

626. O. Manasse und E. Samuel: Reactionen
des Campherchinons.

[III. Mittheilung; aus dem chem. Lab. der Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 28. October 1902.)

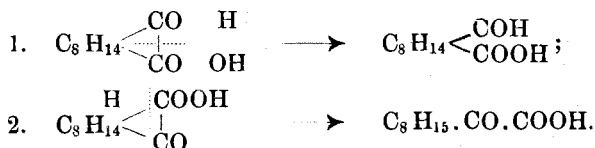
Ueber die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Campherchinon sind bis jetzt zwei vorläufige Mittheilungen erschienen¹⁾. Dieselben sind jedoch so skizzenhafter Natur, dass es nöthig ist, die Resultate in ausführlicherer Form zusammenzufassen, zumal unsere Versuche durch den Fortgang des Einen von uns unterbrochen worden sind. — Nach der ersten Mittheilung entsteht aus Campherchinon und kalter concentrirter Schwefelsäure eine Ketonsäure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_3$. Die Umwandlung geht offenbar nicht in einfacher und leicht zu deutender Weise vor sich, obwohl sie verhältnissmässig glatt verläuft. Das einzige, in geringer Menge auftretende Nebenproduct ist das in unserer zweiten Mittheilung kurz besprochene ungesättigte Oxyketon $C_{10}H_{14}O_2$, welches durch Auflösen von Campherchinon in anhydridhaltiger Schwefelsäure als Hauptproduct erhalten und seinerseits von der Ketonsäure als Nebenproduct begleitet wird.

Die beiden Verbindungen scheinen jedoch nicht in nahem genetischem Zusammenhange zu stehen.

Würde die Bildung des Oxyketons über die Ketonsäure durch Wasserabspaltung und umgekehrt diejenige der Ketonsäure aus dem Oxyketon durch Wasseraddition erfolgen, so sollte man erwarten, dass die Ketonsäure durch anhydridhaltige Schwefelsäure in das Oxyketon, dieses entsprechend durch concentrirte Schwefelsäure in die Ketonsäure sich überführen liesse. Nach beiden Richtungen hin sind die Versuche erfolglos verlaufen, ebenso wie die Bemühungen, mit anderen Mitteln die Umwandlung auszuführen.

Der Schluss ist demnach berechtigt, dass beide Verbindungen, obwohl gleichzeitig entstehend, doch zwei verschiedenen Veränderungen des Campermoleküls ihre Entstehung verdanken.

Es lag nahe, die Bildung einer Ketonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ aus Campherchinon durch Anlagerung eines Moleküls Wasser unter gleichzeitiger Sprengung des Campherringes zwischen beiden Carbonylen oder neben einem derselben zu erklären:



¹⁾ Diese Berichte 30, 3157 [1897]; 31, 3258 [1898].

Beide Annahmen dürften indessen ausgeschlossen sein, da die Verbindung weder zu Camphersäure oxydirbar ist, noch beim Kochen mit Schwefelsäure oder Bleisuperoxyd Ameisensäure bezw. Kohlensäure abspaltet.

Mit diesem Verhalten, das stark gegen das Vorhandensein der Aldehydgruppe resp. des Glyoxylrestes spricht, würde die frühere Angabe über die energische Silber- und Fuchsinchwefligsäure-Reaction der Ketonsäure¹⁾ im Widerspruch stehen. Thatsächlich beruht diese Angabe auf einem Irrthum und ist offenbar durch Verwendung eines Präparates verschuldet worden, das noch durch geringe Mengen des stark reducirenden Oxyketons verunreinigt war. In reinem Zustande tritt beim Kochen der Säure mit Wasser und Silberoxyd Spiegelbildung nur in sehr concentrirter Lösung nach längerem Erhitzen ein, und fuchsinchweflige Säure wird gleichfalls nur in sehr concentrirter Lösung ganz allmählich geröthet. — Von einer unzweifelhaften Aldehydreaction kann man demnach in diesem Falle nicht sprechen.

Als Ketonsäure lässt sich die Verbindung durch Natriumamalgam zu der entsprechenden Oxysäure reduciren. Die Carbonylgruppe ist wahrscheinlich mit einer Methylengruppe ($\text{CO} \cdot \text{CH}_2$) verbunden, denn der Methylester liefert mit Natrium und Ameisensäureester ein Product, das mit Eisenchlorid die tief dunkelrothe Färbung der Oxymethylenketone giebt²⁾. So wenig wie eine α -Ketonsäure scheint die Verbindung eine β -Ketonsäure zu sein.

Sie ist äusserst beständig gegen Alkali wie gegen Mineralsäuren³⁾ (sogar 50 procentige Schwefelsäure) und lässt sich bei gewöhnlichem Druck fast unverändert destilliren.

Es bleibt also nur die Möglichkeit einer γ - oder δ -Ketonsäure übrig.

Fasst man die bisherigen Beobachtungen zusammen, so ergibt sich das Eine mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass die Bildung der Säure unter Umlagerung erfolgt, die das Campher-molekül völlig verändert.

Es ist nicht anzunehmen, dass die erste Phase der Reaction durch Aufrichtung der Isopropylengruppe im Sinne der Bredt'schen⁴⁾ Carvenonumlagerung verläuft, denn dann müsste ein naher Zusammenhang zwischen dem Oxyketon $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ und der Ketonsäure bestehen.

