

aus alkoholischer Lösung mit Wasser ausgespritzt und aus Ligroin umkrystallisirt, bildet es farblose Nadelchen vom Schmp. 132°.

0.1079 g Sbst.: 4.5 ccm N (8.2°, 711 mm). — 0.1643 g Sbst.: 0.1300 g BaSO₄.

C₁₆H₂₃O₂NS. Ber. N 4.78, S 10.93.

Gef. » 4.71, » 10.88.

Eine Probe des Amids enthielt nach dem Digeriren mit concentrirter Natronlauge und raschem Waschen mit wenig Wasser 0.001 pCt. Natrium.

Benzolsulfodihydroeucarvylamid, C₆H₅.SO₂.NH.C₁₀H₁₇.

Aus dem Isomeren des Dihydrocarvylamins, dem Dihydroeucarvylamin von Baeyer's¹⁾, entsteht das Benzolsulfamid als quantitative Fällung, sodass die alkalische Lauge sich beim Ansäuern nicht einmal trübt.

Der Körper ist in Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol; er bildet quadratische und längliche Täfelchen, welche bei 103—105° schmelzen.

0.1681 g Sbst.: 7.3 ccm N (11.5°, 708.5 mm). — 0.1450 g Sbst.: 0.1174 g BaSO₄.

C₁₆H₂₃O₂NS. Ber. N 4.78, S 10.93.

Gef. » 4.81, » 11.13.

84. Ferd. Tiemann: Ueber das Methyl-2-hepten-4-on-6 und die Synthese einer aliphatischen Isogeraniumsäure.

(Veröffentlicht von H. Tigges.)

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 13. Februar.)

Ausser dem natürlichen Methylheptenon, dessen Constitution durch Wallach's²⁾ Untersuchungen, ferner durch den von Tiemann und Semmler³⁾ bewirkten Abbau, sowie von Barbier und Bouveault⁴⁾ einerseits und Verley⁵⁾ andererseits durch Synthesen sicher bestimmt ist, kennt man zur Zeit noch zwei Isomethylheptenone, welche sich von jenem durch die Lage der doppelten Bindung unterscheiden.

Das eine Isomethylheptenon vom Sdp. 163° wurde von Tiemann und Krüger⁶⁾ durch saure Condensation von Isovaleraldehyd

¹⁾ Diese Berichte 27, 3487.

²⁾ Ann. d. Chem. 258, 326; diese Berichte 24, 1571.

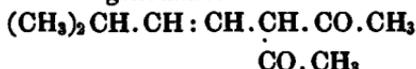
³⁾ Diese Berichte 28, 2128.

⁴⁾ Compt. rend. 122, 1423.

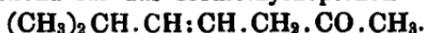
⁵⁾ Bull. soc. chim. 17, 122.

⁶⁾ Diese Berichte 28, 2120.

mit Acetylaceton zu Methyläthylonheptenon oder, richtiger ausgedrückt, Methyläthanoylheptenon und Abspaltung einer Acetylgruppe aus diesem erhalten. Da das Methyläthanoylheptenon ein durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom enthält, wurde von Tiemann und Krüger folgende Formel dafür angenommen:



und dem entsprechend für das Isomethylheptenon:



Zur Entscheidung, ob diese Annahme richtig ist, bedarf es einer besonderen Untersuchung, welche schon begonnen, aber noch nicht abgeschlossen ist.

Das zweite Isomethylheptenon vom Sdp. 176—178° wurde zuerst von Barbier und Bouveault¹⁾ durch alkalische Condensation von Isovaleraldehyd und Aceton dargestellt und als Methyl-2-hepten-4-on-6, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}_3$, formulirt, weil es bei der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure Isovaleriansäure giebt. Bei der Wiederholung dieser Condensation erhielten Tiemann und Krüger²⁾ Diisovaleraldehyd, konnten die Bildung von kleinen Mengen Isomethylheptenon zwar constatiren, jedoch kein reines Präparat davon isoliren. Deshalb hat Léser³⁾ später eine genauere Vorschrift veröffentlicht, welche, wie wir uns überzeugten, das Isomethylheptenon in guter Ausbeute darzustellen gestattet. Zur leichteren Unterscheidung möge das Isomethylheptenon von Barbier und Bouveault mit α -, dasjenige von Tiemann und Krüger mit β -Isomethylheptenon bezeichnet werden. Da unsere Untersuchung zunächst einen Vergleich der beiden bekannten Isomethylheptenone bezweckte, so kam es uns darauf an, ein unbedingt reines Präparat darzustellen. Während Léser das Isomethylheptenon lediglich durch fractionirte Destillation reinigt, haben wir nach einer bequemen chemischen Reinigungsmethode gesucht und eine solche durch Ueberführung des Isomethylheptenons in eine labile Hydrosulfonsäureverbindung und Zersetzung derselben gefunden.

