

**75. Ferd. Tiemann und Fr. W. Semmler: Ueber den
Abbau von Tanacetketonsäure.**

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Im Jahre 1892 entdeckte O. Wallach ¹⁾ im Thujaöl neben *l*-Fenchon ein zweites Isomeres des Camphers, welchem er den Namen Thujon beilegte. Wallach zeigte, dass aus dem Thujon bei der Oxydation mit heisser Chamäleonlösung zwei verschiedene Keton-säuren, welche er α - und β -Thujaketonsäure nannte, entstanden.

Gleichzeitig mit O. Wallach wurde dasselbe Isomere des Camphers von dem Einen von uns ²⁾ im Rainfarnöl, Salbeiöl, Wermuthöl und Thujaöl aufgefunden und als Tanaceton beschrieben. Wir behalten diesen Namen bei, weil unter demselben das Vorkommen des bezüglichen Ketons $C_{10}H_{16}O$ zuerst in mehreren ätherischen Oelen und zwar gleichzeitig mit den angeführten Wallach'schen Beobachtungen constatirt worden ist ³⁾, und weil dieses Keton zuerst rein aus dem Rainfarnöl dargestellt wurde.

Dank der einfachen und vortrefflichen refractometrischen Methode welche durch J. W. Brühl's Bemühungen in die chemische Praxis eingeführt worden ist, hat der Eine von uns ⁴⁾ Tanaceton alsbald als ein gesättigtes Keton charakterisiren können. Er hat weiter dargethan, dass Tanaceton bei der Oxydation mit Chamäleonlösung in eine nach der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ zusammengesetzte Keton-säure, die Tanacetketonsäure übergeht, welche bei Einwirkung alkalischer Bromlösung unter Bromoformabspaltung in die unzweifelhaft gesättigte, bei 141.5° schmelzende Tanacetogendicarbonsäure umgewandelt wird. Er hat ferner beobachtet, dass die Tanacetketoncarbonsäure in bei 74.5° schmelzenden Blättchen und in bei 78° schmelzenden Nadeln zu erhalten ist, dass die aus den Blättchen entstehende Ketoximsäure $C_9H_{15}(NOH)CO_2H$ bei 168.5° und die aus den Nadeln sich bildende Ketoximsäure $C_9H_{15}(NOH)CO_2H$ bei 103° schmilzt. Es ist gleichwohl Wallach's Verdienst, die Bildung zweier, durch verschiedene Löslichkeitsverhältnisse ausgezeichnete Tanacetketonsäuren zuerst nach-

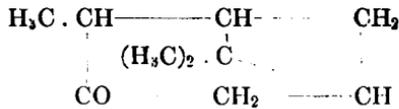
¹⁾ Ann. Chem. 272, 99.

²⁾ F. W. Semmler, diese Berichte 25, 3343.

³⁾ Anmerkung: Bezüglich der in der Literatur sich vorfindenden Angaben über frühere chemische Untersuchungen von Rainfarnöl, Salbeiöl, Wermuthöl und Thujaöl verweisen wir auf die in den erwähnten Publicationen von O. Wallach und dem Einen von uns gemachten Citate. Neuerdings ist Tanaceton von Schimmel & Co. auch im ätherischen Oele von Artemisia Barrelieni nachgewiesen worden. (O. Wallach, Ann. Chem, 286, 92.)

⁴⁾ loco citato.

zum Ausdruck gebracht wird. Dementsprechend zieht G. Wagner¹⁾ für Tanaceton die Formel:

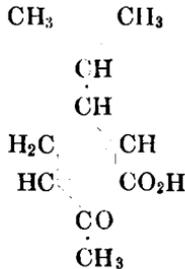


in Betracht.

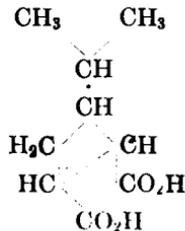
Wir haben wiederholt dargethan, dass die Wagner'sche Auffassung der Pinonsäure und des Pinens nicht länger in Frage kommen kann.

