

Pikrat. Fällt selbst aus sehr verdünnten Lösungen auf Zusatz wässriger Pikrinsäurelösung in Gestalt hübscher, violettbrauner Nadelchen aus, welche zur Analyse bei 100° getrocknet wurden.

$C_{16}H_{17}N_5O_8$ . Ber. C 47.17, H 4.18, N 17.19.

Gef. » 47.00, » 4.13, » 17.19.

Chlorid, Bichromat, Mercurichloridsalz, Oxalat konnten durch Aussalzen der oxydirten Lösung erhalten werden und sind in Wasser äusserst löslich.

Die Base fällt aus der Lösung des Nitrats durch Ammoniak als nicht erstarrendes, schwarzrothes Oel aus.

Genf, Juli 1906. Universitätslaboratorium.

546. E. Knoevenagel und Rudolf Schwartz:  
Synthese eines Ketons von der Zusammensetzung des Xylitons,  
 $C_{12}H_{18}O$ .

(Eingegangen am 18. Juni 1906).

Bei der Condensation mehrerer Moleküle Aceton unter sich werden sowohl durch Alkalien als auch durch Salzsäure höhermolekulare Ketone von verschiedener Zusammensetzung erhalten, von denen bis jetzt das Mesityloxyd,  $C_6H_{10}O$ , und die als Phorone bezeichneten Ketone  $C_9H_{14}O$  näher untersucht wurden. Von fast allen Forschern, die über die Aceton-Condensation Untersuchungen anstellten, werden aber auch über 230° siedende Oele beschrieben, die sie als Xylitöle oder Xylitharze bezeichneten.

Ein einheitliches Keton von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{18}O$  erhielt zuerst Pinner<sup>1)</sup> aus solchen »Rückständen von der Phorondarstellung« der Kahlbaum'schen Fabrik, das mithin durch Einwirkung von Salzsäure auf Aceton entstanden war. Dieses Keton siedet nach Pinner's Angaben bei 251—252°. Ein ähnliches als Xylitöl beschriebenes Keton  $C_{12}H_{18}O$  ist auch bei der alkalischen Condensation des Acetons im unreinen Zustande schon früher von Löwig<sup>2)</sup>, von Weidmann und Schweizer<sup>3)</sup> beobachtet worden. Pinner nannte es Xyliton. Ein Keton gleicher Zusammensetzung  $C_{12}H_{18}O$  haben Kerp und Müller<sup>4)</sup> bei der Condensation des Acetons mittels Natriumäthylat neben Mesityloxyd und Isoacetophoron erhalten. Diese Forscher hielten beide Körper für identisch, wobei freilich zu bedenken bleibt, dass zu einer sicheren Entscheidung hierüber die Eigenschaf-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 586 [1882].    <sup>2)</sup> Pogg. Ann. 42, 404 [1838].

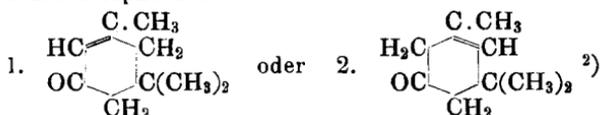
<sup>3)</sup> Pogg. Ann. 49, 301; 50, 275 [1840].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 299, 203 [1898].

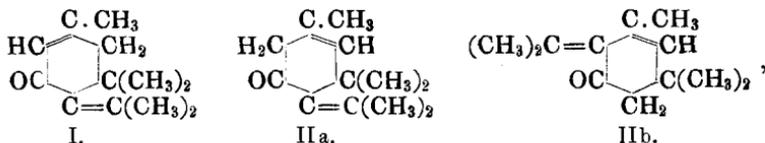
ten von Pinner's Xyliton unzureichend bekannt waren: Von diesem war nur der Siedepunkt, der Geruch nach Geraniumöl und die Eigenschaft, mit schwefliger Säure sehr langsam zu reagiren, angegeben.

Nach der in der nächsten Abhandlung niedergelegten Untersuchung sind die beiden, durch verschiedenartige Condensation erhaltenen Ketone indessen, wie hier vorab gleich bemerkt sei, nicht identisch.

Kerp und Müller nehmen an, dass ihr Xyliton<sup>1)</sup> durch Condensation des Isoacetophoron



mit einem Mol. Aceton entstanden ist und ziehen dafür die folgenden Constitutionsformeln in Betracht:



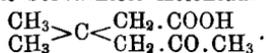
von denen sie die Formeln IIa und IIb vorzuziehen scheinen, weil bei der Oxydation des Ketons grössere Mengen *as*-Dimethylbernsteinsäure erhalten werden<sup>3)</sup>.

