fraction als chemisches Individuum ansprechen zu können. Die Versuche, aus bestimmten Fractionen charakteristische und besonders krystallisirte Umwandlungsproducte des Methyl-2-hepten 4-ons-6 darzustellen, zeigten alsbald, dass in den geprüften Fractionen immer noch Gemenge vorlagen.

Barbier und Bouveault ¹⁾ geben an, durch dreitägiges Schütteln eines Gemenges von 100 Theilen Isovaleraldehyd, 100 Theilen Aceton, 100 Theilen zehnprocentiger Sodalösung und 600 Theilen Wasser das Methyl-2-hepten-4-on-6,



vom Siedepunkt 180° erhalten zu haben, merkwürdiger Weise ohne das Hauptproduct der unter diesen Bedingungen eintretenden Reactionen, den um 190° siedenden Diisovaleraldehyd, auch nur mit einem Worte zu erwähnen. Dieselben Forscher haben vor Kurzem ²⁾ den Diisovaleraldehyd durch vierzigstündiges Schütteln eines Gemenges von 50 Theilen Isovaleraldehyd mit 1000 Theilen Wasser und 50 ccm zehnprocentiger Natronlauge dargestellt, halten dieses Product, ohne dafür einen Grund anzugeben, für verschieden von dem von anderen Forschern unter ähnlichen Bedingungen häufig dargestellten Diisovaleraldehyd und kommen auch in dieser Veröffentlichung nicht

¹⁾ Compt. rend. 118, 198.

²⁾ Compt. rend. 120, 1420.

auf die Thatsache zurück, dass bei der von ihnen angegebenen¹⁾ Darstellungsweise von Methyl-1-hepten-4-on-6 Diisovaleraldehyd bzw. die von ihnen für verschieden davon angesprochene Verbindung als Hauptproduct entsteht.

Wir finden keinen Unterschied zwischen dem nach der Vorschrift von Barbier und Bouveault dargestellten Dimethyl-2.6-hepten-3-methylal-3 und dem längst bekannten Diisovaleraldehyd. C. Friedel²⁾ und L. Kohn³⁾ haben sich neuerdings in demselben Sinne ausgesprochen. Die von Barbier und Bouveault für die Condensation von Isovaleraldehyd mit Aceton vorgeschriebenen Bedingungen sind dieselben, welche auch wir innegehalten haben. Gleichwohl haben wir mehrere Versuche im grösseren Maassstabe, sorgfältig den Vorschriften der genannten Forscher folgend, ausgeführt und sind dabei, wie zu erwarten war, zu den nämlichen Resultaten wie früher gelangt. Unter der Einwirkung verdünnter alkalischer Agentien auf ein Gemenge von Isovaleraldehyd und Aceton entsteht als Hauptproduct Diisovaleraldehyd, und die zwischen 160—180° siedende Fraction enthält ausserdem voraussichtlich Methyl-2-hepten-4-on-6.

Unter der Einwirkung von Natrium und Alkohol verharzt die soeben erwähnte Fraction zum grösseren Theil und liefert nur geringe Mengen eines öligen, mit Wasserdämpfen flüchtigen Reductionsproductes, dessen fader Geruch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht in charakteristischer Weise verändert wird. Das aus Cineolsäureanhydrid und den Verbindungen der Geraniolreihe abspaltbare Methylheptenon, welches im Folgenden kurzweg als natürliches Methylheptenon bezeichnet werden soll, liefert dagegen bei der unter gleichen Bedingungen ausgeführten Reduction⁴⁾ in quantitativer Ausbeute ein bei 175° siedendes, nach Linalool riechendes Methylheptenol, welches beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in ein gesättigtes, cyclisches, mentholartig riechendes Oxyd vom Siedepunkt 127—129°, von gleichem Volumgewicht und geringerer Lichtbrechung als das als Ausgangsmaterial verwandte Methylheptenol übergeht.

Da die Ketoncondensationsproducte aus Isovaleraldehyd und Aceton in dieser äusserst charakteristischen Weise nicht umgewandelt werden, darf man mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass die für das natürliche Methylheptenon aus seiner Bildung aus Citral und der Umwandlung des Citrals in Cymol sich ergebende Formel: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ nicht zutrifft, dass also das natürliche Methylheptenon nicht Methyl-2-hepten-4-on-6 ist.