Unsere Versuche bestätigen die von Barbier und Bouveault aufgestellte Constitutionsformel und ergeben die Verschiedenheit ihres Präparats von dem Tiemann-Krüger'schen β -Isomethylheptenon. Ferner haben wir aus dem α -Methyl-2-hepten-4-on-6 in ähnlicher Weise, wie Barbier und Bouveault⁴⁾ zuerst aus dem natürlichen Methylheptenon den Aufbau der gewöhnlichen aliphatischen Geraniumsäure bewirkten, eine isomere Geraniumsäure dargestellt, welche fast denselben Siedepunkt wie jene hat, jedoch von ihr durch die Lage der einen doppelten Bindung verschieden ist.

1) Compt. rend. 118, 198.

2) Diese Berichte 28, 2118.

3) Bull. soc. chim. 17, 108.

4) Compt. rend. 122, 393.

Darstellung und Reinigung des Isomethylheptenons.

Gemäss der Vorschrift von Léser¹⁾ wurden 1 Theil Isovaleraldehyd, 1 Theil Aceton, 1 Theil 10-procentige Natronlauge und 3 Theile Wasser 12 Stunden in der Schüttelmaschine geschüttelt. Das abgeschiedene Oel wird destillirt. Der zwischen 160° und 190° übergehende Theil wird gesondert aufgefangen und der weiteren Reinigung unterworfen. Dieselbe beruht darauf, dass das Isomethylheptenon mit Natriumsulfit bei Gegenwart von Natriumbicarbonat ein labiles, in Wasser leicht lösliches, hydrosulfonsaures Natriumsalz bildet, welches durch Natronlauge fast nicht in der Kälte, wohl aber bei erhöhter Temperatur unter Abscheidung von Isomethylheptenon zersetzt wird. Sowohl das natürliche Methylheptenon²⁾, wie auch das bei 163° siedende β -Isomethylheptenon von Tiemann und Krüger werden von einer Natriumsulfit-Natriumbicarbonat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht aufgenommen und unterscheiden sich dadurch deutlich von dem α -Isomethylheptenon. Die Reinigung des von 160—190° siedenden Rohproductes gestaltete sich folgendermassen:

100.0 rohes Isomethylheptenon,
 175.0 Natriumsulfit ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$),
 60.0 Natriumbicarbonat,
 500.0 Wasser

wurden 6—7 Stunden in der Schüttelmaschine geschüttelt. Nachdem die angelöst gebliebenen Verunreinigungen durch Aether ausgezogen waren, wurde die Lösung mit 90.0 g, etwas weniger als der berechneten Menge, 30-procentiger Natronlauge versetzt, wodurch kaum eine Trübung entstand. Treibt man nun einen Dampfstrom hindurch, so erhält man aus dem Destillat durch Ausziehen mit Aether das Isomethylheptenon. Dasselbe gab bei der Destillation nur einen geringen Vorlauf und siedete im Uebrigen bei 176—178° oder 178—180° (corr.) oder unter 10 mm Druck bei 65°. Barbier und Bouveault geben als Sdp. 180° und Léser 176—178° oder 180° (corr.) an. Die Ausbeute betrug etwa 50 pCt. der Theorie.

Das Isomethylheptenon bildet eine farblose Flüssigkeit von amylnacetat-ähnlichem Geruch.

d	0.8443 bei 17°		Barbier und Bouveault
Abl.-Winkel .	46° 33'		d_{20}^0 0.8580
n_D	1.44275		n_D 1.4425
Mol.-Refr. . .	39.54		
Ber. für 1	38.72		

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 76.19, H 11.11.

Gef. » 76.14, » 11.16.

¹⁾ Bull. soc. chim. 17, 108.

²⁾ Tiemann, diese Berichte 32, 823.

Das Isomethylheptenon bildet beim Schütteln mit käuflicher Natriumbisulfatlösung ein festes Doppelsalz, das jedoch zur vollständigen Abscheidung des Ketons mit Natronlauge im Dampfstrom zerlegt werden muss.

Verhalten gegen Semicarbazid.