Um über mögliche Beziehungen des Pinens zum Tanaceton bezw. der Pinonsäure zu der Tanacetketonsäure, wie sie die unter den nämlichen Bedingungen in gleicher Weise erfolgende Umwandlung beider Ketonsäuren in das bei 64° schmelzende Methoäthylheptanonolid anzudeuten scheint, baldmöglichst Klarheit zu schaffen, haben wir die folgenden Versuche ausgeführt.

Tanacetketonsäure aus Tanaceton.



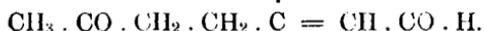
Wenn man 100 Theile Tanaceton mit 140 Theilen Kaliumpermanganat in 2-procentiger Lösung bei niedriger Temperatur oxydirt, die klare Flüssigkeit ohne Temperatursteigerung von dem ausgeschiedenen Manganschlamm abfiltrirt, die alkalische Lösung ausäthert, um unzersetztes Tanaceton zu entfernen, sodann mit Schwefelsäure ansäuert und von Neuem mit Aether extrahirt, so gewinnt man bei dem Verdunsten des Lösungsmittels eine völlig einheitliche, in Blättchen vom Schmelzpunkt 74.5 krystallisirende Tanacetketonsäure, welche mit Hydroxylamin die bei 168° schmelzende Tanacetketoximsäure liefert und durch alkalische Bromlösung in die gesättigte, bei 141—142° schmelzende Tanacetogendicarbonsäure:



¹⁾ loc. cit.

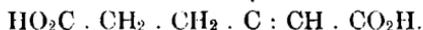
übergeführt wird. Die so dargestellte Tanacetketonsäure muss, wie sich bereits aus ihrer Darstellungsweise und ebenso aus der angeführten Umwandlung ergibt, selbst eine gesättigte Ketonsäure sein. Die zur Erleichterung der Uebersicht alsbald angeführten Structurformeln werden wir später begründen.

β -Tanacetketonsäure (Methoäthyl-3-hepten-2-on-6-säure)
aus α -Tanacetonketonsäure
 $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$



Die bei 74.5° schmelzende gesättigte Tanacetketonsäure geht bereits bei längerem Erhitzen in wässriger Lösung und schnell und vollständig beim Erhitzen auf 150° im luftverdünnten Raume in die ungesättigte β -Tanacetketoncarbonsäure (Methoäthyl-3-hepten-2-on-6-säure) über, welche schwerer als die α -Tanacetketoncarbonsäure in Wasser löslich ist, daraus in Nadeln vom Schmelzpunkt 78° krystallisirt und mit Hydroxylamin die bei 103–104° schmelzende Ketoximsäure giebt. Das Auftreten zweier isomerer Tanacetketonsäuren (Thujoketonsäuren) bei dem Umkrystallisiren der Tanacetketonsäure aus siedendem Wasser ist durch den im Vorstehenden constatirten Sachverhalt aufgeklärt.

β -Tanacetogendicarbonsäure.
(Methoäthyl-3-hexen-2-disäure) aus β -Tanacetketonsäure,
 $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$



α -Tanacetketonsäure wird durch alkalische Bromlösung in die bei 141.5° schmelzende gesättigte Tanacetogendicarbonsäure umgewandelt. Wenn man die β -Tanacetketonsäure der gleichen Behandlung unterwirft und auf 1 Mol. der Ketonsäure 6 Atome Brom anwendet, so macht sich die Abspaltung der darin vorhandenen Methylgruppe ebenfalls durch das alsbaldige Auftreten von Bromoform bemerklich. Wenn man das gebildete Bromoform durch Ausziehen der alkalischen Lösung mit Aether entfernt, ansäuert, wieder ausäthert und den Aether verdunstet, so hinterbleibt ein saurer Syrup, welcher allmählich vollständig erstarrt. Die neue Säure lässt sich aus Wasser umkrystallisiren und schmilzt bei 116–118°. Sie ist, wie die nachfolgende Analyse zeigt, die der β -Tanacetketonsäure entsprechende Dicarbonsäure.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$.

Procente: C 58.07, H 7.53.

Gef. » » 58.31, » 7.51.