¹⁾ Compt. rend. 118, 198.

²⁾ Compt. rend. 120, 1394.

³⁾ Compt. rend. 121, 259.

⁴⁾ Siehe O. Wallach, Ann. d. Chem. 275, 171 und F. Tiemann und F. W. Semmler, diese Berichte 26, 2708.

Condensation von Isovaleraldehyd mit Acetessigester.

Ein Carboxäthylderivat des Methyl-2-hepten-4-ons-6 von der
 Formel: $\text{CH}_3 \cdot \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \underset{\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, der sogenannte

Isoamylidenacetessigester vom Siedepunkt 237—241°, ist von Claisen und Matthews¹⁾ durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in ein stark abgekühltes Gemisch von Isovaleraldehyd und Acetessigester dargestellt worden. Wir haben, die Vorschriften der genannten Autoren befolgend, von dieser Verbindung sehr befriedigende Ausbeuten erhalten. Wenn man den reinen Ester mit 10—15 procentiger Kalilauge schüttelt und gelinde erwärmt, so wird daraus Essigsäure abgespalten und eine bei 213—214° siedende, wahrscheinlich 7 Kohlenstoffatome enthaltende, ungesättigte Säure gebildet. Man gewinnt dagegen anscheinend die dem obigen Ester entsprechende Ketonsäure, wenn man analog der von Ceresole²⁾ für die Darstellung der Acetessigsäure gegebenen Vorschrift die Verseifung des Esters durch Schütteln mit einer nur 2½ procentigen Kalilauge bei niederer Temperatur bewirkt und auf 1 Mol. des Esters nicht mehr als 1½ Mol. Kaliumhydrat anwendet. Die durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausäthern isolirte freie Ketonsäure sollte beim Erhitzen Methyl-2-hepten-4-on-6 geben. Sie entwickelt bei Steigerung der Temperatur auch Ströme von Kohlensäure. Statt des erwarteten, um 170° siedenden Methylheptenons erhält man aber ein bei 255—260° übergehendes Oel, wahrscheinlich ein Polymeres des erwarteten Ketons. Wir haben noch nicht Zeit gefunden, die erwähnten, an und für sich nicht uninteressanten Zersetzungen des Isoamylidenacetessigesters weiter zu verfolgen, und führen die soeben erwähnten Beobachtungen nur deshalb an, weil sie unseres Erachtens ebenfalls zeigen, dass das Methyl-2-hepten-4-on-6 ein äusserst leicht veränderliches Keton ist, welches keinenfalls identisch mit dem relativ beständigen natürlichen Methylheptenon sein kann.

Ein Methylheptenon von bestimmter Constitution im reinen Zustande synthetisch zu erhalten, ist schliesslich auf folgendem Wege gelungen:

Condensation von Isovaleraldehyd mit Acetylaceton.

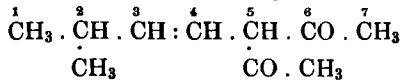
Die Synthese der complicirt zusammengesetzten, ungesättigten aliphatischen Verbindungen bietet um deswegen so grosse Schwierigkeiten, weil die dazu als Ausgangsmaterialien erforderlichen Aldehyde und ketonartigen Verbindungen unter nur wenig von einander abweichenden Bedingungen in völlig verschiedener Weise mit einander reagieren. Bei den nachstehend beschriebenen Versuchen ist die

¹⁾ Ann. d. Chem. 218, 174.

²⁾ Diese Berichte 15, 1871.

strengste Befolgung der gegebenen Vorschriften unerlässlich, wenn man zu den angeführten Resultaten gelangen will¹⁾.

Methyl-2-äthylon-5-hepten-3-on-6,



bildet sich aus Isovaleraldehyd und dem bei 139° siedenden Acetylaceton, wenn man ein Gemenge aus 66 g Isovaleraldehyd 75 g Acetylaceton, 150 g Eisessig, 150 g entwässerten Natriumacetats und 150 g Essigsäureanhydrid 5—6 Stunden auf dem Dampfbade digerirt. Man giesst in Wasser und wäscht das ausgeschiedene Oel nach dem Abtrennen der sauren wässrigen Lösung wiederholt mit Sodalösung und Wasser.