Ausser nach der vorhin angegebenen Methode wurde das rohe Isomethylheptenon zur Controlle auch mittels des Semicarbazons gereinigt. Das Semicarbazon erhält man durch Schütteln einer wässrigen Auflösung der berechneten Menge Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat mit Isomethylheptenon und Alkohol. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schmolz es unscharf um 100°. Dieses Semicarbazon, das bei der Analyse 22.81 pCt. statt 22.95 pCt. Stickstoff gab, wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und lieferte ein Isomethylheptenon mit genau denselben, oben angegebenen Eigenschaften. Léser will zwei Semicarbazone erhalten haben vom Schmp. 100° und 115°, ohne Analysen davon anzuführen. Der Schmelzpunkt meines Semicarbazons konnte durch häufiges Umkrystallisiren bis auf 113° gebracht werden. Aus den Mutterlaugen krystallisirte ein Präparat vom Schmp. 103—104°, welches dieselbe Krystallform wie ersteres zeigte. Ein Gemisch beider krystallisirte vollkommen einheitlich und schmolz von 103—107°, zeigte also keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Es scheint demnach, dass das α -Isomethylheptenon nur ein Semicarbazon bildet vom Schmp. 113° und dass dem bei 103—104° schmelzenden Product eine kleine, durch Umkrystallisiren schwer entfernbare Verunreinigung anhaftet. Beide Präparate wurden analysirt.

Analyse des bei 103—104° schmelzenden Semicarbazons:

$C_9H_{17}N_3O$. Ber. C 59.05, H 9.29.

Gef. » 58.66, » 9.16.

Analyse des bei 113° schmelzenden Semicarbazons:

Ber. C 59.05, H 9.29, N 22.95.

Gef. » 58.96, 58.82, » 9.49, 9.19, » 22.75.

Es mag hier noch erwähnt werden, dass das bei 113° schmelzende Semicarbazon verschieden ist von dem bei 115° schmelzenden Semicarbazon des β -Isomethylheptenons, denn ein Gemisch beider schmolz schon bei 82—87°.

Disemicarbazon.

Besser als das Monosemicarbazon eignet sich das Disemicarbazon zur Charakterisirung des α -Isomethylheptenons. Dasselbe bildet sich leicht, wenn man zu einer Lösung von 6.0 g Semicarbazidchlorhydrat und 15.0 g Natriumacetat in 45.0 g Wasser 3.0 g α -Isomethylheptenon und soviel Alkohol giebt, bis die Lösung klar ist. Nach eintägigem

Stehen versetzt man allmählich mit Wasser. Es krystallisirt dann das Disemicarbazon aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 182° schmilzt. Es ist schwer löslich in Essigester und Ligroin, etwas weniger schwer in Alkohol. Die Analyse ergibt, dass sich ein Molekül Semicarbazid der doppelten Bindung des α -Isomethylheptenons angelagert hat, während das zweite Molekül unter Wasseraustritt mit der Carbonylgruppe in Reaction getreten ist.

$C_{10}H_{22}N_6O_2$. Ber. C 46.51, H 8.53, N 32.56.

Gef. » 46.39, » 8.76, » 32.92.

Structur des α -Isomethylheptenons.

Die leichte Bildung des Disemicarbazon, sowie einer labilen hydrosulfonsauren Natriumverbindung lässt schon erkennen, dass das Isomethylheptenon ein $\alpha\beta$ -ungesättigtes Keton ist. Sicherem Aufschluss über die Constitution konnte jedoch nur ein rationell ausgeführter Abbau geben. Bei der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure erhielten schon Barbier und Bouveault Isovaleriansäure. Da bei einer Oxydation in saurer Lösung die Möglichkeit einer Umlagerung nicht ausgeschlossen ist, wurde im hiesigen Laboratorium von Hrn. Dr. Alexander der Abbau des Isomethylheptenons unter denselben Bedingungen ausgeführt, welche Tiemann und Semmler¹⁾ beim Abbau des natürlichen Methylheptenons einhielten, indem zuerst mit Kaliumpermanganat anoxydirt und dann mit Chromsäure die weitere Oxydation des entstandenen Glykols bewirkt wurde. Das Oxydationsproduct war Isovaleriansäure, welche durch ihr bei 128° schmelzendes Amid charakterisirt wurde.

$C_4H_9.CO.NH_2$. Ber. N 13.59. Gef. N 13.32.

Die von Barbier und Bouveault aufgestellte Constitutionsformel $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$ wird hierdurch bestätigt.

Synthese einer isomeren Geraniumsäure.