Mit welcher Art von Umlagerung man es hier zu thun hat, die Frage lässt sich ohne weiteres experimentelles Material nicht mit genügender Sicherheit discutiren. Es ist daher nur eine theoretisch be-

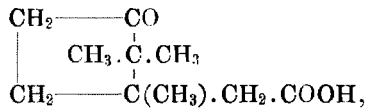
¹⁾ loc. cit., S. 3158.

²⁾ Claisen, Ann. d. Chem. 218, 314.

³⁾ loc. cit., S. 3158.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 314, 369.

rechtigte Vermuthung, wenn wir die Verbindung einstweilen als eine Trimethylketopentamethylenessigsäure,



ansehen, die aus Campherchinon, ähulich wie Benzilsäure aus Benzil, durch Verschiebung eines Carbonyls und Wasseraddition unter Ringsprengung entstanden sein kann.

Es steht zu hoffen, dass die Reduction der Verbindung näheren Aufschluss geben wird. Die bisherigen Versuche, über eine aus der Ketonsäure erhaltene Oxyssäure mit Hilfe ihres Bromderivates oder durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure zu der entsprechenden cyclischen Carbonsäure zu gelangen, haben kein brauchbares Resultat ergeben. Bei diesen Versuchen traten stets alkalilösliche Producte, die vermuthlich Lactone darstellten, auf.

Experimentelles.

Zur Darstellung der Ketonsäure sei nachgetragen, dass man das Rohproduct zur Reinigung am besten mit Permanganat behandelt. Man löst in Soda, schüttelt mit Permanganat, bis keine Entfärbung mehr erfolgt, und zerlegt das Natriumsalz der nunmehr ganz reinen Verbindung durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure.

Krystallmessung der Ketonsäure ¹⁾, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Krystallsystem: rhomb. bisphen.

a : b : c = 0.9030 : 1 : 0.4275.

Beobachtete Formen: m (110), p (111), p' ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$).

Die Krystalle bestehen fast nur aus der Combination des Prismas mit dem einen Bisphenoid. Selten und untergeordnet tritt das linke Bisphenoid auf. Die Reflexe der Flächen waren ziemlich gut.

Gemessen	Berechnet
m m (110) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{0}$) = $83^\circ 10'$	—
m p (110) : (111) = $57^\circ 28'$	—
p p' (110) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) = $42^\circ 3'$	$42^\circ 15'$

Keine deutliche Spaltbarkeit. Spitze Bisectrix \perp (100).

Methylester der Ketonsäure.

Die Säure wird in der fünffachen Menge 3-procentiger methylalkoholischer Salzsäure gelöst und 6—7 Stunden am Rückflusskühler

¹⁾ Die Krystallmessungen verdanken wir der Freundlichkeit des Hrn. Prof. Dr. Paul Groth, dem wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen. Die Beobachtungen wurden von Hrn. Cand. Zirngiebl gemacht.

gekocht. Nach Versetzen mit etwas mehr als der berechneten Menge Soda scheidet sich der Ester zuerst ölig aus, erstarrt aber nach kurzer Zeit. Man äthert aus, trocknet und destillirt ab. Der schnell krystallisirende Rückstand scheidet sich aus Methylalkohol in prachtvollen, grossen Tafeln vom Schmp. $82-83^{\circ}$ aus. Der Ester besitzt gewürzigen Geruch, ist löslich in viel heissem Wasser und kann daraus umkrystallisirt werden.

0.1559 g Sbst.: 0.3797 g CO_2 , 0.1310 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Ber. C 66.66, H 9.09.

Gef. » 66.43, » 9.33.

Krystallmessung des Methylesters.

Krystallsystem: monoklin.

a : b : c = 2.225 : 1 : 4.275. $\beta = 93^{\circ} 55'$.

Beobachtete Formen: c[001], o[111], s[207], a[100].

Die Krystalle sind tafelig nach c (001). Die Flächen der Pyramide sind meist vollkommen gerundet und gehen in einander über. Nur ein Krystall ergab gute Messungen derselben. a [100] und s [207] gaben stets schlechte Reflexe.

	Gemessen	Berechnet
ac = (100) : (001) =	$86^{\circ} 5'$	—
co = (001) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) =	$79^{\circ} 32'$	—
ao = ($\bar{1}\bar{0}\bar{0}$) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) =	$67^{\circ} 1'$	—
as = (100) : (207) =	$60^{\circ} 15'$	$60^{\circ} 22'$

Keine deutliche Spaltbarkeit. Auslöschung auf c (001) parallel.

Löst man den Ester in Eisessig, versetzt mit einigen Tropfen Phenylhydrazin und verdünnt nach einiger Zeit mit Wasser, so scheidet sich das Phenylhydrazon als bald festwerdender Niederschlag aus, der, aus Eisessig umkrystallisirt, bei $99-100^{\circ}$ schmilzt.

Der

Aethylester

wurde analog dem Methyl ester dargestellt. Er ist ein farbloses Oel von angenehm mentholähnlichem Geruch, das unter gewöhnlichem Druck bei 250° siedet.

Destillation der Ketonsäure.