Die dem Reactionsproduct anhaftende Feuchtigkeit wird durch vorsichtiges Erwärmen im Vacuumapparat entfernt. Man fractionirt sodann im luftverdünnten Raume und fängt die unter 13 mm Druck bei 100—102° übergehende Fraction gesondert auf. Diese wird unter gewöhnlichem Druck von Neuem destillirt. Das gebildete Methyläthylonheptenon siedet im reinen Zustande unter Atmosphärendruck bei 218—220°.

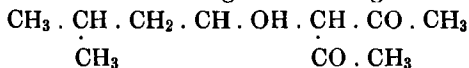
Aus 66 g Isovaleraldehyd und 75 g Acetylaceton erhält man 78 g von dem reinen Condensationsproduct.

Analyse: Ber. für C₁₀H₁₆O₂.

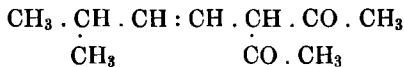
Procente: C 71.43, H 9.52.

Gef. » » 71.17, » 9.75.

Unter den angegebenen Bedingungen ist aus Isovaleraldehyd und Acetylaceton zuerst eine aldolartige Verbindung:



entstanden, aus welcher Wasser im Sinne der Formel:



abgespalten worden sein muss, da das beschriebene Methyläthylonheptenon noch ein durch Metalle leicht ersetzbares Wasserstoffatom enthält.

Das obige Methyläthylonheptenon erleidet bei der Einwirkung alkalischer Agentien tiefgreifende Zersetzungen, welche je nach den

¹⁾ Anmerkung. Es werden z. B. an Stelle des oben beschriebenen Methyläthylonheptenons zwei gut krystallisirende, anscheinend aus 1 Mol. Isovaleraldehyd und 2 Mol. Acetylaceton unter Wasseraustritt entstandene Condensationsproducte, von denen das eine mit Wasserdämpfen flüchtig ist, in reichlicher Ausbeute erhalten, wenn man bei der Darstellung des Methyläthylonheptenons überschüssiges Acetylaceton anwendet und die Temperatur des Reaktionsgemisches über 100° steigert. Es hat uns bislang an Zeit gefehlt, diese Condensationsproducte weiter zu verfolgen.

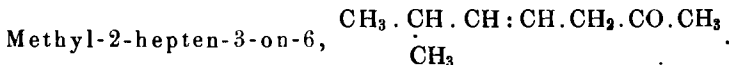
dabei obwaltenden Bedingungen nach verschiedenen Richtungen erfolgen. Man hat daher bei der Bereitung der Metallverbindungen mit besonderer Vorsicht zu verfahren. Am leichtesten lässt sich das Kupfersalz erhalten. Behufs Darstellung desselben kann man die ätherische Lösung des Methyläthylonheptenons mit einer wässrigen Lösung von Kupfersulfat schütteln, welche mit einer zur Ausfällung des Kupfers als Kupferoxydhydrat ungenügenden Menge Alkalihydrat versetzt ist. Die Kupferverbindung des Methyläthylonheptenons löst sich in Aether und bleibt beim Verdunsten desselben in Krystallen zurück. Sie kann aus Alkohol von 60—70° umkrystallisirt werden. Stärkeres Erhitzen der alkoholischen Lösung bewirkt aber Reduction des Kupfersalzes. Etwas bequemer lässt sich das letztere erhalten, indem man 10 g Kupferacetat in heissem Alkohol löst, dazu die Auflösung von 2 g Natrium in Alkohol fügt, die kupferoxydhydrathaltige, neutral reagirende Flüssigkeit mit 16 g Methyläthylonheptenon versetzt und umschwenkt, bis das Kupferoxydhydrat aufgenommen worden und eine tiefgrüne Lösung entstanden ist. Aus derselben scheiden sich beim Erkalten etwa 8 g der krystallisirten Kupferverbindung ab.

Analyse: Ber. für $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$.

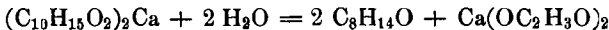
Procente: C 60.38, H 7.55, Cu 15.97.

Gef. » » 59.71, 59.83, » 7.81, 7.84, » 16.09, 15.94.

