

275. N. Zelinsky: Ueber Semicarbazone cyclischer Ketone.

(Eingegangen am 18. Juni.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Moskau.]

Schon längere Zeit beschäftigt mich die Frage, ob die Möglichkeit von stereochemischen Isomerieverhältnissen bei den einfachsten von mir synthetisch gewonnenen cyclischen Verbindungen vorliegen könne. Da die Siedepunkte eventuell stereoisomerer Körper sich kaum von einander unterscheiden würden, mussten die cyclischen Ketone in krystallisirbare Derivate übergeführt werden, und erst diese auf den Charakter der Isomerie der Ausgangsketone hin untersucht werden.

Da Hydroxylamin nicht mit allen cyclischen Ketonen krystallisirbare Oxime liefert, so wählte ich zur Untersuchung das Condensationsproduct dieser Ketone mit Semicarbazid. Dieses charakteristische Reagens auf Ketone ist bekanntlich von Thiele in Vorschlag gebracht worden.

Zunächst galt es, festzustellen, inwiefern die Isomerie in der Constitution von Ketonen verschiedener Cyclen in den ihnen entsprechenden Semicarbazonen zum Ausdruck kommen würde.

Die folgenden Ketone sind von mir in Semicarbazone übergeführt worden: Ketoexamethylen, β -Methylketopentamethylen, α -Methylketoexamethylen, Ketoheptamethylen (Suberon), $\alpha\alpha$ -Dimethylketopentamethylen (aus sym. α -Dimethyladipinsäure), $\alpha\alpha$ -Dimethylketoexamethylen (aus sym. α -Dimethylpimelinsäure), $\alpha\alpha$ -Diäthylketopentamethylen (aus sym. α -Diäthyladipinsäure) und $\alpha\alpha$ -Diäthylketoexamethylen (aus sym. α -Diäthylpimelinsäure).

Die Bildung aller dieser Semicarbazone erfolgt ausserordentlich leicht bei Einwirkung der wässrigen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat auf die Ketone bei gewöhnlicher Temperatur. Ich habe jegliche Erwärmung bei diesem Process zu vermeiden gesucht und auch unter Ausschluss von Alkohol gearbeitet.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt:

20 g Semicarbazidchlorhydrat und 20 g Kaliumacetat wurden in 60 g Wasser gelöst. Dieses Reagens hat sich als am geeignetsten erwiesen; es wurde in etwas überwiegendem Quantum zu der entsprechenden Menge des Ketons gebracht. Beim Schütteln begann alsbald in der Kälte Abscheidung der in Wasser schwer löslichen Semicarbazone. In Fällen, wo, wie beim $\alpha\alpha$ -Diäthylketopentamethylen, eine solche nicht sofort erfolgt, genügte es einige Tropfen acetonfreien Methylalkohols zuzufügen, um die alsbaldige Abscheidung einzuleiten. Die erhaltenen Verbindungen wurden grösstentheils aus reinem Methylalkohol umkrystallisirt und stellten alsdann analysenreine Producte

dar. In Folgendem gebe ich eine Zusammenstellung der Schmelzpunkte der von mir dargestellten Semicarbazone sowie der von anderen Forschern neuerdings erhaltenen:

Semicarbazone von:

1. Ketoexamethylen	Schmp.	166—167 ⁰	
2. β -Methylketopentamethylen . . .	»	184—185 ⁰	
3. α -Methylketoexamethylen . . .	»	193—194 ⁰	(unter Zersetzung)
4. β -Methylketoexamethylen ¹⁾ . . .	»	180—181 ⁰	
5. β -Methylketoexamethylen ²⁾ . . .	»	191—192 ⁰	
6. γ -Methylketoexamethylen ²⁾ . . .	»	199 ⁰	
7. Ketoheptamethylen (Suberon) . . .	»	163—164 ⁰	
8. $\alpha\alpha$ -Dimethylketopentamethylen I . . .	} stereoisomer	»	190—191 ⁰
9. $\alpha\alpha$ -Dimethylketopentamethylen II . . .			
10. γ -Aethylketoexamethylen ³⁾ . . .	»	175—176 ⁰	
11. $\alpha\alpha$ -Dimethylketoexamethylen I . . .	} stereoisomer	»	197—198 ⁰ } unter Zersetzung
12. $\alpha\alpha$ -Dimethylketoexamethylen II . . .			
13. $\alpha\alpha$ -Diäthylketopentamethylen . . .	»	196—197 ⁰	
14. $\alpha\alpha$ -Diäthylketoexamethylen . . .	»	168—169 ⁰	

Man kann nicht behaupten, dass die Schmelzpunkte in der hier aufgeführten Reihe sich besonders scharf unterscheiden; mitunter sind sie sogar fast gleich, wie zum Beispiel beim Semicarbazon von β -Methylketopentamethylen, $\alpha\alpha$ -Dimethylketopentamethylen II und $\alpha\alpha$ -Dimethylketoexamethylen II.

Selbst das Semicarbazid des Acetons schmilzt bei 186 — 187⁰ ⁴⁾, d. h. bei einer Temperatur, welche in den Grenzen der Schmelzpunkte der Semicarbazone von cyclischen Ketonen liegt. Man könnte daraus folgern, dass das Semicarbazid bei seinen Verbindungen mit Ketonen verschiedenen Charakters und von verschiedener Constitution — Condensationsproducte liefert, in denen die individuellen Eigenschaften der Ketone von dem allgemeinen Charakter des Semicarbazids mehr oder weniger absorbirt und nivellirt werden.

