

593. J. Houben: Ueber das deutsche Rautenöl und die Umlagerung des Methylonylketoxims.

(Eingegangen am 20. October 1902.)

Zu einer schon vor längerer Zeit begonnenen Studie über die Umlagerung des Methylonylketoxims benöthigte grössere Mengen Methylonylketons veranlassten mich zu einer gleichzeitigen Untersuchung der Zusammensetzung des deutschen Rautenöls, dessen Hauptbestandtheil das genannte Keton ist. Dabei fand sich noch eine andere Natriumbisulfit addirende Verbindung von erheblich niedrigerem Siedepunkt. Während ich noch mit diesem Körper beschäftigt war, erschien eine Abhandlung von Thoms¹⁾, welcher denselben ebenfalls isolirt und bereits als Methylheptylketon charakterisirt hatte. Eine neuerdings in einem der letzten Hefte dieser Berichte veröffentlichte Arbeit von C. Mannich²⁾ aus dem Laboratorium des Hrn. Professor Thoms beschäftigt sich ebenfalls mit den Rautenketonen und berührt meine Untersuchung in einigen Punkten. Dies bestimmt mich zur Mittheilung meiner Beobachtungen.

Das von Heine & Co. bezogene deutsche Rautenöl zeigte einen Schmelzpunkt von 9.3^o und deutlich blaue Fluorescenz. Derartige Fluorescenzerscheinungen sind vielen ätherischen Oelen eigen und meistentheils veranlasst durch die Gegenwart stickstoffhaltiger, basischer Verbindungen, denen oft auch bei der Bildung des Aromas der betreffenden Oele eine wichtige Rolle zufällt. Der erste stickstoffhaltige, basische Bestandtheil, der in einem ätherischen Oel mit Sicherheit nachgewiesen wurde, ist das Damascenin³⁾, das fluorescirende Princip im Oel von *Nigella Damascena*, während die Wichtigkeit, die eine solche Base für das Aroma eines Oeles haben kann, zuerst bei der Auffindung des Anthranilsäuremethylesters im Neroliöl durch H. Walbaum⁴⁾ erkannt wurde. Der Nachweis von Indol im Jasminblüthenöl durch Hesse und Müller⁵⁾, von Skatol im Zibeth⁶⁾ und von Methylanthranilsäuremethylester im Mandarinenöl⁷⁾ durch Walbaum folgte rasch und liess das Vorkommen ähnlicher Körper in anderen, zumal fluorescirenden Oelen mit ziemlicher Sicherheit

¹⁾ Berichte der D. pharm. Ges. **11**, 3.

²⁾ Diese Berichte **35**, 2144 [1902].

³⁾ A. Schneider, Pharmaceutische Centralhalle **31**, 173, 191.

⁴⁾ Bericht von Schimmel & Co., April 1899, 35; Journ. für prakt. Chem. [2] **59**, 350. Vergl. dazu: E. und H. Erdmann, diese Berichte **32**, 1213 [1899]; **33**, 2061 [1900]; **34**, 2283 [1901]. — Walbaum, diese Berichte **32**, 1512 [1899]; **33**, 2994 [1900]; **34**, 2603 [1901].

⁵⁾ Diese Berichte **32**, 2612 [1899]. ⁶⁾ Diese Berichte **33**, 1903 [1900].

⁷⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **62**, 135.

voraussehen. Es wurde deshalb versucht, ob nicht auch der fluorescierende Bestandtheil des Rautenöls basischen Charakter besitze und mit Säuren sich ausschütteln lasse. Dies war in der That der Fall.

500 g Oel wurden sechs Mal mit ca. 15-procentiger Schwefelsäure ausgeschüttelt, die Säure alsdann mit Soda neutralisirt und ausgeäthert. Die mittels entwässerten Natriumsulfats getrocknete ätherische Lösung fluorescirte und hinterliess nach dem Verjagen des Aethers Spuren einer öligen Substanz, die sich in organischen Lösungsmitteln mit einer die des ursprünglichen Oels bedeutend übertreffenden Fluorescenz löste. Die geringe Menge der Substanz sowie der Mangel an Ausgangsmaterial, dessen Beschaffung zeitweilig Schwierigkeiten macht, hinderten eine genauere Untersuchung. Es soll sobald wie möglich der Versuch gemacht werden, aus grösseren Mengen Rautenöl etwas mehr der Verbindung zu isoliren, um festzustellen, ob dieselbe, wie kaum anders zu erwarten, stickstoffhaltig ist.

An Sodalösung gab das Rautenöl geringe Mengen Säure ab, deren Haupttheil bei $236-238^{\circ}$ überging. Dieser Siedepunkt, sowie auch der Geruch des Destillats liessen am ehesten auf Caprylsäure schliessen.