Durch langes Schütteln einer ätherischen Lösung des Methyläthylonheptenons mit trockenem Calciumhydrat und Verdunsten des Aethers lässt sich auch das Calciumsalz des Methyläthylonheptenons als weisse krystallinische Masse gewinnen. Die Calciumverbindung ist aber in Aether weit schwerer löslich als die Kupferverbindung, und es ist daher sehr mühselig, davon etwas grössere Mengen zu bereiten. Die Acetylspaltung aus Methyläthylonheptenon und die Umwandlung desselben in ein Methylheptenon haben wir auf folgendem Wege bewirkt:



Die Calciumverbindung des Methyläthylonheptenons wird durch Wasserdampf im Sinne der Gleichung:



in Methyl-2-hepten-3-on-6 und Calciumacetat gespalten. Da das reine Calciumsalz, wie schon erwähnt, schwierig zu bereiten ist, wendet man statt seiner das krystallisirte Kupfersalz an, welches man durch hinzugefügtes Calciumhydrat vorübergehend in die Calciumverbindung überführt. Zum Zweck der Darstellung von Methyl-2-hepten-3-on-6 werden 100 g der Kupferverbindung nach Besprengen mit Aether im Mörser mit Wasser angerieben. Den Brei giesst man in ein Destillationsgefäss, in welchem sich 10 L einer unter Anwendung von

50 g gebranntem Kalk hergestellten warmen Kalkmilch befinden. Man leitet sofort Wasserdampf ein und destillirt solange noch Oeltropfen übergehen. Diese bestehen aus leicht flüchtigen Zersetzungsproducten des Methyläthylonheptenons und dem unter Atmosphärendruck bei 163° constant siedenden Methyl-2-hepten-3-on-6, von welchem auf diesem Wege aus 100 g der Kupferverbindung 40 g gewonnen werden. Im Destilliergefäß bleibt Kupferoxyd, Calciumacetat und das überschüssig angewandte Calciumhydrat zurück. Die vorstehend erläuterten Bedingungen schliessen unseres Erachtens eine Verschiebung der doppelten Bindung bei der Acetylspaltung aus dem Methyläthylonheptenon aus, so dass man in dem erhaltenen Methylheptenon die Doppelbindung ebenso wie in dem Ausgangsmaterial in der Stellung 3 annehmen darf.

Der Geruch des bei 163° siedenden Methylheptenons ähnelt sowohl dem der aus Isovaleraldehyd und Aceton erhaltenen ketonartigen Condensationsproducte als auch dem Geruch des natürlichen Methylheptenons, wird aber von geübten Nasen noch als deutlich verschieden von beiden Gerüchen erkannt.

Das bei 163° siedende Methylheptenon verhält sich gegen Natriumbisulfit genau ebenso wie das natürliche Methylheptenon. Es geht mit dem genannten Salz eine krystallisirte, schwer lösliche Doppelverbindung ein, aus welcher es durch Alkalicarbonate oder Alkalihydrate bei gewöhnlicher Temperatur völlig unverändert wieder abgeschieden wird. Erwärmt man aber die Doppelverbindung mit Wasser, so entsteht daraus ein in Wasser lösliches, durch Soda etc. nicht mehr zerlegbares Umwandlungsproduct.

Analyse: Ber. für $C_8H_{14}O$.

Procente: C 76.19, H 11.11.
Gef. » » 75.66, » 11.48.

Die physikalischen, von uns zum Zweck des Vergleichs nebeneinander mit denselben Apparaten ermittelten Eigenschaften des Methyl-2-hepten-3-ons-6 und des natürlichen Methylheptenons zeigen, wie zu erwarten war, nur geringe Unterschiede, welche die folgende Zusammenstellung ersehen lässt:

	Methyl- 2-hepten- 3-on-6	Natürliches Methylhepten- on ¹⁾ .
Siedepunkt unter 760 mm direct beobachtet	163°	171—171 ^o
Volumgewicht bei 20°	0.8345	0.8499
Brechungsindex n_D	1.4315	1.4380
Molekularrefraction gefunden	39.12	38.92
Molekularrefraction ber. für $C_8H_{14}O =$	38.72	38.72

¹⁾ Anmerkung. Die nachstehenden Zahlen zeigen kleine Abweichungen von den früher von Semmler und dem Einen von uns (diese Berichte 26, 2721) für das natürliche Methylheptenon angegebenen Werthen. Diese an

Das Oxim des bei 163° siedenden synthetischen Methylheptenons siedet unter 28 mm Druck bei 122° und unter 15 mm Druck bei 108—110°.