Nach unserm Dafürhalten kommt für Kerp und Müller's Keton aber auch noch die Möglichkeit der Entstehung desselben durch Condensation zweier Mol. Mesityloxyd nach folgendem Schema in Betracht<sup>4)</sup>:

<sup>1)</sup> E. Knoevenagel und L. Blach unterscheiden es in der folgenden Abhandlung als  $\alpha$ -Isoxyliton von Pinner's Xyliton.

<sup>2)</sup> Formel 1 wird von Knoevenagel und C. Fischer (Ann. d. Chem. 297, 186 [1897]) und auch von Bredt und Rübel (Ann. d. Chem. 299, 186 [1897]) angenommen, während Kerp und Fr. Müller die Formel 2 zu bevorzugen scheinen (Ann. d. Chem. 299, 201 [1897]).

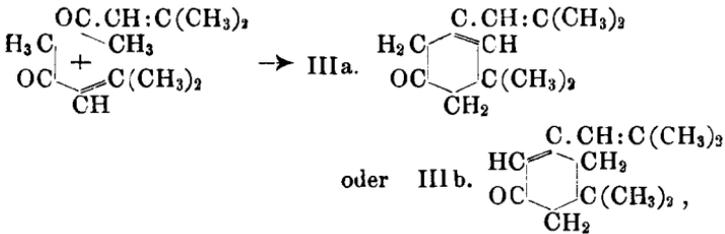
<sup>3)</sup> Nach dem Oxydationsergebniss zu urtheilen, kann Formel I ebenso gut als IIa oder IIb angenommen werden, da ja auch bei dem Isoacetophoron, aus dem das Xyliton sich möglicherweise durch Condensation mit Aceton aufbaut, die Oxydation zur *as*-Dimethylbernsteinsäure führt und zwar über die dort als Hauptproduct beobachtete Ketonsäure



(Vergl. R. Rübel, die Condensation des Acetons mit Alkalien. Diss. Bonn 1896, S. 46, und Bredt und Rübel, Ann. d. Chem. 299, 160).

Knoevenagel.

<sup>4)</sup> Versuche zur Condensation zweier Moleküle Mesityloxyd durch Alkalien zur Aufklärung dieser Frage wären zweckmässig.

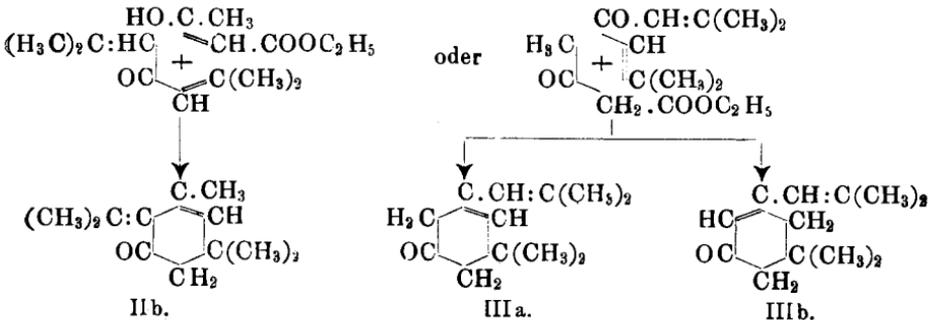


was einer Condensation des Isoacetophorons mit Aceton gleichkommt, wobei das Aceton mit dem in Nachbarschaft der Kohlenstoffdoppelbindung befindlichen Methyl unter Wasseraustritt reagirte.

Die leicht stattfindende Condensation des Xylitons mit Benzaldehyd<sup>1)</sup> steht mit sämmtlichen Formeln in Einklang; selbst ein Körper der Formel I sollte mit dem in Nachbarschaft der Kohlenstoffdoppelbindung befindlichen Methyl mit Benzaldehyd in Reaction treten können. Die Condensation sollte nach allen Analogien der Reihe nach mit ansteigender Leichtigkeit stattfinden bei den Körpern I, IIb, IIIb, IIa, IIIa.