Achtmaliges Ausschütteln des Oels mit 5-procentiger Natronlauge lieferte 4—5 g Phenole von starkem, charakteristischem Geruch. Dieselben gingen zwischen 228° und 235° über, wobei die letzten Tropfen im Abflussrohr erstarrten. Mit Petroläther gewaschen, nahm das erstarrte Destillat schneeweisse Farbe an und zeigte sich als Aggregat feiner Nadelchen vom Schmp. 156° . Der zuletzt aufgefangene, flüssig bleibende Antheil des Destillats schied auf Zusatz von Petroläther noch eine kleine Menge derselben Substanz ab. Sie ist offenbar identisch mit dem bereits von Thoms¹⁾ aufgefundenen Körper vom Schmp. $155-156^{\circ}$.

Die Ketone des Oels wurden in bekannter Weise mit Natriumbisulfid abgeschieden, aus der so erhaltenen Krystallmasse nach deren gründlicher Reinigung durch Waschen mit Alkohol und Aether mittels Wasserdampf in Freiheit gesetzt und übergeblasen, alsdann einer gründlichen Fractionirung unterworfen. Aus 500 g Rautenöl wurden so etwa 12 g Methylheptylketon und 355 g Methylnonylketon erhalten.

Methyl-heptyl-keton.

Die Reindarstellung des Ketons erfordert eine grosse Zahl von Fractionirungen und ist deshalb zeitraubend. Die Verbindung zeigte einen Siedepunkt von $194-196^{\circ}$ unter Luftdruck, von $80-82^{\circ}$ bei 15 mm. Thoms²⁾ fand ihn zu $85-90^{\circ}$ bei 7 mm Druck. Dagegen stimmt

¹⁾ Berichte d. D. pharm. Ges. 11, 8.

²⁾ Berichte d. D. pharm. Ges. 11, 16.

meine Beobachtung ziemlich überein mit den Befunden von v. Soden und Henle ¹⁾, die das Keton in grösserer Menge aus dem algerischen Rautenöl gewannen. Diese Autoren geben den Sdp. 193 — 194° an. Thoms hat also wahrscheinlich unreines Keton in Händen gehabt.

0.1964 g Sbst.: 0.5463 g CO₂, 0.2247 g H₂O. — 0.2100 g Sbst.: 0.5835 g CO₂, 0.2407 g H₂O.

C₉H₁₈O. Ber. C 75.98, H 12.76.
Gef. » 75.97, 75.88, » 12.80, 12.82.

Das eine wasserhelle Flüssigkeit darstellende Keton riecht stärker und angenehmer als das Methylnonylketon. Es liess sich durch Abkühlung mit Eis-Kochsalz nicht zum Erstarren bringen.

Methyl-heptyl-carbinol.

Die Reduction des Ketons geschah mittels Natrium in wässrig-ätherischer Lösung. Neben dem hierbei entstehenden Carbinol wurde in geringer Menge eine höher siedende Substanz beobachtet, in der wahrscheinlich Methylheptylcarbinolpinakon vorlag. Das Carbinol, eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit sott bei 193—194°, unter 12 mm Druck bei 90—91°.

0.2522 g Sbst.: 0.6924 g CO₂, 0.3172 g H₂O.

C₉H₂₀O. Ber. C 74.92, H 13.98.
Gef. » 74.98, » 14.07.

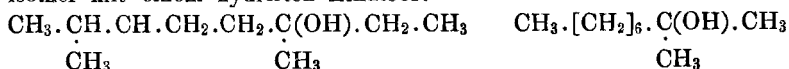
Dimethyl-heptyl-carbinol.

Dieser tertiäre Alkohol wurde durch Einwirkung einer ätherischen Methylmagnesiumjodidlösung auf Methylheptylketon gewonnen, welches aus algerischem Rautenöl abgeschieden war und die gleichen Constanten besass wie das aus deutschem Rautenöl isolirte Keton. 10 g Keton, einer eisgekühlten Lösung von 1.6 g Magnesiumband in 12 g ätherischen Jodmethyls zugetropft, lieferten das genannte Carbinol in fast quantitativer Ausbeute. Die Hauptmenge desselben ging unter 13.5 mm Druck bei 96—98° als wasserklare Flüssigkeit über und gab bei der Elementar-Analyse stimmende Zahlen:

0.1698 g Sbst.: 0.4712 g CO₂, 0.2145 g H₂O.

C₁₀H₂₂O. Ber. C 75.87, H 14.01.
Gef. » 75.79, » 14.13.

Das Carbinol erstarrte beim Abkühlen auf — 15° nicht. Es ist isomer mit einem hydrirten Linalool:



Tetrahydrolinalool.

Dimethylheptylcarbinol.

Sein Geruch ist angenehm, an den des Linalools erinnernd.