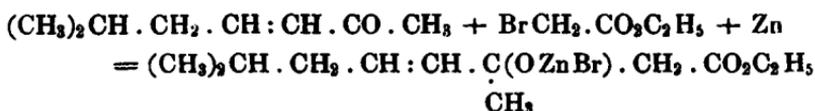
Oxydihydroisogeraniumsäureäthylester.

Zu einer Mischung von 31.5 g α -Isomethylheptenon und 41.75 g Bromessigsäureäthylester fügt man unter Umschütteln 16.25 g geraspelttes Zink in kleinen Portionen von etwa 1 g hinzu. Bis zum Eintritt der Reaction erwärmt man nach Zusatz der ersten Portion Zink auf dem Wasserbade. Durch weiteres Hinzufügen von Zink hält man die Reaction in Gang und nur zum Schluss erwärmt man noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Das von etwas ungelöstem Zink abgessene Reactionsproduct schüttelt man mit 250 g 10-procentiger Schwefelsäure, treibt die abgeschiedene ölige Schicht mit Wasserdampf über, extrahirt den übergegangenen Ester mit Aether und fractionirt

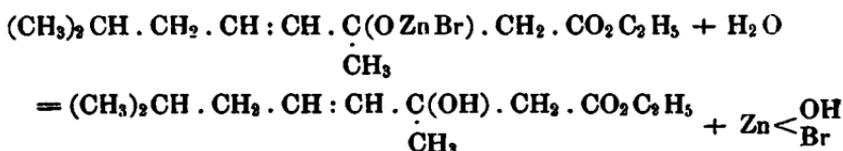
¹⁾ Diese Berichte 28, 2129.

nach dem Trocknen und Verjagen des Aethers im Vacuum. Der Oxyester siedet von 125—135° bei 20 mm. Die Ausbeute betrug 50 pCt. des angewandten Isomethylheptenons. Grössere Mengen auf einmal darzustellen, ist nicht rathsam, weil sich die Ausbeuten verschlechtern.

Der Verlauf der Reaction lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Durch Zersetzung mit Wasser, dem zur Auflösung des Zinkoxyds Schwefelsäure zugesetzt wird, erhält man den Oxyester



Der Oxyester ist eine farblose Flüssigkeit.

d	0.9885 bei 17°,
Abl.-Winkel	44° 36',
n _D	1.45579,
Mol.-Refr.	61.91,
Berechnet für 1 	60.33.

C ₁₂ H ₂₂ O ₃ .	Ber. C 67.29, H 10.28.
	Gef. » 67.63, » 10.10.

Isogeraniumsäure, (CH₃)₂CH · CH₂ · CH : CH · $\underset{\text{CH}_3}{\text{C}} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Zur Verseifung des Oxydihydroisogeraniumsäureesters wurden 40 g desselben mit 40 g Kalilauge (33-proc.) und 60 g Alkohol 3 Stdn. am Rückflusskühler gekocht. Darauf verdünnt man mit Wasser und entfernt die indifferenten Bestandtheile durch Ausäthern. Aus der alkalischen Lösung wird die Oxydihydroisogeraniumsäure durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgezogen. Destillirt man diese Säure im Vacuum, so findet dabei eine Zersetzung statt; Kohlensäure und Wasser spalten sich ab (das Manometer zeigte eine plötzliche Druckvermehrung von 40 mm an).

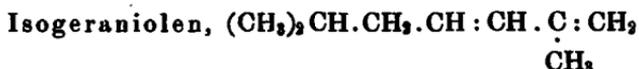
Als Destillationsproducte erhält man einen Vorlauf, bestehend aus Wasser und einem Kohlenwasserstoff Isogeraniolen und 15 g einer Säure vom Sdp. 151—154° bei 14 mm. Dieselbe erwies sich bei der Analyse als Isomere der Geraniumsäure. Die meisten ihrer Salze sind

leicht löslich, das Silbersalz ist schwer löslich. Sie bildet eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit.

d	0.959 bei 17°
Abl.-Winkel	38° 13',
n _D	1.49194,
Mol.-Refr.	50.81,
Berechnet für 2 $\left[\begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right]$	49.05.

C₁₀H₁₆O₂. Ber. C 71.43, H 9.51.
Gef. » 71.51, » 9.79.