Wie nun früher die Constitution des Isoacetophorons von E. Knoevenagel und C. Fischer<sup>2)</sup> durch die Synthese desselben aus Mesityloxyd und Acetessigester beleuchtet wurde, und wie dadurch die Constitutionsbestimmung durch Oxydationsmethoden (vergl. l. c. Bredt und Müller, sowie Kerp und Rübel) gestützt werden konnte, so schien auch durch die hier zu behandelnde Synthese eines Xylitons aus Acetophoron (Schmp. 28°) und Acetessigester eine Beleuchtung der Constitution der aus Aceton erhaltenen Xylitone möglich.

Wie beim Mesityloxyd, so findet auch beim Acetophoron in Gegenwart von Natriumalkoholat mit Acetessigester Condensation statt, wobei sich nach folgendem Schema drei Möglichkeiten für die Constitution des nach Ausstossung der Carboxäthylgruppe entstehenden Xylitons ergeben:



<sup>1)</sup> Kerp und Müller, Ann. d. Chem. 299, 230 [1897].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 297, 185 [1897].

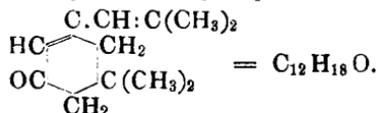
Wie man sieht, gehören die Formeln IIb, IIIa und IIIb zu denjenigen, welche auch für das durch alkalische Condensation aus Aceton erhaltene Xyliton ( $\alpha$ -Isoxyliton) als wahrscheinlich aufgestellt wurden.

Von den drei möglichen Formeln für das synthetische Xyliton halten wir die unter IIIb (allenfalls auch IIIa) gegebene für die wahrscheinlichste und bezeichnen es daher als Isobutenyl-1-dimethyl-3,3-cyclohexanon-5. Wir bemerken aber ausdrücklich, dass durch die bisherige Untersuchung auch die Formel IIb nicht ausgeschlossen ist.

Die bisher von Pinner, sowie von Kerp und Müller ermittelten Daten über Xyliton genügten noch nicht, um einen Vergleich mit den Eigenschaften des synthetisch gewonnenen Xylitons zu erlauben. Es mussten daher auch die Eigenschaften der von Pinner, sowie von Kerp und Müller beschriebenen Körper  $C_{12}H_{18}O$  erst noch genauer studirt werden, was von Knoevenagel in Gemeinschaft mit Leo Blach und mit Hans Beer geschehen ist. Dieser Vergleich, dem die folgenden beiden Abhandlungen gewidmet sind, hat mit Sicherheit ergeben, dass Kerp und Müller's Xyliton von Pinner's Xyliton verschieden ist, und dass auch das synthetisch gewonnene Xyliton wiederum von diesen beiden verschieden ist. Ausserdem wurde von Knoevenagel und Blach aus den durch Natriumäthylat entstandenen Aceton-Condensationsproducten noch ein viertes Keton von der Zusammensetzung der Xylitone entdeckt, sodass die Mannigfaltigkeit hier ausserordentlich gross ist, wie überall in der hydroaromatischen Reihe, der wahrscheinlich die meisten Xylitone, wenigstens die durch alkalische Condensation erhaltenen, angehören.

An dieser Stelle sollen zunächst Gewinnungsweise, Eigenschaften und Derivate des synthetisch gewonnenen Xylitons, des Isobutenyl-1-dimethyl-3,3-cyclohexenon-5, besprochen werden.

Isobutenyl-dimethyl-cyclohexenon,



Zur Darstellung des Ketons werden 95 g Acetessigester (1 Mol.) in eine frisch bereitete Lösung von 17 g Natrium (1 Atom) in 170 g absolutem Alkohol eingetragen und alsdann 100 g Phoron (Schmp. 28°) (1 Mol.) hinzugefügt. Die Mischung wurde bei Zimmertemperatur 5–6 Tage verkorkt stehen gelassen. Schon nach 2 Tagen bildete sich ein Bodensatz, der sich stetig vermehrte. Nach Ablauf der angegebenen Zeit wurde das Reaktionsgemisch noch etwa 3 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die Masse, die dadurch vollständig erstarrte, wurde darauf mit 1 L 10-procentiger Schwefelsäure versetzt, wobei starke Kohlensäure-Entwicklung bemerkbar war,

und 5—6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt<sup>1)</sup>. Destillirt man den Alkohol auf dem Wasserbade ab, so hinterbleibt ein gelbbraunes Oel, das nach mehrmaligem Waschen mit kleinen Mengen Wasser mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und im Vacuum fractionirt wurde.