Erhitzt man die wasserfreie Ketonsäure, so destillirt bei $297-302^{\circ}$ unter schwacher Zersetzung ein fast farbloses, etwas brenzlich riechendes Oel, das nach einigen Stunden vollständig erstarrt und aus fast unveränderter Ketonsäure besteht. Mehrmals aus Ligroin umkrystallisirt, schmolz die Säure bei $97-98^{\circ}$.

Analyse der wasserhaltigen Säure:

0.2018 g Sbst.: 0.4367 g CO_2 , 0.1629 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. C 59.40, H 8.91.

Gef. » 59.02, » 8.96.

Reduction der Ketonsäure zur Oxysäure $C_{10}H_{18}O_3$.

10 g Ketonsäure werden mit Soda neutralisirt, mit Wasser auf etwa 50 ccm verdünnt und in kleinen Portionen mit 200 g 4-procentigem Natriumamalgam versetzt. Zur Bindung des freiwerdenden Alkalis leitet man einen langsamen Kohlensäurestrom durch die Lösung. Die Reaction geht anfangs kräftig vor sich, später muss man auf dem Wasserbade erwärmen. Nach etwa 6 Stunden ist der Process beendet.

Mit Schwefelsäure angesäuert, scheidet sich das Reductionsproduct krystallinisch aus; das gelöst Bleibende lässt sich durch Ausäthern leicht isoliren. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ.

Aus Wasser krystallisirt die Oxysäure in langen, seideglänzenden Nadeln, die ein Molekül Krystallwasser enthalten und durch längeres Erwärmen auf 80° wasserfrei zu erhalten sind. Die wasserfreie Säure schmilzt, aus Benzol umkrystallisirt, bei $133-134^{\circ}$.

In einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure löst sich die Oxysäure beim Erwärmen mit rother Farbe, die alsbald violett wird. Die Ketonsäure zeigt eine solche Reaction nicht.

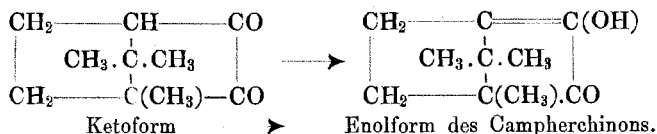
0.1664 g Sbst.: 0.3936 g CO_2 , 0.1484 H_2O .

$C_{10}H_{18}O_3$. Ber. C 64.52, H 9.68.

Gef. » 64.51, » 9.91.

Oxyketon $C_{10}H_{14}O_2$.

Das zweite und bis jetzt interessantere Reactionsproduct der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Campherchinon ist die durch [Umlagerung entstandene Verbindung $C_{10}H_{14}O_2$, von der wir seinerzeit mittheilten¹⁾], dass man sie wahrscheinlich als die Enolform des Campherchinons betrachten könne:



Zu dieser Auffassung glaubten wir uns aus verschiedenen Gründen berechtigt, obwohl es in keiner Weise gelingen wollte, durch Umlagerungsmittel Campherchinon zurückzugewinnen. Die Enolform schien in diesem Falle, einmal erzeugt, durch die negative Umgebung des hydroxyltragenden Kohlenstoffatoms ganz besonders begünstigt²⁾ und daher der Ketisirung unzugänglich zu sein. Auch der Gedanke an die Bildung des Camphersäureimids aus Isonitrosocampher³⁾, die

¹⁾ l. c., S. 3259.

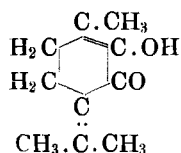
²⁾ Vergl. Claisen, diese Berichte 25, 1763 [1892] und Dieckmann, diese Berichte 30, 1470 [1897].

³⁾ Diese Berichte 26, 241 [1893].

mittels concentrirter Schwefelsäure trotz hoher Reactionstemperatur unter Erhaltung des Camphersäuregerüsts erfolgt, war nicht geeignet, weitergehende Umlagerungen von vornherein als wahrscheinlich annehmen zu lassen.

Die leichte Abspaltung von Aceton durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure legte allerdings den Vergleich mit Körpern vom Typus des Pulegons nahe, das bekanntlich ziemlich leicht zu Aceton und Methylketohexamethylen hydrolysirt wird¹⁾.

Der Eine von uns hat daher, unter Berücksichtigung dieses Analogiefalles und unter Annahme einer bereits erfolgten Aufrichtung der Isopropylengruppe, in seiner Dissertation²⁾ eine zweite Formel für das Isomere des Campherchinons kurz discutirt, nach welcher dasselbe als *A* 1.4-(8)-Terpadienol-(2)-on-(3)

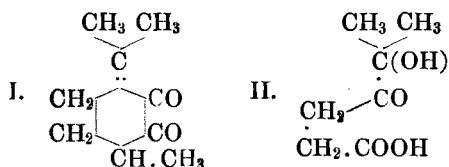


zu betrachten wäre.

Da aber die Verbindung nur 1 Molekül Bromwasserstoff anlagerte und bei Bromirungsversuchen nur 1 Mol. Gew. Brom entfärbte, so fiel die Entscheidung für die Enolform des Campherchinons aus.

Als sich dann später die Unmöglichkeit herausstellte, durch Reduction des Körpers zu Oxycampher oder Campherglykol zu gelangen, trat die Terpadienformel für uns wieder in den Vordergrund.