Die Isogeraniumsäure unterscheidet sich von der gewöhnlichen Geraniumsäure in ihrem Verhalten hauptsächlich dadurch, dass sie durch Schwefelsäure nicht zu der bekannten Cyclogeraniumsäure¹⁾ vom Schmp. 106° umgelagert wird. Ausserdem zersetzt sich die Oxydihydroisogeraniumsäure bei der Destillation unter vermindertem Druck, während das entsprechende Derivat²⁾ der gewöhnlichen Geraniumsäure im Vacuum unzersetzt destillirt. Die gewöhnliche Geraniumsäure liefert beim Abbau Aceton und Lävulinsäure³⁾, die Isogeraniumsäure dagegen Isovaleriansäure, wodurch die Constitution bewiesen ist.



Der bei der Destillation von Oxydihydroisogeraniumsäure sich abspaltende Kohlenwasserstoff Isogeraniolen wurde wiederholt über Natrium im Wasserstoffstrom destillirt und siedete dann bei 140—142°. Er bildet eine wasserhelle Flüssigkeit, ähnlich riechend wie Geraniolen.

d	0.7610 bei 17°,
Abl.-Winkel	44° 40',
n _D	1.45409,
Mol.-Refr.	44.13,
Berechnet für 2 $\left[\begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right]$	43.03.

C₉H₁₆. Ber. C 87.09, H 12.91.
Gef. » 87.02, » 12.96.

Abbau der Isogeraniumsäure.

Zu einer mit Eis versetzten Lösung von 5.0 g Isogeraniumsäure in Soda lässt man unter Umrühren 6.3 g Kaliumpermanganat in 2-procentiger Lösung zutropfen. Nach einigen Stunden wird vom Braunstein abfiltrirt. Zu der mit der berechneten Menge Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit giebt man 12 g Chromsäure und unter Er-

¹⁾ Tiemann und Semmler, diese Berichte 26, 2725.

²⁾ Barbier und Bouveault, Compt. rend. 122, 393; Tiemann, diese Berichte 31, 826.

³⁾ Tiemann und Semmler, diese Berichte 28, 2130.

wärmen auf dem Wasserbade in kleinen Portionen 180 g 10-procentige Schwefelsäure. Nach beendigter Oxydation säuert man stark an und treibt die flüchtigen Säuren mittels Wasserdampfes über. Dem Destillationsrückstand entzieht Aether nur Spuren eines braunen Oeles, das sich bei der Prüfung als frei von Lävulinsäure erwies. Das Destillat, welches die flüchtigen Säuren gelöst enthielt, wurde mit einem geringen Ueberschuss Natronlauge versetzt und im Kohlensäurestrom stark eingedampft. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Sättigen mit Ammoniumsulfat wurde ausgeäthert. Das Säuregemisch, welches der Aether beim Verdunsten hinterliess, wurde im Vacuum destillirt. Bei 9 mm Druck gingen die Hauptmengen über 1. bis 30° (Essigsäure) und 2. von 67—70° (Isovaleriansäure). Im Destillationskolben verblieb kein Rückstand. Die Isovaleriansäure wurde durch das Silber Salz und das Amid charakterisirt.

$C_5H_9O_2Ag$. Ber. Ag 51.68. Gef. Ag 51.62.

Das Amid wurde nach der von Aschan¹⁾ empfohlenen Methode dargestellt. Es zeigte den angegebenen Schmp. von 128°. Ein zum Vergleich dargestelltes Amid aus Isovaleriansäure anderen Ursprungs zeigte denselben Schmelzpunkt. Durch das Mischen beider Amide wurde keine Schmelzpunktsdepression bewirkt.

Der experimentelle Theil dieser Untersuchung wurde unter Leitung des Hrn. Geh. Rath Prof. Tiemann von Dr. H. Tigges ausgeführt.

85. C. Liebermann: Ueber die malonesterartigen Derivate des Dibrom-*u*-naphtochinons. (IV. Mittheilung.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Ueber die Einwirkung malonesterähnlicher Verbindungen auf halogenirte Chinone und Indone habe ich in den beiden letzten Jahren mehrfach berichtet²⁾. Die Reaction hatte sich dabei als eine sehr ausgedehnte erwiesen und wird von mehreren meiner Schüler noch weiter verfolgt. Ich selbst habe mich seit meiner letzten Veröffentlichung über diesen Gegenstand hauptsächlich mit dem Studium der weiteren Reactionen der von mir beschriebenen Verbindungen beschäftigt. Entsprechend den zahlreichen Functionen, welche diese Verbindungen gleichzeitig in ihrem complicirten Molekül vereinigen, sind dieselben nämlich sehr reactionsfähig; zudem sind sie in mancher

¹⁾ Diese Berichte 31, 2344.

²⁾ Diese Berichte 31, 2903; 32, 260 u. 916.