Bei 12 mm Druck erhält man von 90—128° übergehende Producte, die grösstentheils aus Phoron bestehen. Bei 128—140° folgt als Hauptproduct das hellgelbe zu erwartende Keton, während bei 140—170° noch ein dunkelgelbes Oel übergeht, das bisher nicht näher untersucht wurde, und das vermuthlich ein nächst höheres Condensationsproduct der Reihe Mesityloxyd, Phoron, Xyliton von der Zusammensetzung  $C_{15}H_{22}O$  enthält. Als Kolbenrückstand bleibt eine zähe, harzige Masse.

Das Product von 128—140° geht bei nochmaliger Fractionirung zwischen 132° und 134° unter 12 mm Druck in einer Menge von 50 bis 60 pCt. der theoretischen Ausbeute über.

Das Isobutenyldimethylcyclohexanon ist mit Wasserdampf nur schwer flüchtig und siedet bei 759 mm Druck fast unzersetzt bei 246°.

$C_{12}H_{18}O$ . Ber. C 80.89, H 10.11.

Gef. » 80.52, 80.40, » 10.40, 10.06.

Das spec. Gewicht, den Brechungsexponenten für Natriumlicht und die Molekularrefraction des von verschiedenen Darstellungen her stammenden Ketons enthält die folgende Tabelle:

	I.	II.	III.
Specifisches Gewicht . . . . .	0.9365 $\left(\begin{smallmatrix} 19^0 \\ 40 \end{smallmatrix}\right)$	0.9387 $\left(\begin{smallmatrix} 18^0 \\ 40 \end{smallmatrix}\right)$	0.9387 $\left(\begin{smallmatrix} 16^0 \\ 40 \end{smallmatrix}\right)$
Brechungsexponent für Natriumlicht .	1.5161 (19°)	1.5185 (18°)	1.5208 (16°)
Molekular- refraction	gefunden . . . . .	57.40	57.45
	berechnet für $C_{12}H_{18}O$ $\left \frac{2}{2}\right.$ . .		54.63
	» » $C_{12}H_{17}(OH)$ $\left \frac{3}{3}\right.$ .		55.57

<sup>1)</sup> Nach den neuesten Erfahrungen von Merling (diese Berichte 38, 979 [1905]) bei der von Knoevenagel und Fischer durchgeführten Synthese des Isophorons aus Mesityloxyd und Acetessigester wird der zunächst entstehende Isophoroncarbonsäureester, dessen intermediäre Bildung wohl unter allen Umständen angenommen muss werden, schon durch die bei der Reaction gebildete Natronlauge in Isophoron und äthylkohlensaures Natrium gespalten, sodass die nachfolgende, von Knoevenagel und Fischer vorgenommene Verseifung mit Schwefelsäure überflüssig erscheint. Auch hier könnte danach das Verseifen mit Schwefelsäure wahrscheinlich fortfallen, da die oben erwähnte starke Kohlensäureentwicklung beim Zusetzen der Säure erweist, dass zum mindesten schon weitgehende Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure stattgefunden hat. Ob dieselbe vollständig ist, müsste freilich noch festgestellt werden.

Knoevenagel.

Nach den früheren Erfahrungen bei den Cyclohexenonen<sup>1)</sup> sollten die für die Molekularrefraction gefundenen Werthe auf die Alkoholformel stimmen; da aber in dem vorliegenden Falle zwei benachbarte Kohlenstoffdoppelbindungen vorhanden sind, so dürfte die anormale Erhöhung der Molekularrefraction sich den in ähnlichen Fällen beobachteten Ausnahmen einreihen.

Verhalten des Isobutenyl-dimethyl-cyclohexenons gegen Brom. Der oben gegebenen Formel des Ketons entsprechend, addirt es 4 Atome Brom, wenn es in Chloroformlösung mit Brom in Chloroform (in 1 ccm der Lösung 0.2 g Brom enthaltend) unter Kühlung mit Kältemischung versetzt wird. Die Entfärbung der zugetropften Bromlösung tritt stets sofort ein, gegen Schluss der Reaction unter schwacher Bromwasserstoff-Entwicklung.

0.5 g Keton erfordern für 4 Atome Brom, 4.47 ccm der Bromlösung entsprechend, 0.894 g Brom. Bei drei Versuchen, mit Keton von zwei verschiedenen Darstellungen herrührend, ergab sich folgendes Resultat:

Ber. Br 0.894. Gef. Br 0.876, 0.868, 0.880.