Inzwischen hat jedoch Bredt unabhängig von unseren Versuchen in seiner schönen Arbeit über Aufspaltung des Camphoceanringes³⁾ die Ueberzeugung ausgesprochen, dass das Isomere des Campherchinons in entsprechender Weise aus diesem durch Aufrichtung der Isopropylengruppe entstehe wie Carveon aus Campher, dass ihm demnach die Formel I



zukomme.

¹⁾ Wallach, Ann. d. Chem. 289, 338. Zelinsky, diese Berichte 30, 1532 [1897].

²⁾ E. Samuel, Zur Kenntniss des Campherchinons. Dissertation. München 1899.

³⁾ Ann. d. Chem. 314, 369.

Durch Oxydation der Verbindung mit eiskalter, verdünnter Permanganatlösung zu δ -Dimethyl- δ -Oxylävulinsäure¹⁾ (II) ist dieser Ueberzeugung thatsächlich eine starke experimentelle Stütze gegeben worden, die an Beweiskraft durch den Umstand nichts verliert, dass der Körper kein wahres Orthodiketon im Sinne der Bredt'schen Formulirung sein kann. Er ist unzweifelhaft ein Orthooxyketon, das man daher, wie schon oben erwähnt, als Δ 1.4-(8)-Terpadienol-(2)-on-(3) ansprechen müsste: als die stabile Enolform des Diketons, die durch Umlagerung desselben entstehen würde.

Wie schon bemerkt, liess sich die Verbindung nicht in die Ketoform umlagern; sie würde somit dem Dieckmann'schen *o*-Diketopentamethylen entsprechen, das gleichfalls nicht in seiner Ketoform zu erhalten war²⁾. Die Bedingungen für die Stabilität der Enolform sind in unserem Falle offenbar noch günstiger als bei dem genannten Diketon, denn die Ketoform lässt sich nicht einmal in der Gestalt von Derivaten nachweisen.

Während *o*-Diketopentamethylen ein Dioxim, Osazon und Azin liefert, giebt das Oxyketon in scharf ausgeprägter Verschiedenheit der Carbonyl- und Hydroxyl-Gruppe nur ein Monoxim und Phenylhydrazon, mit *o*-Phenylendiamin kein Azin³⁾, andererseits ein Benzoylderivat eine Nitrosoverbindung und ein Phenylurethan.

Das Oxyketon verhält sich wie eine ungesättigte Säure. Es entfärbt Permanganat augenblicklich, röthet Lakmuspapier stark, löst sich — freilich ohne Kohlensäureentwicklung — in Soda, etwas weniger leicht in Bicarbonat und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Bei der Titration wurde die Anwesenheit einer sauren Hydroxylgruppe festgestellt.

In Benzol oder Alkohol gelöst, giebt das Oxyketon mit einer Lösung von Eisenchlorid in wasserfreiem Aether eine tiefdunkelrothe Färbung, die durch Zusatz eines Tropfens Wasser verschwindet.

Es addirt 1 Mol. Bromwasserstoff oder Chlorwasserstoff und entfärbt in Chloroformlösung 1 Mol. Gew. Brom. Es reducirt Silberlösung in der Kälte fast augenblicklich unter Spiegelbildung. Aus ammoniakalischer Kupferlösung scheidet es beim Erwärmen Kupferoxydul aus.

Alle diese Eigenschaften beweisen, dass die Verbindung ein ungesättigtes Oxyketon ist.

Nach den wichtigen Resultaten von Bredt und nach unseren eigenen späteren Beobachtungen müssen wir für dasselbe die ange-

¹⁾ l. c. 389.

²⁾ Diese Berichte 27, 966 [1894]; 30, 1470 [1897].

³⁾ Campherchinon lässt sich, wie wir zum Vergleiche constatirt haben, mit *o*-Phenylendiamin leicht zu einem Azin condensiren.

gebene Terpadienformel [Δ 1.4-(8)-Terpadienol-(2)-on-(3)] als sehr wahrscheinlich anerkennen.

Definitive Entscheidung für die Richtigkeit dieser Aufstellung müsste die Reduction der Verbindung zu Terpan-(1.2)-diol bringen. Mit Versuchen nach dieser Richtung ist der Eine von uns beschäftigt.

Experimentelles.

Darstellung des Oxyketons.

40 g feingepulverten Campherchinons wurden bei etwa -3° im Rührwerk in 400 g concentrirter, 5 pCt. Anhydrid enthaltender Schwefelsäure in kleinen Portionen rasch eingetragen. Nach 20—30 Minuten ist alles Chinon aufgelöst. Man lässt das Reactionsproduct noch einige Minuten durchrühren, giesst es auf etwa 2 kg Eis unter Schütteln und lässt stehen. Zu Anfang scheidet sich eine zähe Masse aus, danu trübt sich allmählich die Flüssigkeit unter Abscheidung schwerer Flocken. Durch Reiben mit einem Glasstab kann man den Process des Festwerdens der gesammten Masse beschleunigen, der nach etwa einer Stunde beendet ist. Man saugt ab, wäscht mit Wasser aus und trocknet im Vacuum. Die Ausbeute beträgt gewöhnlich 24—25 g Oxyketon.