Die Säure ist zweibasisch, wie durch Titration festgestellt wurde.

Eine Säure von niedrigem Schmelzpunkt wurde bereits früher (diese Berichte 25, 3349) von dem Einen von uns neben Tanacetogendicarbonsäure erhalten. Die Umwandlung der β -Tanacetketonsäure in β -Tanacetogendicarbonsäure erfolgt weniger glatt, als

der entsprechende Uebergang in der α Reihe, was bei der ungesättigten Natur der β -Tanacetverbindungen leicht zu verstehen ist.

Die β -Tanacetogendicarbonsäure ist eine substituirte Hydromuconsäure, verhält sich ähnlich wie diese und könnte auch als Isopropylhydromuconsäure bezeichnet werden.

Abbau der β -Tanacetketonsäure und der
 β -Tanacetogendicarbonsäure.

Die α -Tanacetogendicarbonsäure liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Isopropylbernsteinsäure (Pimelinsäure)



enthält also die Atomgruppe $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, andere einfache Umwand-

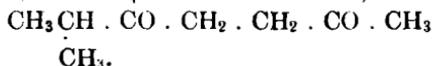


lungsproducte sind daraus aber nur schwer zu erhalten, was bei dem leicht erfolgenden Uebergang der Glieder der α -Reihe in solche der β -Reihe leicht zu verstehen ist.

Der Abbau der Glieder der β -Reihe hat sich dagegen in sehr einfacher und durchsichtiger Weise gestaltet.

ω -Dimethylävalinsäuremethylketon

(Isobutyryläthylmethylketon) (Methyl-2-heptandion-3.6)
aus β -Tanacetketonsäure,



Wenn man eine Auflösung von β -Tanacetketonsäure in Sodalösung unter gelindem Erwärmen mit circa zweiprocentiger Chamäleonlösung oxydirt, sodass auf 1 Mol. β -Tanacetketonsäure zwei zur Oxydation verfügbare Sauerstoffatome kommen, so macht sich alsbald ein an Apfelsinen erinnernder Geruch bemerkbar. Destillirt man die vom Mangauschlamm abfiltrirte farblose Flüssigkeit mit Wasserdampf, so geht scheinbar nichts über. Aether entzieht jedoch dem Destillat ein auch in Wasser im Verhältniss von etwa 1 : 30 lösliches, neutrales, sauerstoffhaltiges Oel, welches unter 23 mm Druck bei 102 — 106° siedet.

Dasselbe ist nach der Formel $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ zusammengesetzt:

Analyse: Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$.

Procente: C 67.61, H 9.86.

Gef. " " 67.23, " 9.81.

Die beiden Sauerstoffatome sind in zwei darin sich vorfindenden Ketoncarbonylen vorhanden, wie die Bestimmung der Molekularrefraction und die Darstellung eines Dioxims ergeben haben.

Volumgewicht bei 20° = 0.9402.

Brechungsindex n_D = 1.4321.

Molekularrefraction ber. für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ = 39.47.

Gefunden = 39.21.

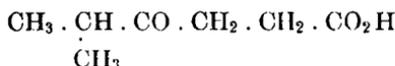
Das in bekannter Weise herstellbare Dioxim des ω -Dimethyl-
lävulinsäuremethylketons krystallisirt aus wässeriger Lösung in harten
bei 132° schmelzenden Prismen.

Stickstoffbestimmung: Ber. für $C_8H_{14}(NOH)_2$.

Procente: N 16.28.

Gef. « « 15.83.

Umwandlung von ω -Dimethylälvulinsäuremethylketon
in ω -Dimethylälvulinsäure (Methyl-2-hexanon-3-säure).