Das Tetrabromid des Ketons konnte indessen nicht isolirt werden, da beim Verdunsten des Chloroforms, selbst bei niederer Temperatur im Vacuum, ein Oel erhalten wurde, das sich unter fortwährender Bromwasserstoff-Entwicklung zersetzte und nicht fest wurde.

Das Phenylhydrazon des Isobutenyl-dimethyl-cyclohexenons entsteht, wenn 5 g des Ketons in 30 g Alkohol mit 4 g Phenylhydrazin und 2 g Eisessig versetzt und 2—3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen werden.

Das Phenylhydrazon scheidet sich in derben, gut ausgebildeten Krystallen ab. Sie schmelzen bei 80—81°, verharzen sehr schnell an der Luft, sind aber unter Alkohol, in welchem sie sich in der Kälte nur wenig lösen, recht beständig. In Wasser sind sie unlöslich, in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

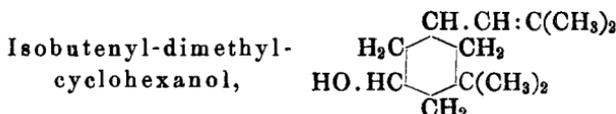
Das Oxim des Isobutenyl-dimethyl-cyclohexenons bildet sich am besten, wenn 10 g Keton, gelöst in der 10-fachen Menge Alkohol, mit 10 g salzsaurem Hydroxylamin versetzt und 16 g Kalihydrat, gelöst in ebenso viel Wasser, langsam unter sorgfältiger Kühlung hinzugefügt werden. Nach 12-stündigem Stehen wurde die Flüssigkeit in Kochsalzlösung gegossen. Das Oxim schied sich flockig ab und bildete nach mehrstündigem Stehen eine harte Decke, die nach dem Abheben mit verdünnter Essigsäure versetzt und mit Aether aufgenommen wurde. Aus dem Aether wurde beim Verdunsten im Vacuumexsiccator das Oxim in feinen, weissen Nadeln erhalten. Die Ausbeute betrug 75 pCt. der berechneten Menge.

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. beim Isophoron, bei dem die gefundenen Werthe der Molekularrefraction ebenfalls auf die für die Enolformel berechneten stimmen. Knoevenagel und Fischer, Ann. d. Chem. 297, 188 [1897].

Es zeigte nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol einen Schmelzpunkt, der bei den verschiedenen Darstellungen zwischen 85° und 108° schwankte. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Ligroin und verdünntem Alkohol. Es siedet bei 10 mm Druck von 165—167°.

$C_{12}H_{20}ON$ . Ber. N 7.25. Gef. N 7.49.

Das Semicarbazon des Isobutenyl-dimethyl-cyclohexenons wurde mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Semicarbazid bei Gegenwart von essigsauerm Natrium und etwas Alkohol am besten unter Schütteln bereitet. Das nach einigen Stunden sich abscheidende Rohproduct schmolz bei 165—169°, nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 167—168°.



Der Alkohol wurde aus dem Isobutenyldimethylcyclohexenon auf zweierlei Art bereitet:

I. 10 g Keton wurden mit 70 g Alkohol und 7.5 g Natrium unter Rückfluss bis zum Auflösen des Natriums erhitzt.

II. 10 g Keton wurden mit 60 g Alkohol und 12 g Natrium unter Rückfluss erhitzt. Sobald die Lösung des Natriums sich verlangsamte, wurden allmählich noch 60 g Alkohol hinzugefügt.

Die Gewinnung des Reductionsproductes geschah nach dem Erkalten durch Zusatz von Wasser, Ansäuern mit Schwefelsäure, Abdestilliren des Aethylalkohols, Aussalzen und Ausäthern des Hexanols.

Es zeigte sich, wie die nachfolgende Tabelle der Eigenschaften und die nähere Untersuchung der Körper ergab, dass die nach I und II bereiteten Alkohole identisch sind. Es liegt ein Isobutenyldimethylcyclohexanol von der oben angegebenen Formel vor.

