

449. N. Zelinsky und M. Roschdestwensky: Ueber eine Methylcyclohexanose.

[Aus dem Laborat. für organ. und analyt. Chemie an der Universität Moskau.]
(Eingegangen am 9. Juli 1902.)

Gelegentlich einer Untersuchung, bei der es für uns wünschenswerth war, als Ausgangsmaterial bromirtes Methyl(1)-cyclohexanon(3) darzustellen, um daraus zu einem bicyclischen Ketone von der Formel $C_7H_{10}O$ zu gelangen, machten wir die Erfahrung, dass in diesem Bromketon sehr leicht Brom durch eine Hydroxylgruppe ersetzt werden kann. Eine kurze Mittheilung über die dabei entstandene Verbindung wollen wir jetzt vorlegen.

Lässt man Brom auf Methyl(1)-cyclohexanon(3) unter verschiedenen Bedingungen einwirken, so entsteht, leider nicht in ganz guten Ausbeuten, ein Bromirungsproduct, das bei $106-107^\circ$ ($B = 13$ mm) siedet, nach Umkrystallisiren aus Petroläther den Schmp. $83-85^\circ$ zeigt und folgende Zusammensetzung hat:

0.2341 g Sbst.: 0.2287 g AgBr.

$C_7H_{11}OBr$. Ber. Br 41.84. Gef. Br 41.56.

Es sei erwähnt, dass als Nebenproduct ein flüssiges, die Augen furchtbar reizendes Bromid entsteht, das etwas niedriger siedet ($102-103^\circ$ bei $B = 13$ mm) und den damit Arbeitenden sehr belästigt.

Das krystallinische Methyl(1)-bromcyclohexanon(3) ist optisch activ; $[\alpha]_D$ beträgt in Toluollösung -47.9° .

Es genügt, das betreffende Bromid in concentrirte wässrige Kalilösung einzutragen, um sofort mit Aether eine bromfreie Substanz extrahiren zu können. Dieselbe erwies sich als ein Ketonalkohol vom Sdp. $85-86^\circ$ ($B = 12$ mm).

0.2534 g Sbst.: 0.6069 g CO_2 , 0.2144 H_2O .

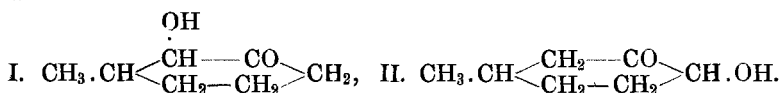
$C_7H_{12}O_2$. Ber. C 65.56, H 9.45.

Gef. » 65.31, » 9.48.

$$\left. \begin{array}{l} d_{40}^{19} = 1.0399 \\ n_{19} = 1.4657 \end{array} \right\} \begin{array}{l} MR = 34.10. \\ \text{Ber. für } C_7H_{12}O_2 = 33.93. \end{array}$$

Der erhaltene flüssige Ketonalkohol ist ebenfalls optisch activ: $[\alpha]_D = 21.6^\circ$.

Seine Constitution mag durch folgende Formeln ausgedrückt werden:



Dieser Ketonalkohol reducirt schon in der Kälte Fehling'sche Lösung, sowie Silbernitratlösung; mit Eisenchlorid giebt er eine charak-

teristische rothviolette Färbung. Seinem allgemeinen Charakter nach, steht er den einfachsten Glykosen nahe; in Anbetracht dessen, sowie auch wegen seiner Constitution schlagen wir für ihn den Namen Methylcyclohexanose oder Methylcyclohexanolon, was weniger wohlklingend wäre, vor.

Bei längerem Aufbewahren condensirt sich die Methylcyclohexanose, wie es scheint, ohne Wasserabgabe, nach dem Schema der Wurtz'schen Aldolcondensation.

Unsere cyclische Ketodiose hat eine noch einfachere Constitution, als die neuerdings von Harries¹⁾ beschriebene cyclische Ketotriose.

450. C. Liebermann und C. N. Riiber: Ueber Allophenylbutadiën.

(Eingegangen am 16. Juli 1902.)

In No. 12 dieser Berichte S. 2137 beschreibt O. Doebner ein Phenylbutadiën, welches er aus Cinnamylidenessigsäure (Schmp. 165°) mit entwässertem Baryhydroxyd erhalten hat. Dasselbe bildet farblose Blättchen vom Schmp. 25°, welche bei 120—122° bei 10 mm Druck²⁾ sieden. Vor zwei Jahren haben wir durch trockne Destillation der stereoisomeren Allocinnamylidenessigsäure (Schmp. 138°) ein Phenylbutadiën erhalten, dessen bei 142° schmelzendes Tetrabromid wir diese Berichte 33, 2401 [1900] beschrieben haben. Da die Ausbeute an unserem Phenylbutadiën auf diesem Wege, zumal wegen seiner grossen Neigung zur Polymerisation, sehr viel zu wünschen übrig lässt, stellt man dasselbe zweckmässig direct aus der gelben Cinnamylidenmalonsäure durch Ueberhitzen mit Chinolin dar, wobei, wie der Eine von uns schon früher³⁾ gezeigt hat, in erster Phase hauptsächlich Allocinnamylidenessigsäure entsteht.

Zu diesem Zweck werden 100 g gelbe Cinnamylidenmalonsäure mit 60 g Chinolin bei 180° verschmolzen, und die Schmelze mit Aether aufgenommen. Dieser wird dann nach einander mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung des Chinolins und mit Pottasche zur Fortnahme der unzersetzten Cinnamylidenessigsäuren ausgeschüttelt, entwässert und zur Gewinnung des Kohlenwasserstoffes weggekocht. Der zurückbleibende Kohlenwasserstoff, ungefähr 25 pCt. der theoretischen Menge, wird darauf mehrfach im Vacuum fractionirt. Derselbe siedet bei

¹⁾ Diese Berichte 35, 1176 [1902].

²⁾ Einige Zeilen vorher ist in derselben Abhandlung der Siedepunkt zu 120—122° aber bei 50 mm Druck angegeben. Auf Anfrage theilt uns Hr. Doebner mit, dass die letztere Angabe auf einem Druckfehler beruhe.

³⁾ Diese Berichte 28, 1441 [1895].