Das soeben beschriebene, nach der Formel $C_8H_{14}O_2$ zusammen-
gesetzte Diketon ist eine gesättigte Verbindung und hat also eine
offene Kohlenstoffkette. Es ist ein die Gruppe $CH_3 \cdot CO$ enthaltendes
Methylketon, weil es durch alkalische Bromlösung unter Bromoform-
abspaltung in eine gesättigte Ketonsäure von der Formel $C_7H_{12}O_3$
umgewandelt wird, welche wir aus den später erläuterten Gründen
als ω -Dimethylälvulinsäure bezeichnen. Man zieht die alkalische
Lösung zur Entfernung unangegriffenen Diketons und des gebildeten
Bromoforms mit Aether aus, säuert an und extrahirt von Neuem mit
Aether. Dieser hinterlässt beim Verdunsten die ω -Dimethylälvulinsäure
als ein allmählich erstarrendes Oel. Die auf einem Thonscherben
getrocknete krystallisirte Ketonsäure schmilzt bei 32° und siedet unter
20 mm Druck bei $145-146^{\circ}$.

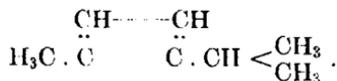
Analyse: Ber. für $C_7H_{12}O_3$.

Procente: C 58.33, H 8.33,

Gef. » » 58.01, » 8.31.

Die soeben erörterte Reaction verläuft nicht glatt, zeigt aber
gleichwohl an, dass das Diketon die Gruppe $CO \cdot CH_3$ enthält.

Umwandlung des ω -Dimethylälvulinsäuremethylketons
in α -Methyl- α_1 -Isopropylpyrrol,



NH

Das beschriebene Diketon ist ein γ - bzw. 1,4-Diketon, denn es
ist mittels der Paal'schen Reaction unschwer in ein substituirtes Pyrrol
umzuwandeln. Zu dem Ende wird das Diketon $C_8H_{14}O_2$ mit dem
doppelten Gewicht gesättigten alkoholischen Ammoniaks im Einschluss-
rohr ca. zwei Stunden auf 180° erhitzt, wobei die Umsetzung quanti-
tativ erfolgt. Der Inhalt der Röhre wird in vacuo von Alkohol
und Ammoniak unter gelindem Erwärmen befreit. Unter 15 mm
Druck destillirt das gebildete α -Methyl- α_1 -isopropylpyrrol als basisch

riechendes Oel, welches einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspahn zuerst rosa, dann tiefroth färbt und sich dadurch als substituirtes Pyrrol zu erkennen giebt.

Stickstoffbestimmung: Ber. für $C_8H_{13}N$.

Procente: N 11.78,

Gef. » » 10.88, 11.11.

Volumgewicht bei 20° = 0.9051.

Brechungsindex n_D = 1.4988.

Molekularrefraction: Ber. für $C_8H_{13}N$ $\stackrel{1}{=} 39.86$.

Gef. 39.88.

Umwandlung der β -Tanacetogendicarbonsäure
in ω -Dimethylävalinsäure, $CH_3 \cdot CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$
 CH_3

Weit leichter als aus ω -Dimethylävalinsäuremethylketon ist die ω -Dimethylävalinsäure aus β -Tanacetogendicarbonsäure zu erhalten, welche mit quantitativen Ausbeuten in die bei 32° schmelzende ω -Dimethylävalinsäure $C_7H_{12}O_3$ übergeht, wenn man sie in wässriger Lösung mit einer verdünnten Lösung der berechneten Menge Kaliumpermanganat oxydirt.

Constitution der β -Tanacetabkömmlinge.

Das nach der Formel $C_{10}H_{16}O$ zusammengesetzte Tanaceton ist ein gesättigtes Keton und muss demnach einen Doppelring enthalten, welcher bei ausreichender Temperatursteigerung und unter der Einwirkung von Mineralsäuren in einen ungesättigten einfachen Ring übergeht. Der Doppelring und der einfache Ring müssen die Gruppe $C(CH_3)_2$ enthalten, da die Tanacetonderivate beim Schmelzen mit Kalihydrat Isopropylbernsteinsäure (Pimelinsäure) liefern. Es muss ferner darin die Gruppe $C \cdot CH_3$, d. h. ein nur eine Methylgruppe tragendes Kohlenstoffatom vorkommen, da die β -Tanacetketonsäure bei der Oxydation in das die Gruppe $CO \cdot CH_3$ enthaltende Diketon $C_9H_{14}O_2$ übergeht. Da Tanacetoxim bei Einwirkung verdünnter Schwefelsäure unter Wasserabspaltung mit grösster Leichtigkeit in Carvacrylamin.

