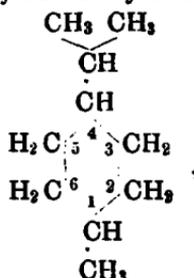
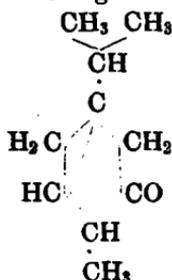


36. F. W. Semmler: Ueber Tanaceton und seine Derivate.
(Eingegangen am 17. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries).

Aus Versuchen, welche über die Constitution des Carvo-Tanacetons, $C_{10}H_{16}O$ — erhalten durch Erhitzen von Tanaceton im Rohr — an- gestellt wurden und über welche später berichtet werden wird, hat sich ergeben, dass das Kohlenstoffatom 4 des im Tanaceton un- zweifelhaft vorkommenden hydrirten Cymolskelettes,



an der früher¹⁾ erwiesenen Brückenbindung beteiligt sein muss. Demnach ist die Formel für das Tanaceton etwas zu modificiren und, wie die folgenden Versuche bestätigt haben, umzuändern in:



Es befindet sich also im Tanaceton, ein Sechs-, Fünf-, und Drei- Ring; diese eigenthümliche Configuration dürfte auch die eigenthüm- lichen, in vieler Beziehung von der Regel abweichenden, physikalischen Constanten des Tanacetons erklären.

Isothujon.

Lassen wir die Frage nach der vollkommenen Identität von Tan- aceton und Thujon an dieser Stelle unberücksichtigt, so ist zweifellos erwiesen, dass das Umwandlungsproduct, welches beide Körper durch Behandlung mit Säuren geben, nämlich das Isothujon, in allen Fällen identisch ist.²⁾ Reducirt man das Isothujon in bekannter Weise mit Natrium und Alkohol, so erhält man den Thujamenthylalkohol, $C_{10}H_{20}O$, welcher seinerseits durch Oxydation das Thujamenthon, $C_{10}H_{18}O$, liefert. Von diesem Thujamenthon ist erwiesen, dass es

¹⁾ Vergl. diese Berichte 27, 895; 30, 429.

²⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 286, 101.

nicht identisch ist mit dem Tetrahydrocarvon; hieraus folgere ich, dass das Isothujon schon nicht mehr dem hydrirten Cymoltypus wie das Ausgangsmaterial — Tanaceton — angehören kann. Da sich aus der Constitution des Isothujons rückwärts Schlüsse ziehen lassen auf die Constitution des Tanacetons, so habe ich Ersteres in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen.

Um die Constitution des Isothujons zu beweisen, wurde dasselbe einer vorsichtigen Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen; auch Wallach¹⁾ hat diesen Weg eingeschlagen; jedoch decken sich unsere beiderseitigen Resultate nicht ganz.

Verfährt man bei der Oxydation in der üblichen Weise, so erhält man bei der Verarbeitung von Säuren einen Aetherrückstand, welcher unter Wasserabspaltung bei ca. 273° siedet und allmählich fest wird; Schmp. der Krystalle 43°.

$C_{10}H_{16}O_3$. Ber. C 65.22, H 8.53.

Gef. » 64.85, » 8.53.

Dieser Körper ist nun, obwohl er allmählich vermöge seiner eigenthümlichen Constitution an Soda geht, keine Säure, sondern ein Ketolacton. Mit Hydroxylamin resultirt ein Oxim, $C_{10}H_{16}O_2 : N.OH$, Schmp. 155°.

Ber. C 59.71, H 8.58.

Gef. » 59.91, » 8.51.

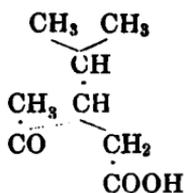
Genau denselben Körper, $C_{10}H_{16}O_3$, erhält man, wenn man Thujamenthon, $C_{10}H_{18}O$, mit Bichromat und Schwefelsäure oxydirt.¹⁾ In der Kälte lässt sich der Körper mit Natronlauge nicht titiren, dagegen in der Wärme übereinstimmend mit seiner Lactonnatur.

Oxydirt man dieses Ketolacton weiter, so erhält man eine Säure, welche bei der Analyse folgende Daten gab:

$C_8H_{14}O_3$. Ber. C 60.76, H 8.85.

Gef. » 60.51, » 8.95.

Obwohl die Säure mit Hydroxylamin reagirt, konnte leider kein festes Oxim erhalten werden. Da diese Säure mit alkalischer Bromlösung Isopropylbernsteinsäure giebt, welche auch Wallach (l. c.) aus seinem Oxydationsproducte, $C_{10}H_{16}O_3$, bereits erhalten hat, so spreche ich sie als Isopropyllävulinsäure an:



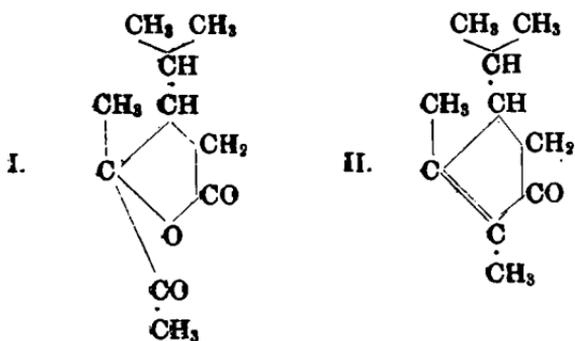
Spec. Gewicht = 1.05 bei 20°.

n_D = 1.4569.

¹⁾ Diese Berichte 30, 427.

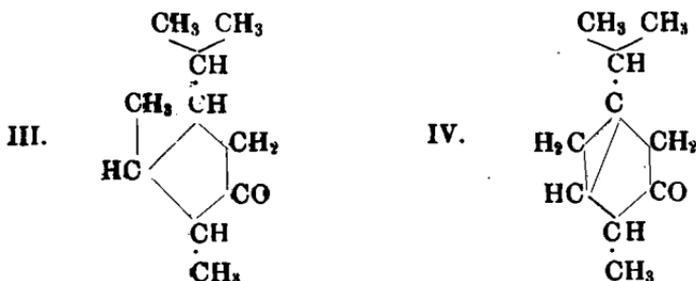
²⁾ Vergl. Wallach (l. c.).

Da diese Isopropylävalinsäure 2 Kohlenstoffatome weniger enthält, als das Ketolacton $C_{10}H_{16}O_3$, so kann diesem nur einzig und allein die Formel I zukommen:



Da ferner die Stellung der Kohlenoxydgruppe im Tanacetone sowohl als auch demnach im Isothujone bekannt ist, so kann Letzterem nur Formel II zukommen.

Daher enthält das Isothujone einen Fünfring, kann demnach auch bei der Reduction zum Thujamenthon keinen Cymolabkömmling mehr geben; Thujamenthon besitzt also Formel III:



Bei der Isomerisation vom Tanacetone zum Isothujone ist demnach der Dreiring im Tanacetone aufgegangen zunächst unter Wasseranlagerung; mit diesen Ergebnissen deckt sich die Formel IV für Tanacetone.

Greifswald, im Januar 1900.