Alkohol gewonner nach	I	I	II
Siedepunkt bei 12 mm Druck	122—123°	122—123°	122—124°
Specifisches Gewicht . . .	0.8886 ( $\frac{23.5^0}{4^0}$ )	0.8920 ( $\frac{18^0}{4^0}$ )	0.8888 ( $\frac{18.8^0}{4^0}$ )
Brechungsexponent für Natriumlicht . . . . .	1.4675 (23.5°)	1.4698 (18°)	1.4680 (18.8°)
Gefunden . . . . .	56.88	56.89	56.91
Molekularrefraction Ber. für $C_{12}H_{21}(OH)\frac{1}{3}$		56.52	

Das Cyclohexenonderivat wurde, wie stets in ähnlichen Fällen<sup>1)</sup>, zu einem Cyclohexanol reducirt. Dagegen wurde die Doppelbindung der Seitenkette, wie auch bei der Reduction des Carvons zum Dihydrocarveol, nicht angegriffen, selbst nicht, als ein grösserer Ueberschuss an Natrium zur Reduction angewandt wurde.

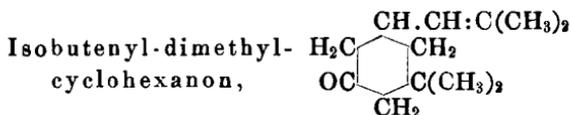
Dass in dem Alkohol im Ringe keine Doppelbindung mehr vorhanden ist, ergibt sich auch aus der unten zu besprechenden Oxydation desselben zu einem Keton, das im Stande ist, sich mit Natriumbisulfit in der Kälte zu vereinigen. Allein schon durch dieses Verhalten wird es als Cyclohexanon-Abkömmling gekennzeichnet, denn nur diese vereinigen sich zum Unterschiede von Cyclohexenonderivaten in der Kälte mit Natriumbisulfit<sup>1)</sup>. Dass ferner der Alkohol noch eine Doppelbindung enthält, geht aus seinem Verhalten gegen Brom hervor.

Verhalten des Isobutenyl-dimethyl-cyclohexanols gegen Brom. Sowohl der nach I als der nach II bereitete Alkohol wurde in Chloroformlösung unter Kühlung mit Kältemischung mit einer Lösung von Brom in Chloroform (6 g durch Schwefelsäure getrocknetes Brom mit Chloroform auf 30 cem aufgefüllt) versetzt. Je 0.5 g des Alkohols sollten, wenn 2 Atome Brom addirt werden, 0.438 g Brom aufnehmen.

Ber. Br 0.438. Gef. beim Alkohol I. 0.410, Mittel aus 3 Versuchen,  
 » » » II. 0.417, Mittel aus 2 Versuchen.

Die Addition des Broms findet unter steter, sofortiger Entfärbung statt. Gegen Ende der Reaction machte sich wieder Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar, die noch andauerte, nachdem das Chloroform im Vacuum verdunstet war. Das zurückbleibende ölige Additionsproduct erstarrte auch in Kältemischung nicht.

Das Acetylderivat des Isobutenyl-dimethyl-cyclohexanols wurde mit Essigsäureanhydrid aus dem Alkohol bereitet. Es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 244—247°



5 g des zwischen 120 und 124° siedenden Isobutenyldimethylcyclohexanols wurden mit 30 g Chromsäuremischung<sup>2)</sup> oxydirt. Zunächst mässigt man die eintretende Erhitzung durch Kühlen mit Wasser. Später wird die Reaction unter Umschütteln auf dem Wasserbade bei etwa 55° zu Ende geführt. Das

<sup>1)</sup> Vergl. dazu Knoevenagel und Wedemeyer, Ann. d. Chem. 297, 175 u. f. [1897].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 250, 325 [1889].

obenauf schwimmende, mit wenig Aether abgehobene Oel wird nach dem Waschen mit Wasser mit ungefähr der gleichen Menge käuflicher Natriumbisulfitlauge geschüttelt und etwa 12 Stunden damit stehen gelassen. Die abgeschiedene, feste Bisulfitverbindung wird abgesaugt und nach dem Trocknen wiederholt mit Aether gewaschen. Durch Zersetzen derselben mit concentrirter Pottaschelösung wird Isobutenyldimethylcyclohexanon erhalten.

Es siedet bei 12 mm Druck von 109—110° und ist ein dünnflüssiges Oel von charakteristischem Geruch.

Das specifische Gewicht beträgt  $d_{40}^{19.50} = 0.8823$ . Der Brechungsexponent bei derselben Temperatur für Natriumlicht ist  $n_D = 1.1397$ .