$C_6H_3 \overset{1}{CH_3} \overset{2}{CH_3} \overset{4}{NH_2} \cdot C_3H_7$; umgewandelt wird, muss im gesättigten Tanaceton und dem daraus beim Erhitzen entstehenden ungesättigten Carvotanacetone, wie immer der Doppelring im Tanacetone beschaffen sein möge, die Gruppe $(CH_3)_2C$, d. h. das zwei Methylgruppen tragende Kohlenstoffatom, von der Gruppe $C \cdot CH_3$, d. h. von dem nur eine Methylgruppe tragenden Kohlenstoffatom durch drei in einer Reihe angeordnete Kohlenstoffatome getrennt sein.

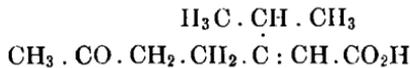
Das aus β -Tanacetketonsäure sich bildende Diketon von der Formel $C_8H_{14}O_2$ ist aus der β -Tanacetketonsäure von der Formel $C_{10}H_{16}O_3$ durch Aboxydation von nur zwei Kohlenstoffatomen ent-

standen. Das Diketon von der Formel $C_3H_{14}O_2$ muss demnach die Gruppe $C(CH_3)_2$ noch haben und enthält, wie besonders nachgewiesen worden ist, noch die Gruppe $C \cdot CH_3$. Da das Diketon von der Formel $C_3H_{14}O_2$ ein γ - bzw. 1:4-Diketon ist, kann ihm mithin nur die Formel $CH_3 \cdot CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ zukommen;



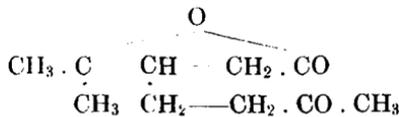
wir haben es dementsprechend als ω -Dimethylävalinsäuremethylketon bezeichnet.

Dieses Diketon geht, indem man daraus die an einer Carbonylgruppe haftende Methylgruppe durch alkalische Bromlösung abspaltet, in die entsprechende ω -Dimethylävalinsäure, $C_7H_{12}O_3$, über, welche noch weit leichter durch Abbau der ungesättigten β -Tanacetogendicarbonsäure dargestellt werden kann. Die bei der zuletzt erwähnten Umwandlung eintretende Abspaltung von zwei Kohlenstoffatomen als Oxalsäure bzw. Kohlensäure, kann nur an der in der β -Tanacetketonsäure vorhandenen Aethylenbindung erfolgen; der β -Tanacetketonsäure muss demnach die Formel:



zukommen; sie wird dadurch im Sinne der neueren Nomenclatur als Methoäthyl-3-hepten-2-on-6-säure charakterisirt.

Die Umwandlung der α -Tanacetketonsäure in das bei 64° schmelzende Methoäthylheptanonolid,



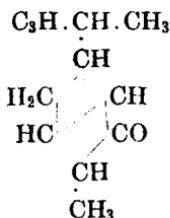
ist nunmehr in vollkommener Weise aufgeklärt; sie geschieht, indem unter der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure α -Tanacetketonsäure zunächst zu β -Tanacetketonsäure invertirt wird und diese unter zweimaliger Anlagerung und Abspaltung von Wasser in Methoäthylheptanonolid übergeht.

Durch die vorstehenden Versuche ist aber auch in schlagender Weise dargethan, dass die Tanacetketonsäure eine ganz anders constituirte Ketonsäure wie die Pinonsäure ist, und dass wir es bei dem Uebergang von Pinonsäure und Tanacetketonsäure in das bei 64° schmelzende Methoäthylheptanonolid keineswegs mit völlig analogen Processen zu thun haben.

Constitution des Tanacetons und der α -Tanacetonabkömmlinge.