Ueberlässt man das auf Eis gegossene Reactionsproduct längere Zeit sich selbst, so scheidet sich das Oxyketon in perlmutterglänzenden Blättchen aus, die jedoch bereits stark mit der gleichzeitig entstehenden, aber leichter löslichen Ketonsäure verunreinigt sind und eventuell durch Waschen mit etwas kaltem Aether von derselben befreit werden können.

Das Oxyketon ist schwer löslich in kaltem Wasser, in Aether, Benzol und Ligroïn, leichter in warmem Wasser und Eisessig, leicht löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol. Aus Methylalkohol mit wenig Wasser umkrystallisirt, schmilzt es bei $112-113^{\circ}$.

Beim Erhitzen mit heissem Wasser schmilzt es erst und geht dann in Lösung. Während des Erkaltens tritt milchige Trübung und Abscheidung von Krystallblättchen ein, welche sich nach etwa zwölfstündigem Stehen in kleine, compacte, prismatische Kryställchen umgewandelt haben. Unter dem Mikroskop kann man die Letzteren deutlich auf den Blättchen entstehen sehen. Löst man die prismatischen Krystalle in Wasser, so scheidet sich wieder die blättrige Form aus, die sich von neuem umwandelt. Da beide Modificationen den gleichen Schmelzpunkt haben, liegt also ein Fall von Dimorphie vor, über den Hr. Prof. Muthmann so freundlich war, folgende Angaben zu machen:

»Die zuerst ausgeschiedenen Blättchen, welche die labilere Form darstellen, gehören dem monoklinen System an; sie sind nach der Symmetrieebene ausgebildet und lassen, da sie zu dünn sind, andere Flächen nicht erkennen. Trotzdem zeigen sie lebhaftere Polarisationfarben, besitzen also eine starke Doppelbrechung. Die Auslöschung auf der Symmetrieebene ist fast parallel der einen Axe, sodass die optischen Eigenschaften sich denen des rhombischen Systems nähern. Der Brechungscoefficient ist ziemlich gross. Beim Stehen verwandeln sie sich in die stabilere Modification, welche rhombisch krystallisirt. Beobachtet wurden nur prismatische Formen, und zwar das Prisma und Brachypinakoid; Ersteres ist vorherrschend, da die Kryställchen nach der c-Achse verlängert sind. Die Doppelbrechung ist ziemlich stark, die Auslöschung auf der Prismenfläche ist parallel der Längskante.«

Bei längerem Kochen mit Wasser erleidet das Oxyketon keine bemerkenswerthe Veränderung; ebenso bleibt es beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert.

Im Luftbade längere Zeit auf 50° erwärmt, verschmiert es unter Entwickelung eines brenzlichen und gleichzeitig essigsäureähnlichen Geruches. Beim Stehen an der Luft zerfliesst es allmählich in gleicher Weise¹⁾. Im Vacuum über Schwefelsäure dagegen hält es sich unbegrenzte Zeit unverändert.

Das Natriumsalz ist charakteristisch durch seine schwere Löslichkeit in Natronlauge.

Die neutrale Lösung des Ammoniumsalmes giebt Fällungen mit Zinksulfat, Bleiacetat und Baryumacetat; Calciumnitrat und Cadmiumsulfat werden nicht gefällt.

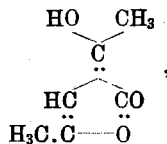
Titration: 0.0786 g Sbst. Ber. 4.73 cem $\frac{1}{10}$ -NaOH. Gef. 4.8 cem $\frac{1}{10}$ -NaOH.

Das Kupfersalz wurde erhalten durch Fällen der neutralen Lösung des Ammoniumsalmes mit Kupfersulfat. Es bildet ein grünes Pulver, das mit Ammoniak ein tiefblaues, basisches Salz giebt. An der Luft zersetzt es sich ziemlich schnell.

1.1205 g Sbst.: 0.1817 g Cu.

(C₁₀H₁₃O₂)₂Cu. Ber. Cu 16.03. Gef. Cu 16.22.

¹⁾ Es sei bei dieser Gelegenheit an das gleiche Verhalten des Knorr'schen Acetylangelicalactons (Ann. d. Chem. 303, 133) erinnert, das auch in anderer Hinsicht manche Aehnlichkeit mit dem Oxyketon zeigt. Wenn man beide Körper mit einander vergleicht, so kann man gewisse Beziehungen zwischen der Enolform des Lactons,



und der Terpadienformel des Oxyketons finden.

Das Oxim

entsteht in essigsaurer sowohl wie in alkalischer Lösung. 1.6 g Oxyketon werden in 6 ccm Eisessig gelöst, mit einer Lösung von 0.7 g Hydroxylaminechlorhydrat und 1.35 g krystallisiertem Natriumacetat vermischt und $\frac{1}{2}$ Stunde nicht über 65° erwärmt. Bei höherer Temperatur entstehen nur schmierige Producte.

Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt. Der Niederschlag kann aus Benzol und Ligroin umkrystallisirt werden und schmilzt bei 122—123°.

0.1944 g Sbst.: 14.1 ccm N (18°, 723 mm).

$C_{10}H_{15}O_2N$. Ber. N 7.73. Gef. N 7.96.