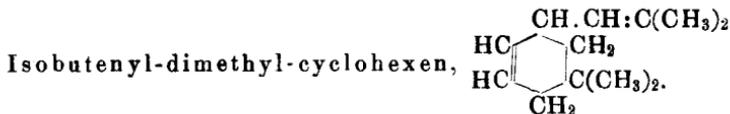
$C_{12}H_{20}O$  Ber.  $M_D$  55.03. Gef.  $M_D$  56.16.

Bei einem wiederholt dargestellten Präparat wurden specifisches Gewicht und Brechungsexponent genau so ermittelt<sup>1)</sup>.

$C_{12}H_{20}O$ . Ber. C 80.00, H 11.11.

Gef. » 79.63, » 11.48.

Versuche, die Zahl der Doppelbindungen in diesem Körper in analoger Weise wie bei den vorher beschriebenen Körpern zu bestimmen, ergaben kein klares Bild, da sich, schon vor Verbrauch eines Moleküls Brom, Bromwasserstoffentwicklung einstellte. Diese Erscheinung hängt vielleicht mit der in der Anmerkung angedeuteten Enolisirung zusammen.



10 g des Isobutenyldimethylcyclohexanols wurden nach und nach mit 15 g Phosphorsäureanhydrid versetzt, wobei lebhafte Erwärmung eintrat. Die

<sup>1)</sup> Die schlechte Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Werthe für die Molekularrefraction ist auffallend, um so mehr, als sonst bei den Cyclohexanonon gute Uebereinstimmung gefunden wurde (vergl. z. B. beim Dihydroisophoron, Ann. d. Chem. 297, 199). Der Werth der Molekularrefraction für die desmotrope Alkoholformel  $C_{12}H_{19}(OH)$   $\sqrt[2]{55.97}$  stimmt dagegen mit dem gefundenen gut überein. Dann dürfte aber auch die Kohlenstoffdoppelbindung der Seitenkette — vielleicht gar schon bei dem entsprechenden Cyclohexanol — aus der  $\beta, \gamma$ - in die  $\alpha, \beta$ -Stellung zum Sechsering gerückt sein. Eine genauere Untersuchung darüber durch Versuche zur hydrolytischen Abspaltung der Seitenkette, wie beim Pulegon, oder durch oxydirenden Abbau, oder schliesslich durch wiederholte Reduction dieses Ketons und darauf folgende erneute Oxydation des erhaltenen Alkohols, wobei ein völlig gesättigtes Keton entstehen könnte, wäre gewiss von Interesse. In diesem Zusammenhange sei darauf hingewiesen, dass Wallach ganz ähnliche optische Ergebnisse erhielt bei der Untersuchung des Dihydrocarvons (Molekularrefraction stimmend auf einen Alkohol  $C_{10}H_{15}(OH)$   $\sqrt[2]{55}$ ). Vergl. Wallach, diese Berichte 28, 1955 [1895].

Knoevenagel.

Reaction wurde darauf durch Erhitzen über kleiner Flamme unterstützt, bis der dickflüssige Alkohol dünnflüssig geworden war.

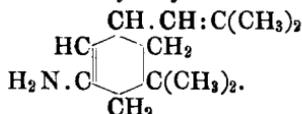
Das Isobutenyldimethylcyclohexen siedet bei 195—196°. Das spec. Gewicht dieser Fraction betrug  $d_{40}^{280} = 0.8246$ . Der Brechungs-exponent für Natriumlicht bei der gleichen Temperatur ist  $n_D = 1.4653$ .

$C_{12}H_{20}$ . Ber.  $M_D = 54.45$ . Gef.  $M_D = 55.02$ .

Der Kohlenwasserstoff enthält 2 Doppelbindungen: 0.5 g addirten bei niedriger Temperatur in Chloroformlösung 0.980 g Brom, entsprechend der für 4 Atome berechneten Menge von 0.984 g. Auch hier macht sich gegen Ende der Reaction Bromwasserstoff-Entwicklung bemerkbar, sodass die Grenze der Addition nicht scharf ist. Ein festes Tetrabromid liess sich nicht isoliren.

Als Nebenproduct des Kohlenwasserstoffs wurde im Rückstand der ersten Destillation ein gelbliches, dickflüssiges Oel erhalten, das bei 10 mm Druck von 185—200° überging. Die nicht weiter untersuchte Substanz dürfte ein Polymerisationsproduct des oben beschriebenen Kohlenwasserstoffs sein.