Stickstoffbestimmung: Ber. für C₈H₁₄:NOH.

Procente: N 9.93.

Gef. » » 9.81.

Das Oxim des natürlichen Methylheptenons siedet unter 15 mm Druck bei 116°, Barbier und Bouveault¹⁾ haben den Siedepunkt des Oxims von dem aus Lemongrasöl isolirten Methylheptenon unter 10 mm Druck bei 111° beobachtet.

Stickstoffbestimmung: Ber. für C₈H₁₄:NOH.

Procente: N 9.93.

Gef. » » 10.14.

Das Semicarbazon des bei 163° siedenden, synthetischen Methylheptenons wird leicht erhalten, indem man sich durch Wechselerzersetzung von Semicarbazidchlorhydrat oder Semicarbazidsulfat mit in Essigsäure gelöstem Natriumacetat eine Auflösung von Semicarbazidacetat in starker Essigsäure bereitet, diese mit Methylheptenon versetzt, nach mehrstündigem Stehenlassen mit Wasser verdünnt und das sich ausscheidende, nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrende Oel wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Das Semicarbazon des bei 163° siedenden synthetischen Methylheptenons zeigt einen etwas unregelmässigen, über 100° liegenden Schmelzpunkt, welcher nach wiederholtem Umkrystallisiren auf 115° steigt.

Stickstoffbestimmung: Ber. für CH₃.CH(CH₃).CH:CH.CH₂.C(CH₃)₂.

N. NH. CO. NH₂.

Procente: N 22.95.

Gef. » » 23.04.

Das Semicarbazon des natürlichen Methylheptenons haben wir nach folgender Vorschrift dargestellt:

12 g Semicarbazidchlorhydrat werden mit 15 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser gelöst und zu der Auflösung von 12 g Methylheptenon in 20 ccm Eisessig gegeben. Die Flüssigkeit färbt sich dabei schwach gelb. Nach halbstündigem Stehen verdünnt man mit Wasser, wobei sich das gebildete Semicarbazon in Gestalt eines schnell erstarrenden Oeles ausscheidet. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol

sich allerdings unerheblichen Schwankungen lassen immerhin ersehen, dass auch das natürliche Methylheptenon eine ungemein schwierig von fremden Beimengungen zu trennende Verbindung ist. Es folgt daraus, dass man geringen Unterschieden, welche sich bei der Prüfung verschiedener Präparate in dieser Beziehung herausstellen, eine grosse Bedeutung nicht beilegen darf.

¹⁾ Compt. rend. 118, 985.

gewinnt man die Verbindung in weissen, bei 136—138° schmelzenden Nadeln, welche schwer von Wasser und Ligroin, leicht von siedendem Benzol, Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform aufgenommen werden.

Analyse: Ber. für $C_9H_{17}N_3O$.

Procente: C 59.02, H 9.29, N 22.95.

Gef. » » 58.89, » 9.61, » 22.98, 22.53.

O. Wallach¹⁾ giebt an, von dem Semicarbazon des natürlichen Methylheptenons (Methylhexylenketons) verschiedene Formen beobachtet zu haben. Wir bestreiten die Möglichkeit derselben in keiner Weise, betonen aber, dass nach der obigen Vorschrift immer dieselbe bei 136—138° schmelzende Verbindung gewonnen wird, welche, weil leicht erbältlich, sich zur Charakterisirung des natürlichen Methylheptenons eignet und in dieser Beziehung weit bessere Dienste leistet, als das von F. W. Semmler und dem einen von uns²⁾ aus dem natürlichen Methylheptenon dargestellte Tribromheptanonol, welches schwierig krystallisirt und äusserst zersetzlich ist, wenn man es nicht aus einem völlig reinen Ausgangsmaterial bereitet hat.