Das Phenylhydrazon

scheidet sich bei mehrstündigem Stehen einer Lösung von 1.6 g Oxyketon in 6 ccm Eisessig mit 1 g Phenylhydrazin in Gestalt bräunlich gefärbter Krystalle aus. Aus Sprit nochmals umkrystallisirt, sind dieselben rein weiss und schmelzen bei 169—170°. Mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure giebt das Hydrazon eine dunkelblaue Färbung.

0.1649 g Sbst.: 16.4 ccm N (16°, 720 mm).

$C_{10}H_{20}ON_2$. Ber. N 10.93. Gef. N 10.97.

Das Benzoylderivat

erhält man leicht nach der von Einhorn und Holland angegebenen Methode.

1.6 g Oxyketon werden in 15 ccm Pyridin gelöst und unter Eiskühlung allmählich mit 1.4 g Benzoylchlorid versetzt. Nach einigen Stunden giesst man die Lösung in kalte, sehr verdünnte Schwefelsäure und äthert das anfangs ölig ausfallende, aber bald festwerdende Product aus. Der ätherische Auszug wird zur völligen Entfernung des Pyridins nochmals mit Schwefelsäure und zur Befreiung von Benzoesäure mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Nach dem Verdunsten hinterbleibt ein bald fest werdendes Oel, das sich aus Petroläther in prächtigen grossen Krystallen vom Schmp. 79° ausscheidet.

Eine Färbung mit Eisenchlorid giebt das Benzoylderivat nicht.

0.1676 g Sbst.: 0.4626 g CO_2 , 0.1043 g H_2O .

$C_{17}H_{18}O_3$. Ber. C 75.55, H 6.66.

Gef. » 75.27, » 6.91.

Krystallmessung.

Krystallsystem: monoklin.

$a : b : c = 1.325 : 1 : 0.965$. $\beta = 146^\circ 38'$.

Beobachtete Formen: $m \{110\}$, $o \{111\}$, $c \{001\}$, $s \{011\}$.

Die octaëderähnlichen Krystalle sind oft stark verzerrt, tafelig nach $o \{111\}$ und bilden Zwillinge, die nach $\{111\}$ symmetrisch sind.

Die Reflexe sind schlecht und die Messungen wenig übereinstimmend.

	Berechnet
cs = (001) : (011) = *30° 30'	—
cm = (001) : (110) = *47° 33'	—
ms = (110) : (011) = *28° 16'	—
mm = (110) : (110) = 71° 10'	71° 50'

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Phenylurethan.

3.3 g vollkommen trocknes Oxyketon werden in einem Brühlschen Vacuumröhrchen mit 2.5 g Phenylisocyanat versetzt. Man evacuirt und erwärmt ein wenig, sodass sich das Oxyketon löst. Nach einigen Tagen ist die anfangs schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit zu einer festen Krystallmasse erstarrt, die aus rosettenartig vereinigten Nadeln besteht.

0.2005 g Sbst.: 9.6 ccm N (13°, 712 mm).

$C_{17}H_{19}O_3N$. Ber. N 4.91. Gef. N 5.29.

Beim Erwärmen zersetzt sich das Urethan und giebt daher keinen scharfen Schmelzpunkt. Durch Kochen der alkoholischen Lösung zerfällt es glatt in seine Componenten.

Eine Färbung mit Eisenchlorid liefert das Urethan nicht.

Reactionsproduct mit *o*-Phenylendiamin.

Zu einer Lösung von 2 g Oxyketon in 15 ccm Eisessig giebt man 1.3 g *o*-Phenylendiamin, in 15 ccm gelöst, und erwärmt etwa 1 Stunde auf 60°. Aus der mit Soda alkalisch gemachten Lösung scheidet sich eine dunkelbraune Masse ab, die beim Stehen in Eis allmählich fest wird. Zur Reinigung bedarf das Product mehrmaligen Umkrystallisirens aus Methylalkohol und etwas Wasser oder aus hochsiedendem Ligroïn. Es krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in farblosen Nadeln, die bei 122—123° schmelzen.

0.1405 g Sbst.: 0.3342 g CO₂, 0.1027 g H₂O. — 0.1548 g Sbst.: 0.4246 g CO₂, 0.1131 g H₂O. — 0.1213 g Sbst.: 12.2 ccm N (10°, 724 mm). — 0.1826 g Sbst.: 18.6 ccm N (15°, 721 mm).

$C_{10}H_{20}N_2O$. Ber. C 75.00, H 7.81, N 10.93.

Gef. » 74.57, 74.86, » 8.12, 8.11, » 11.47, 11.24.

Es ist demnach bei der Bildung dieses Derivates nur 1 Mol. Wasser ausgetreten. Und zwar scheint die Reaction zwischen der Hydroxylgruppe des Oxyketons und einer Amidogruppe des *o*-Phenylendiamins stattgefunden zu haben, denn der Körper giebt die Liebermann'sche Nitrosaminreaction. Löst man ihn in einem Tropfen Salzsäure und setzt etwas Nitrit hinzu, so scheidet sich das Nitrosamin als anfangs öliges, aber bald festwerdender Niederschlag vom Schmp. 114° ab. In Phenol gelöst, giebt derselbe auf Zusatz

eines Tropfens concentrirter Schwefelsäure eine tief blaugrüne Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser himbeerroth, mit etwas Natronlauge wieder grünblau wird.

Nitrosoverbindung.