Isobutenyl-dimethyl-cyclohexenylamin,



10 g des Oxims des Isobutenyldimethylcyclohexenons wurden in 200 g absolutem Alkohol in der Siedehitze mit 20 g Natrium reducirt<sup>1)</sup>. Nach dem Hinzufügen von 100 g Wasser wurde der Alkohol unter Anwendung eines langen Glasperlenaufsatzes abdestillirt und das zurückbleibende Oel, nach dem Abheben und Trocknen mit Aetzkali, fractionirt.

Nach mehrmaligem Rectificiren siedet das Amin bei 14 mm Druck von 108—112°. Als Nebenproduct wurde ein dickflüssiges gelbes Oel von 150—160° Siedepunkt bei 10 mm Druck erhalten.

Die Base ist farblos, zeigt den charakteristischen Geruch der hydroaromatischen Amine und lässt nach längerem Stehen Ammoniakgeruch erkennen, scheint also ziemlich unbeständig zu sein. Die Lösung der Base in concentrirter Salzsäure trübt sich beim Verdünnen unter Abscheidung eines Oeles. Erhitzt man die Lösung desamins in concentrirter Salzsäure, so scheidet sich ein Oel ab, das nicht mehr

<sup>1)</sup> Nach den Erfahrungen von Kerp und Müller bei der Reduction des Isophoronoxims (Ann. d. Chem. 299, 221 [1897]) wird bei der Reduction solcher Oxime mit Natrium und Alkohol die Doppelbindung im Ringe nicht mit reducirt.

in Salzsäure löslich ist: unter Salmiak-Abscheidung scheint sich ein Kohlenwasserstoff zu bilden. Mit 20-proc. Schwefelsäure tritt, nachdem sich die Base allmählich gelöst hat, direct Krystallisation ein. Der Schmelzpunkt des schwefelsauren Salzes lag bei 115—116°. Es löst sich leicht in Wasser und sehr leicht in Alkohol. Aus beiden Lösungen kann es mit 20-procentiger Schwefelsäure wieder ausgeschieden werden.

$C_{12}H_{21}N.H_2SO_4$ . Ber.  $H_2SO_4$  35.4. Gef.  $H_2SO_4$  37.7.

Der Phenylsulfoharnstoff desamins wurde erhalten durch Einwirkung von Phenylsenföl auf das Amin. Er schied sich auf Zusatz von Ligroin ab. Der Schmelzpunkt des Rohproductes lag bei 105—107°. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schmolz der Körper bei 129—130°.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

#### 547. E. Knoevenagel und Leo Blach:

#### Ueber die höhermolekularen Condensationsproducte des Acetons (alkalische Condensation des Acetons).

(Eingegangen am 18. Juni 1906.)

Auf synthetischem Wege wurde aus Acetophoron und Acetessigester von Knoevenagel und Schwartz ein Isobntenyldimethylcyclohexanon erhalten und in der voranstehenden Abhandlung beschrieben. Da es die Zusammensetzung des Xylitons,  $C_{12}H_{18}O$ , hat, ist es Veranlassung geworden, dass wir uns mit den höhermolekularen Condensationsproducten des Acetons beschäftigten, die durch die Einwirkung von Alkalien auf Aceton entstehen. Von diesen Condensationsproducten war ausser dem Mesityloxyd auch das nächsthöhere Condensationsproduct, das Isoacetophoron, gleichzeitig von Bredt und Rübel<sup>1)</sup>, von Kerp und Fr. Müller<sup>2)</sup> und von Knoevenagel und C. Fischer<sup>3)</sup> aufgeklärt und mit Sicherheit als verschieden erkannt worden von dem Acetophoron, das aus Aceton durch Condensation mittels Salzsäure nach Baeyer erhalten wird. Es wurde deshalb von Kerp als Isoacetophoron bezeichnet.

Die nächst höheren Condensationsproducte in dieser Reihe von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{18}O$  wurden von Pinner<sup>4)</sup> als Xylitone bezeichnet, sodass folgende, besondere homologe Reihe besteht:

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 299, 160 [1898]. <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 299, 194 [1898].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 299, 185 [1898].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 15, 586 [1882]. Vergl. auch Löwig, Pogg. Ann. 42, 404 [1838]; Weidmann und Schweizer, Pogg. Ann. 49, 301 [1840]; 50, 275 [1840].