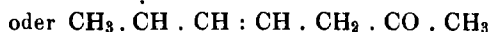
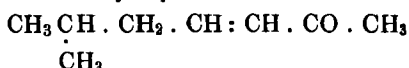
Das synthetische, bei 163° siedende Methylheptenon ist gegen saure und alkalische Agentien weit empfindlicher als das natürliche Methylheptenon. Es ist uns aus diesem Grunde noch nicht gelungen, den zugehörigen secundären Alkohol rein zu gewinnen oder das synthetische Methylheptenon glatt in ein dihydriertes Cymol überzuführen. Bislang sind zu diesen Versuchen nur Portionen von 20—50 g von dem synthetischen Methylheptenon verwendet worden. Wir zweifeln nicht daran, dass die bezeichneten Ziele zu erreichen sind, wenn noch grössere Mengen reinen Ausgangsmaterials mit ausreichender Vorsicht reducirt bezw. condensirt werden. Vorläufig liegt für uns kein Anlass vor, diese Richtungen weiter zu verfolgen, weil nach den vorstehenden Darlegungen an der Verschiedenheit des synthetischen und natürlichen Methylheptenons nicht mehr zu zweifeln ist.

Wir haben begrifflicher Weise nicht unterlassen, die Umlagerung des synthetischen Methylheptenons in ein Isomeres zu versuchen. Der Siedepunkt des Ketons steigt etwas, wenn man darauf bei etwas erhöhter Temperatur längere Zeit verdünnte Schwefelsäure wirken lässt. Weder auf diesem Wege, noch durch Behandlung von Derivaten des synthetischen Methylheptenons mit sauren und alkalischen Agentien ist indessen bislang eine glatt verlaufende Isomerisation zu bewirken gewesen. Die Aethylenbindung des synthetischen Methylheptenons ist demnach nicht sehr leicht verschiebbar.

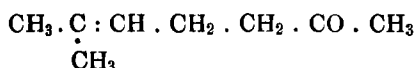
¹⁾ Siehe die in diesem Hefte abgedruckte Mittheilung des genannten Forschers über Isomerien innerhalb der Terpenreihe.

²⁾ Diese Berichte 26, 2723.

Da nach den erörterten, von uns angestellten Versuchen dem natürlichen Methylheptenon keine der beiden Formeln:



zukommen kann, so muss dasselbe nach der Formel:



zusammengesetzt sein. Die folgende Mittheilung berichtet über die Ergebnisse von Versuchen, welche angestellt worden sind, um die Richtigkeit dieser Formel zu prüfen.

Bei der Ausführung eines Theiles dieser Untersuchung sind wir von Hrn. Dr. Ferd. Sembritzki unterstützt worden, welchem wir dafür an dieser Stelle verbindlich danken.

Berlin und Holzminden, im Juli 1895.

432. Ferd. Tiemann und Fr. W. Semmler: Ueber das natürlich vorkommende Methylheptenon, Linalool und Geraniol.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

In einer Reihe ätherischer Oele, welche Citral, Linalool und Geraniol enthalten, findet sich häufig auch das bei 171—172° siedende Methylheptenon, welches unter der Einwirkung gelinder Oxydationsmittel leicht aus den genannten Verbindungen entsteht. Das gleichzeitige Vorkommen von Methylheptenon und Verbindungen der Geraniolreihe in ätherischen Oelen ist von besonderem Interesse, weil daraus gefolgert werden darf, dass das betreffende Methylheptenon ein Product entweder des aufsteigenden oder absteigenden pflanzlichen Stoffwechsels ist. Möglicher Weise geht also im Organismus der Pflanzen der Bildung der Geraniolreihe angehörigen Verbindungen die Bildung des Methylheptenons voraus¹⁾.

¹⁾ Nach den von uns eingezogenen Erkundigungen ist das natürliche Vorkommen des bei 171—172° siedenden Methylheptenons den Fabrikanten ätherischer Oele seit längerer Zeit bekannt. In der chemischen Literatur haben unseres Wissens Barbier und Bouveault (Compt. rend. 118, 983 und 121, 168) zuerst auf den Gehalt des Lemongras- und Linaloolöles an Methylheptenon aufmerksam gemacht. Die genannten Autoren halten das Methylheptenon des Lemongrasöles für verschieden von dem durch trockene Destillation von Cineolsäureanhydrid erhältlichen Methylheptenon. Diese Annahme ist eine durchaus irrthümliche, wie übrigens bereits in dem im