Uebergiesst man das Oxyketon mit etwas Amylnitrit, so verwandelt sich Ersteres unter Selbsterwärmung und Dunkelgrünfärbung in eine weisse, pulvrige Nitrosoverbindung.

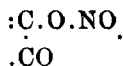
In reinerem Zustande erhält man das Product, wenn man 2.3 g Oxyketon in Alkohol löst und 1.6 g Amylnitrit hinzufügt. Die Lösung färbt sich allmählich grünlich, dann dunkelgelb und scheidet die Nitrosoverbindung krystallinisch ab. Mit Alkohol und Aether gewaschen, stellt dieselbe ein weisses Pulver dar, das bei 142 - 143° unter Zersetzung schmilzt.

0.1862 g Sbst.: 0.4207 g CO₂, 0.1159 g H₂O. — 0.1746 g Sbst.: 11 ccm N (16.4°, 740.6 mm).

C₁₀H₁₃O₃N. Ber. C 61.54, H 6.66, N 7.18.

Gef. » 61.60, » 6.87, » 7.27.

Die Verbindung riecht schon beim Kochen mit Benzol deutlich nach salpetriger Säure und ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein Nitrosoäthnr von der Configuration



Bromwasserstoff-Additionsproducte.

2 g Oxyketon werden mit 12 g Eisessig-Bromwasserstoff übergossen. Das Oxyketon geht in Lösung, und nach kurzer Zeit scheidet sich momentan die ganze Menge des Additionsproductes krystallinisch aus.

Der Niederschlag wird abgesaugt und mit wasserfreiem Aether ausgewaschen. Aus reinem Eisessig vorsichtig umkrystallisirt, bildet der Körper grosse Tafeln, die unter Zersetzung bei 163° schmelzen. 0.2420 g Sbst.: 0.1821 g AgBr.

C₁₀H₁₅O₃Br. Ber. Br 32.38. Gef. Br 32.07.

Die Verbindung ist ausserordentlich zersetzlich. Es genügt einiges Erwärmen in Lösungsmitteln, wie Alkohol und Eisessig, um sie in ihre Componenten zu spalten. Mit Wasser zersetzt sie sich augenblicklich: das krystallinische Pulver verwandelt sich in ein Oel, das beim Anreiben fest wird und aus Oxyketon besteht. Im Exsiccator über Aetzkali bleibt das Additionsproduct dagegen wochenlang unverändert.

Das Salzsäure-Additionsproduct

entsteht durch einfaches Uebergiessen des Oxyketons mit Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) fast augenblicklich. Es schmilzt unter Zersetzung

bei 130—133°. In seiner Zersetzlichkeit gleicht es völlig der Bromwasserstoffverbindung.

Hydrolytische Säure $C_7H_{12}O_3$.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Oxyketon glatt unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser in Aceton und eine Säure $C_7H_{12}O_3$ gespalten¹⁾:



In unserer vorläufigen Mittheilung bezeichneten wir es als wahrscheinlich, dass die Verbindung eine α -Methyl- β -oxypentamethylen-carbonsäure sei. Inzwischen ist durch den Uebergang zur anderen Formel des Oxyketons einerseits der theoretische Ausgangspunkt verschoben, andererseits von Dieckmann diese Säure durch Reduction des α -Methyl- β -ketopentamethylen-carbonsäureesters dargestellt worden²⁾. Obwohl man an stereochemische Isomerie denken könnte, sind die beiden Säuren doch so verschieden, dass eine Identität ausgeschlossen erscheint.

Unter Zugrundelegung der Terpadienformel des Oxyketons sollte man eine γ -Methyl- β -oxypentamethylen-carbonsäure erwarten, die in ähnlicher Weise durch Oeffnung des Sechsrings und Schliessung zu einem Fünfringe entstehen könnte. Aber auch diese Säure ist von Dieckmann³⁾ dargestellt worden und ist von der hydrolytischen Säure verschieden⁴⁾.

Die Oxydation der hydrolytischen Säure ergab bisher stets Bernsteinsäure und ist allein für die Constitutionsfrage kaum verwendbar, da nichts weiter dadurch als das Vorhandensein der Gruppierung $C.CH_2.CH_2.C$ sichergestellt wird.

Es ist bemerkenswerth, dass Dieckmann auch durch Oxydation seiner α -Methyl- β -oxypentamethylen-carbonsäure als Hauptproduct Bernsteinsäure erhalten hat⁵⁾.

Durch Oxydation des Methylesters der hydrolytischen Säure mit Beckmann'scher Mischung ist es noch nicht gelungen, den betreffenden Ketonsäureester zu gewinnen, wie es Dieckmann bei beiden Oxy-carbonsäuren gethan hat⁶⁾.

Dennoch ist die Verbindung höchst wahrscheinlich eine Oxy-säure. Sie giebt weder ein Phenylhydrazon noch ein Semicarbazon. Mit essigsaurem Semicarbazid liefert sie zwar eine Fällung, indessen

¹⁾ Diese Berichte 31, 3259 [1898]. ²⁾ Ann. d. Chem. 317, 42, 70.

³⁾ Diese Berichte 31, 2107 [1898].