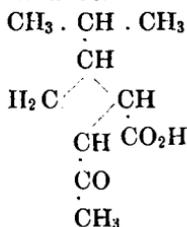
Die beschriebenen Versuche werfen ebenfalls weiteres Licht auf die Constitution des Tanacetons selbst und der α -Tanacetonabkömmlinge.

linge und bestätigen unseres Erachtens die von dem Einen von uns¹⁾ für Tanaceton in seiner letzten Publication aufgestellte Formel:

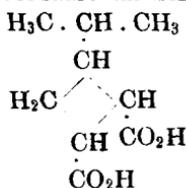


Tanaceton ist eine optisch-active Verbindung. Die in verschiedenen ätherischen Oelen vorkommenden Tanacetone zeigen verschiedene Drehungen; der Eine von uns hat sie daher wiederholt als verschiedene Configurationsgemenge eines Ketons $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ von ein und derselben Structur angesprochen.

Ketonderivate von gesättigten organischen Verbindungen mit Fünfringen sind — das zeigt der Campher — gegen oxydirende Agentien gewöhnlich beständig. Der leichte Uebergang des Tanacetons in α -Tanacetketonsäure ist unschwer verständlich, wenn man das Ketoncarbonyl in einem Vierring annimmt. Die α -Tanacetketoncarbonsäure ist dann im Sinne des folgenden Schemas:



und die α -Tanacetogendicarbonsäure im Sinne des Schemas:



zu formuliren.

α -Tanacetketonsäure und α -Tanacetogendicarbonsäure sind optisch-active Verbindungen; die obigen Formeln, welche drei asymmetrische Kohlenstoffatome aufweisen, tragen diesem Umstande Rechnung.

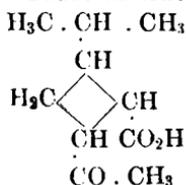
Die bei 141.5° schmelzende α -Tanacetogendicarbonsäure geht äusserst leicht in das bei 55° schmelzende und unter 16 mm Druck bei 171.5° siedende Tanacetogendicarbonsäureanhydrid²⁾ über. Nach

¹⁾ F. W. Semmler, diese Berichte 27, 896.

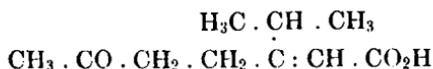
²⁾ Diese Berichte 25, 3349.

der obigen Formel ist die α -Tanacetogendicarbonsäure eine substituierte Bernsteinsäure und ihre leicht erfolgende Umwandlung in ein Anhydrid daher ohne Weiteres verständlich.

Bei dem Erhitzen der α -Tanacetketoncarbonsäure

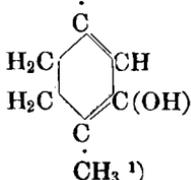


oder bei der Einwirkung von Mineralsäuren geht sie in die optisch inactive β -Tanacetketonsäure über, für welche im Vorstehenden die Constitution:

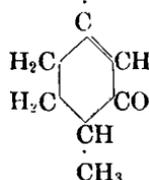
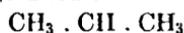


nachgewiesen worden ist.

Es ist mithin ein wohl begründeter Schluss, dass dem aus dem optisch activen gesättigten Tanaceton bei dem Erhitzen entstehenden inactiven ungesättigten Carvotanacetone die analoge Formel:



bezw. die labile Form:



zukomme.

α -Tanacetketonsäure wird durch verdünnte Mineralsäuren wie durch Erhitzen zunächst in β -Tanacetketonsäure übergeführt. Wenn aber die Einwirkung der verdünnten Mineralsäuren andauert, so entsteht als Endproduct der eintretenden Reactionen das bei 64° schmelzende Methoäthylheptanonolid. Es ist demnach wahrscheinlich, dass Tanacetone durch verdünnte Mineralsäuren ebenfalls zuerst in Carvotanacetone übergeht, und durchaus nicht auffallend, dass das Carvotanacetone unter der andauernden Einwirkung von Mineralsäuren in eine entweder durch Sauerstoffverschiebung oder durch Aenderung des Ringsystems (möglicher Weise Uebergang des Sechsrings in einen Fünfring) in das isomere Isotanacetone (Isothujone)²⁾ umgewandelt wird. Besonders bemerkenswerth ist, dass der Uebergang des im Tanacetone vorhandenen Doppelrings in einen ungesättigten einfachen Ring, ebenso wie die Verwandlung der gesättigten, einen geschlossenen Ring

¹⁾ Siehe F. W. Semmler, diese Berichte 27, 895.