¹⁾ Pharmac. Zeitschr. 46, 277, 1026.

Methyl-nonyl-keton.

Da die Angaben über dieses Keton nicht ganz übereinstimmen, wurde auf seine Reindarstellung besondere Sorgfalt verwandt. Es zeigte folgende Constanten: spec. Gewicht bei 15°: 0.8295, bei 20°: 0.8263; Erstarrungspunkt: + 13°; Siedepunkt: 228—230°, bei 18 mm Druck 118°, bei 20 mm Druck 120°. Durch weitere Fractionirung gelang es nicht, ein Product mit anderen Constanten zu erhalten. Thoms ¹⁾ fand für das Methylnonylketon den Sdp. 223—224°, während v. Soden und Henle ²⁾ 230—231° angeben.

Sehr wahrscheinlich hat der von Thoms beobachtete niedrigere Siedepunkt seine Ursache in einer Verunreinigung des untersuchten Ketons mit Methylheptylketon. Dementsprechend fand sich bei den Elementar-Analysen der Kohlenstoffprocentgehalt etwas zu niedrig (0.2—0.4 pCt.).

Die Analysen des Products von den oben angegebenen Constanten ergaben Folgendes:

0.2605 g Sbst.: 0.7403 g CO₂, 0.3070 g H₂O. — 0.2004 g Sbst.: 0.5697 g CO₂, 0.2351 g H₂O.

C₁₁H₂₂O. Ber. C 77.57, H 13.03.

Gef. » 77.61, 77.64, » 13.18, 13.12.

Charabot-Dupont-Pillet beschreiben das Methylnonylketon noch ganz neuerdings als eine blauviolett-fluorescirende Flüssigkeit ³⁾. Das von mir dargestellte Präparat fluorescirte nicht im mindesten. Ebenso zeigte auch das von Thoms gewonnene keine Fluorescenz-Erscheinung ⁴⁾. Dieselbe rührt vorkommenden Falls vielmehr von dem eingangs erwähnten basischen Bestandtheil des Rautenöls her. Die erwähnte Angabe im Charabot-Dupont-Pillet'schen Lehrbuche ist daher zu streichen.

Versetzt man das Methylnonylketon unter Eiskühlung mit Brom, so erfolgt Substitution und lebhaftere Entwicklung von Bromwasserstoff so lange, bis ca. 3 Atome Brom eingetreten sind. Es entsteht ein schweres, gelbes Oel, das auch im Vacuum (15 mm) nicht unzersetzt destillirt.

Methyl-nonyl-carbinol.

50 g reines Methylnonylketon wurden mittels Natrium in wässrig-ätherischer Lösung reducirt. Die Reductionsproducte waren Methylnonylcarbinol und Methylnonylcarbinolpinakon. Der Siedepunkt des Carbinols lag unter 10 mm Druck bei 115°, unter 14 mm bei 120°. Es stellte eine farblose, ziemlich angenehm riechende Flüssigkeit dar und gab bei der Analyse folgende Werthe:

¹⁾ Berichte d. D. pharm. Ges. 11, 8.

²⁾ loc. cit.

³⁾ Les huiles essentielles, S. 283.

⁴⁾ Berichte d. D. pharm. Ges. 11.

0.1788 g Subst.: 0.5010 g CO₂, 0.2264 g H₂O.
 C₁₁H₂₄O. Ber. C 76.66, H 14.04.
 Gef. » 76.52, » 14.16.

Das Acetat des Alkohols sott unter 11 mm Druck bei 122°.

Methyl-nonyl-carbinolpinakon.

Das Pinakon entstand bei der Reduction des Ketons zu ca. 10 bis 15 pCt. der Gesamtausbeute. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, bleibt aber leicht überschmolzen. Sein Siedepunkt liegt unter 10 mm Druck bei 215°, also 100° höher als der des Carbinols.

0.1980 g Subst.: 0.5599 g CO₂, 0.2457 g H₂O.
 C₂₂H₄₆O₂. Ber. C 77.11, H 13.54.
 Gef. » 77.23, » 13.88.

Dimethyl-nonyl-carbinol.

Der Alkohol wurde in ähnlicher Weise wie das Dimethylheptyl-carbinol mittels der Grignard'schen Reaction gewonnen. Er entstand in annähernd quantitativer Ausbeute als farbloses, etwas schwerflüssiges Oel von unangenehm rautenartigem Geruch. Sein Siedepunkt liegt unter 12.5 mm Druck bei 117—118°.

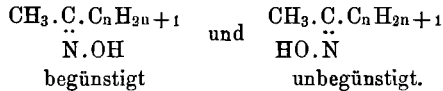
0.1999 g Subst.: 0.5650 g CO₂, 0.2552 g H₂O.
 C₁₂H₂₆O. Ber. C 77.34, H 14.07.
 Gef. » 77.19, » 14.28.