⁴⁾ Aus diesem Grunde verzichten wir auf eine genaue Formulirung und Erläuterung der letzteren Auffassung.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 317, 75. ⁶⁾ l. c. S. 71. ⁶⁾ l. c. S. 70, 75.

hat sich dieselbe als Semicarbazidsalz, nicht als Semicarbazon erwiesen. Das Salz ist in Alkohol schwer, in warmem Wasser leicht löslich und spaltet sich auf Zusatz von verdünnter Natronlauge spielend leicht zu Semicarbazid und hydrolytischer Säure zurück.

Durch Kochen mit Barythydrat wird die Säure nicht verändert, kann also auch kaum eine Lactonsäure sein.

Nach diesen bisherigen Versuchen lässt sich ein sicherer Schluss auf die Constitution der Verbindung nicht ziehen. Die Discussion über eine neue Formel muss daher aufgeschoben werden, bis die weitere Untersuchung genügende Anhaltspunkte gegeben hat.

Darstellung der Säure $C_7H_{12}O_3$.

10 g Oxyketon wurden mit 250 g 25-procentiger Schwefelsäure 3—4 Stunden am Rückflusskühler gekocht, bis die Lösung permanganatbeständig geworden ist. Die nach Aceton und etwas pfeffermünzartig riechende Flüssigkeit wird alkalisch gemacht und ausgeäthert, um Aceton und ganz geringe Mengen eines pfeffermünzähnlich riechenden Oeles zu entfernen; dann wird mit Schwefelsäure wieder angesäuert, mit Ammoniumsulfat gesättigt und dreimal ausgeäthert. Es hinterbleibt ein schwach gelbliches Oel, das beim Erkalten höchst charakteristisch zu einer rosettenförmig krystallisirenden Masse erstarrt. Die letzten Spuren der Säure lassen sich wegen ihrer ausserordentlichen Löslichkeit kaum isoliren. Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ: man erhält aus 10 g Oxyketon etwa 8 g Säure, statt der theoretisch verlangten 8.4 g.

Zum bestimmten Nachweis des Acetons wurde unter Einhaltung der für einen so flüchtigen Körper nöthigen Vorsichtsmassregeln das Reactionsproduct mit Wasserdampf behandelt. Das Destillat wurde in einem Tropftrichter von der geringen Menge des erwähnten Oeles getrennt, mit Thierkohle geschüttelt, filtrirt und das Aceton mit einem Linnemann'schen Kühler abdestillirt. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation concentrirt, ging schliesslich das Aceton so gut wie rein zwischen 55—58° über.

Bei einer Probe hydrolysirten Oxyketons ergab die Bestimmung des Acetons als Jodoform etwa 60 pCt. der theoretischen Menge: in Anbetracht der Flüchtigkeit des Acetons und der keineswegs genauen Jodoformmethode ein Zeichen für den quantitativen Verlauf der Reaction.

Die hydrolytische Säure ist äusserst leicht in Wasser, Aether, Benzol, Eisessig und Chloroform löslich, schwer löslich in Ligroïn. Man erhält sie aus reinem Aether durch Zusatz von Ligroïn bis zur beginnenden Trübung als farblose, zu Rosetten vereinigte Nadeln vom Schmp. 51—52°. In reinem Zustande ist die Säure ganz geruchlos.

Dem Rohproduct haftet stets ein schwacher Fettsäuregeruch an, der auch bei längerem Stehen der reinen Säure auftritt.

Mit Wasserdampf ist die Säure nicht flüchtig.

Erhitzt man sie vorsichtig in einem Fractionirkölbchen, so destillirt zwischen 255° und 260° ein farbloses, dickes Oel, das beim Erkalten sofort erstarrt. Dasselbe besteht zum grössten Theil aus unveränderter Säure, die durch geringe Mengen eines ungesättigten, also durch Wasserabspaltung entstandenen, Körpers verunreinigt ist¹⁾.

Einwirkung von Barythydrat.

3 g Säure wurden mit der doppelten Menge 12-procentiger Barythydratlösung 1 Stunde gekocht, die Lösung durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit und filtrirt. Auf Zusatz von Silbernitrat fiel das in kleinen Nadeln krystallisirende Silbersalz der hydrolytischen Säure aus.

0.4374 g Sbst.: 0.1890 g Ag.

$C_7H_{11}O_3Ag$. Ber. Ag 43.03. Gef. Ag 43.21.

Oxydation der hydrolytischen Säure.

Die Oxydation wurde sowohl mit Salpetersäure, wie mit Permanganat ausgeführt.

1.5 g wurden in 40 ccm heisser Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.2 allmählich eingetragen. Nach Beendigung der Reaction dampfte man die Lösung auf kochendem Wasserbade ein und erhielt in annähernd quantitativer Ausbeute Bernsteinsäure, die, aus Wasser umkrystallisirt, bei 180—181° schmolz.

Das gleiche Resultat, wenn auch mit viel schlechterer Ausbeute, lieferte die Oxydation mit Permanganat, dessen angewandte Menge auf die Bildung von Glutarsäure berechnet war. Aus 5 g hydrolytischer Säure wurden nur 1.5 g Bernsteinsäure erhalten.

¹⁾ Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure dagegen entsteht eine Verbindung $C_7H_{12}O_2$, die durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wieder in die hydrolytische Säure zurückverwandelt wird. Ueber diese Verbindung hoffe ich, bald näher berichten zu können. M.