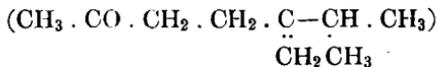
²⁾ Siehe O. Wallach, Ann. d. Chem. 286, 101.

zusammengesetztes Keton, ist also nicht länger aufrecht zu erhalten; das Methylheptylenketon (Thujaketon) Wallach's ist vielmehr im Sinne der neueren Nomenclatur hinfort als Methyl-2-methen-3-heptanon-6 zu bezeichnen.

Diese Formel erklärt ebenso gut wie die frühere alle bislang bekannt gewordenen Umsetzungen diese Ketones; sie ergibt sich aus der Bildung des betreffenden Ketons aus der β -Tanacetketonsäure von nunmehr bekannter Constitution und wird durch die nachstehenden Versuchsergebnisse noch weiter begründet.

Abbau des Tanacetketons

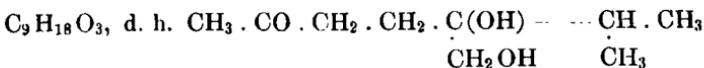
(Thujaketons bzw. Methyl-2-methen-3-heptanon-6)



Bei der Oxydation des Tanacetketons (Thujaketons) mit Chamäleonlösung sollte Kohlensäure und ω -Dimethylävalinsäuremethylketon (Methyl-2-heptandion 3.6) $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ entstehen.

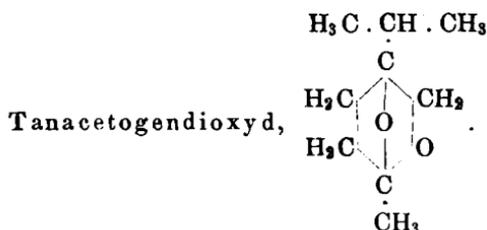
Diese Verbindung bildet sich dabei auch in geringer Menge, wie durch Darstellung des bei 132° schmelzenden Dioxims $\text{C}_8\text{H}_{14} \cdot (\text{NOH})_2$ aus den mit Wasserdämpfen flüchtigen Oxydationsproducten des Tanacetketons (Thujaketons) nachgewiesen wurde. Der weitaus überwiegende Theil (mehr als 90 Procent) des Tanacetketons $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ erleidet aber bei der Oxydation und der Destillation der Oxydationsproducte mit Wasserdampf eine durchaus andersartige Umwandlung. Zuerst meinten wir, Thujaketon werde durch Oxydationsmittel alsbald sehr weitgehend in Kohlensäure und Wasser u. s. f. abgebaut, da aus dem bei der Destillation der Oxydationsproducte mit Wasserdampf erhaltenen Destillat eine organische Säure nicht zu gewinnen ist.

Tanacetketon (Methyl-2-methen-3-heptanon-6) sollte durch verdünnte Chamäleonlösung zunächst in ein Ketonglycol von der Formel:



umgewandelt werden, welches im Sinne der neueren Nomenclatur als Methyl-2-methylol-3-heptanon-6-ol-3 zu bezeichnen wäre.

Diese Verbindung entsteht auch, wenn man Tanacetketon mit verdünnter Chamäleonlösung bei Zimmertemperatur oxydirt und soviel Kaliumpermanganat anwendet, dass auf ein Molekül Tanacetketon (Thujaketon) ein Atom zur Oxydation verfügbaren Sauerstoffs kommt. Sie lässt sich der vom Manganschlamme abfiltrirten, farblosen, wässrigen Lösung durch Aether entziehen und wird beim Verdunsten des Aethers in Gestalt eines dickflüssigen Syrups gewonnen.



Das Ketonglycol von der Formel $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH} \cdot \text{CH} - \text{CH}_3$ haben wir nicht analysirt. Die dafür angeführte CH_2OHCH_3 Formel ergibt sich aber aus der nachstehend erläuterten Umwandlung desselben.