Wie am Anfang erwähnt, wurden vorliegende Verbindungen untersucht im Anschluss an die Untersuchung der Umlagerung des Methyl-nonylketoxims unter dem Einfluss concentrirter Schwefelsäure. Diese Umlagerung verläuft nicht so, wie man nach den Arbeiten von Hantzsch erwarten könnte. Der genannte Forscher hat im Verlauf seiner interessanten Untersuchungen über die Configuration der fetten Ketoxime unter anderem Methylnormalpropylketoxim der Beckmann'schen Umlagerung unterworfen¹⁾. Unter den basischen Spaltungsproducten der hierbei entstandenen Säureamide fand er viel Propylamin, wenig Methylamin. Beim Methylhexylketoxim entstand in »ganz überwiegender Menge« Hexylamin und nur in »ganz untergeordneter« Menge Methylamin. »Das bei der Umlagerung des Methylhexylketoxims entstandene Oel besteht also fast ausschliesslich aus Hexylacetamid.« Am Schlusse der Abhandlung²⁾ sagt Hantzsch Folgendes:

»Die hier untersuchten Ketoxime, welche sämmtlich Methyl einerseits und Aethyl, Propyl, Isopropyl und Hexyl andererseits enthalten, spalten sich sämmtlich ganz vorwiegend in Essigsäure einerseits und Aethyl-, Propyl-, Isopropyl- und Hexyl-Amin andererseits und nur ganz untergeordnet in Propion-, Butter-, Isobutter- und Heptyl-Säure einerseits und Methylamin andererseits.

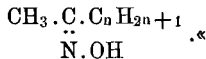
¹⁾ Diese Berichte 24, 4021 [1891]. ²⁾ Diese Berichte 24, 4023 [1891].

Bei allen Oximen von der Structurformel $\text{CH}_3.\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}(\text{N.OH}).\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ sind also die Configurationen:



D. i.: Von allen Alkoholradicalen besitzt das Methyl die stärkste abstossende Wirkung auf das Hydroxyl der Oximgruppe bei Ketoximen.«

»Vergleicht man ferner die Mengen der aus zwei verschiedenen Ketoximen, z. B. aus den äussersten Gliedern (Methyläthylketoxim und Methylhexylketoxim) gebildeten Säuren und Amine, so nehmen die Quantitäten der aus der begünstigten Configuration erzeugten Producte ($\text{CH}_3.\text{COOH}$ und $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}.\text{NH}_2$) auf Kosten der aus der unbegünstigten Configuration gebildeten Producte ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}.\text{COOH}$ und $\text{CH}_3.\text{NH}_2$) annähernd in dem Maasse zu, als das Alkoholradical wächst; mit anderen Worten: Wie zu erwarten, beeinflusst auch die Natur dieses zweiten Alkyles die Configuration; je grösser dieses Alkyl wird, je mehr sich also das in ihm enthaltene Methyl vom Oximhydroxyl entfernt, um so bsgünstiger wird die an sich bereits begünstigte Configuration:



Nach diesen Erfahrungen hätte man bei der Umlagerung des Methylnonylketoxims erwarten müssen, in noch überwiegenderer Menge als dies beim Methylhexylketoxim der Fall ist, das höhere Amin, bezw. dessen Acetylderivat, hier also Acetyl-nonylamin, zu erhalten. Thoms, welcher das Methylnonylketoxim umlagerte, bestätigt die Schlussfolgerung von Hantzsch, erwähnt als Umlagerungsproduct des genannten Oxims jedenfalls nur das Acetyl-nonylamin. Dagegen erhielt ich bei der Umlagerung ausser Acetyl-nonylamin eine bedeutende Menge Caprinsäuremethylamid. Aus 50 g des mittels concentrirter Schwefelsäure umgelagerten Methylnonylketoxims wurden z. B. (nach Verseifung des entstandenen Methylamids) 16 g reine destillirte Caprinsäure vom Schmp. 31.5° und vom Sdp. $148-151^{\circ}$ bei 11 mm Druck gewonnen. Eine Elementaranalyse der Verbindung ergab folgendes Resultat:

0.1879 g Sbst.: 0.4782 g CO_2 , 0.2014 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Ber. C 69.71, H 11.71.

Gef. » 69.50, » 11.99.

Weitere Versuche, mit denen ich zur Zeit noch beschäftigt bin, erstrecken sich auch auf andere Oxime und sollen zugleich feststellen, inwiefern eine Aenderung der Bedingungen auf die Richtung der Beckmann'schen Umlagerung solcher Methylketoxime von Einfluss ist.

Aachen, Laboratorium der Technischen Hochschule.