Trotzdem sind die gefundenen Unterschiede zwischen den Schmelzpunkten der aufgeführten stereoisomeren Modificationen doch so beträchtlich, dass eine Unterscheidung möglich ist.

1) Wallach, Ann. d. Chem. 289, 338 aus Pulegon.

2) Einhorn, ibid. 295, 182, 186 aus β - und γ -Methylpimelinsäure erhalten durch Reduction von Dibrommeta- und Dibromparacresotinsäuren.

3) Francesconi, Atti Acc. d. Linc. 1896 II. 216. Die Constitution des Ketones ist noch nicht mit völliger Sicherheit festgestellt.

4) Thiele, diese Berichte 27, 32.

Die beiden stereoisomeren Semicarbazone aus $\alpha\alpha$ -Dimethylketopentamethylen wurden erhalten, indem die beiden stereoisomeren symmetrischen Dimethyladipinsäuren¹⁾ getrennt für sich zu den entsprechenden Ketonen verarbeitet wurden; die stereoisomeren Semicarbazone des $\alpha\alpha$ -Dimethylketoexamethylens gelang es in folgender Weise zu trennen. Das ursprüngliche analysenreine Keton (vom Sdp. 173 — 176°) aus beiden symmetrischen Dimethylpimelinsäuren²⁾ wurde in Oxim verwandelt, das resultierende Gemisch durch fractionirte Krystallisation aus Methylalkohol in zwei Verbindungen zerlegt:

α) Oxim	Schmp. 118—119° ³⁾
β) Oxim	» 63—67°)

aus diesen wurden die zugehörigen Ketone regenerirt und mit Semicarbazid behandelt.

Aus dem Oxim Schmp. 118—119° resultirte das Semicarbazon Schmp. 183—184°
 » „ „ „ 63—67° „ „ „ „ 197—198°

Das erstere Semicarbazon wird in harten, prismatischen Nadeln, das zweite in krystallinischen Schüppchen erhalten. Beide sind in heissem Methylalkohol ziemlich schwer löslich. (Ein Semicarbazon des $\alpha\alpha$ -Dimethylketoexamethylens vom Schmp. 196° ist neuerdings von Kipping³⁾ beschrieben worden, ebenso ein Oxim vom Schmp. 118—119°).

Ich lasse hier die Analysen der von mir erhaltenen Semicarbazone und Oxime folgen:

Analysirter Körper	Berechnet für		Gefunden
	Formel	N pCt.	N pCt.
Semicarbazon v. Ketoexamethylen	C ₇ H ₁₃ N ₃ O	27.09	26.95
» » β -Methylketopentamethylen . .			27.10
» » α -Methylketoexamethylen . .	C ₈ H ₁₅ N ₃ O	24.84	24.97
» » Ketoheptamethylen (Suberon)			25.28
» » $\alpha\alpha$ -Dimethylketopentamethylen I			24.84
» » „ II			24.80
Semicarbazon v. $\alpha\alpha$ -Dimethylketoexamethylen I	C ₉ H ₁₇ N ₃ O	22.95	23.32
» » „ II			23.04
α) Oxim von $\alpha\alpha$ -Dimethylketoexamethylen I	C ₈ H ₁₅ NO	9.93	10.2
β) „ „ „ II			9.88
Semicarbazon von $\alpha\alpha$ -Diäthylketopentamethylen	C ₁₀ H ₁₉ N ₃ O	21.32	21.48
» » $\alpha\alpha$ -Diäthylketoexamethylen	C ₁₁ H ₂₁ N ₃ O	19.91	20.08

¹⁾ Zelinsky, diese Berichte 24, 3997.

²⁾ Diese Berichte 24, 4004 und 28, 781. Dortselbst habe ich auch ein Oxim, vom Schmp. 104—105° beschrieben, das als Gemisch der beiden Stereoisomeren zu betrachten ist.

³⁾ Kipping, Chem. News 75, 44; Chem. Centr.-Bl. 1897, 372.

Eine ausführliche Beschreibung der Versuche über stereoisomere Ketone und ihre Derivate in der Penta- und Hexa-Methylenreihe lasse ich demnächst folgen.

Schon jetzt möchte ich aber nicht unterlassen, den Herren Studirenden B. Borkenhagen und E. Poliansky für das rege Interesse zu danken, mit dem sie mir bei der Ausführung eines Theiles dieser Arbeit behilflich gewesen sind.

Berichtigungen.

Jahrgang 30, Heft 1, S. 110 im Titel lies: »**ungesättigte organische Verbindungen**« statt »gesättigte organische Verbindungen«.

» 30, Heft 4, S. 391, Z. 5—6 v. o. lies:

I. 71—74^o

statt

I. 91—94^o

II. 74—100^o

II. 94—100^o.

» 30, Heft 8, S. 991, Z. 16 v. o. lies: »**C₈H₇NO₅**« statt C₈H₉NO₅

» 30, » 8, » 991, » 17 v. o. lies: »**7.10**« statt 7.03.

» 30, » 8, » 993, » 7 v. o. lies: »**55.27**« statt 54.27.

» 30, » 8, » 995, » 7 v. o. lies: »**C₂₂H₁₄N₂O₈**« statt C₂₂H₁₄N₂O₉.