Wenn man das syrupförmige Ketonglycol der Destillation im luftverdünnten Raume unterwirft, so spaltet sich plötzlich Wasser ab, und es bildet sich daraus ein neutrales sauerstoffhaltiges Oel, welches durch Destillation in *vacuo* über Kalium gereinigt werden kann. Wir wenden Kalium statt Natrium an, weil das erstere Metall bei niedriger Temperatur schmilzt und energischer wirkt als das letztere.

Das so dargestellte neutrale sauerstoffhaltige Oel siedet unter 19 mm Druck bei 72—75° und ist nach der Formel $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ zusammengesetzt.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$.

Procente: C 69.23, H 10.26.

Gef. » » 69.40, 69.12, » 10.26, 10.27.

Volumgewicht bei 20° = 0.9775

Brechungsindex n_D = 1.4450

Molekularrefraction ber. für ein Dioxyd von der Formel $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2 = 42.69$.
Gef. = 42.50.

Das nämliche mit Wasserdämpfen flüchtige Dioxyd bildet sich auch, wenn man das Ketonglycol $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$ im Dampfstrom destillirt. Die Wasserabspaltung findet daher bereits in der wässrigen Lösung statt, und das Nichtauftreten von organischen Säuren unter den Oxydationsproducten des Tanacetketons (Thujaketons) $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ ist dadurch vollkommen aufgeklärt.

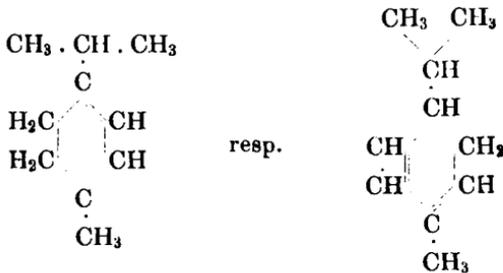
Auch die Bildung des Tanacetogendioxyds von der Formel $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ aus dem zunächst gebildeten Ketonglycol von der Formel $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$ ist leicht zu verstehen, wenn man sich daran erinnert, dass bereits der Acetopropylalkohol¹⁾, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ sich beim Erhitzen unter Wasserabspaltung und Bildung eines ungesättigten An-

hydrids von der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ zersetzt. Der Bildung des ungesättigten Anhydrids muss die Condensation des Aceto-

¹⁾ Siehe A. Lipp, diese Berichte 22, 1199.

Besonders bemerkenswerth ist der auffallende Geruch des Tanacetendioxyds nach Menthol.

In einer früheren Mittheilung¹⁾ hat der Eine von uns angegeben, dass Tanacetoxim sich zu Tanacetylamin $C_{10}N_{17}NH_2$ reduciren lässt, und dass das Chlorhydrat dieser Base unter Salmiakabspaltung einen ringförmigen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ Tanaceteten mit zwei Aethylenbindungen liefere. Bei dem Erhitzen des Tanacetylaminchlorhydrats wird demnach der in dieser Substanz noch vorhandene Doppelring zerstört, und dieselbe in eine Verbindung mit einem ungesättigten einfachen Ring übergeführt. Die zweite Aethylenbindung des resultirenden Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$ entsteht durch Salmiakabspaltung. Nach den über die Umwandlung von α - in β -Tanacetonverbindungen nunmehr vorliegenden Erfahrungen darf man also dem Tanaceteten die Formel:



zuschreiben, und in diesem Kohlenwasserstoff liegt nunmehr unseres Erachtens das erste Terpen vor, welches mit einiger Sicherheit als dihydriertes *p*-Cymol anzusprechen ist. Aus dem eminent leichten Uebergang der α -Tanacetonabkömmlinge in die β -Reihe erkennt man, wie wir auch in der Pinenreihe wiederholt betont haben, dass bei scheinbar einfache Reactionen schon Umlagerungen eintreten; so konnten wir heute nachweisen, dass die Auffassung Wagner's in Bezug auf die Tanacetonsäure als Raumisomere der Pinonsäure vollkommen zu verwerfen ist.

Berlin und Greifswald, im Februar 1897.

¹⁾ F. W. Semmler, diese Berichte 25, 3345.