

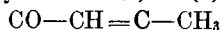
339. Paul Rabe:

Über die isomeren Formen des 3-Methyl-cyclohexenons.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 17. Mai 1907.)

Über das 3-Methyl-cyclohexen-(2)-on-(1),

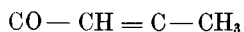


findet man in der Literatur Angaben, die von einander abweichen oder wegen ihrer Eigenart auffallen und daher der Aufklärung bedürfen.

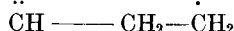
Dieses flüssige Keton ist aus drei nahe verwandten Verbindungen gewonnen worden, von Knoevenagel¹⁾ aus rohem Methylenbisacetessigester, von mir²⁾ aus Methylcyclohexanolondicarbonsäureester und von Hagemann³⁾ aus Methylcyclohexenoncarbonsäureester. Trotzdem waren die Produkte nicht identisch, sondern unterschieden sich in ihrer Löslichkeit in Wasser: die Präparate von Hagemann und von mir mischten sich in jedem Verhältnis mit Wasser, die Knoevenagelschen bestanden dagegen aus einem mischbaren und einem schwer löslichen Teil.

Diese Beobachtungen haben sich bei sorgfältiger Nachprüfung, wie Hr. Ehrenstein und ich im experimentellen Teil zeigen werden, im wesentlichen als richtig erwiesen. Es existiert demnach das Methyl-cyclohexenon in zwei isomeren Formen, von denen ich der Kürze wegen die »mischbare« als α -, die »schwer lösliche« als β -Form bezeichnen werde. Je nach der Darstellungsweise resultiert entweder α oder ein Gemenge von α und β .

Die Frage nach dem Grunde dieses merkwürdigen Auftretens bald der einen, bald beider Formen fällt zusammen mit der Deutung des vorliegenden Isomeriefalles. Knoevenagel neigt der Ansicht zu, daß das Methylcyclohexenon die Erscheinung der Desmotropie, entsprechend den Formelbildern



»schwer löslich«



»mischbar«

¹⁾ Ann. d. Chem. **281**, 97 [1894]; **297**, 142. Es sei hier daran erinnert, daß nach meinen Untersuchungen über die 1.5-Diketone (Ann. d. Chem. **323**, 83 [1902]; **332**, 1 [1904]) die von Knoevenagel als »Methylenbisacetessigester« bezeichneten Präparate keine einheitlichen Verbindungen darstellen, da der aus Acetessigester und Formaldehyd bei Gegenwart von Piperidin gebildete Methylenbisacetessigester unter dem weiteren Einfluß des Piperidins Aldolkondensation erleidet.

²⁾ Diese Berichte **37**, 1672 [1904].

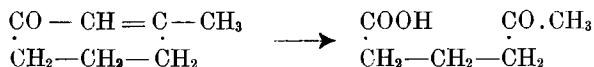
³⁾ Diese Berichte **26**, 886 [1893].

zeige. Dabei stützt er sich auf die Versuche seines Mitarbeiters Jackson¹⁾. Derselbe fand bei seinen Präparaten, daß sie im Siedepunkt übereinstimmten, sich aber außer in der Wasserlöslichkeit auch noch in Dichte und Brechungsvermögen unterschieden. Die von ihm abgeleiteten Molekularrefraktionen deckten sich fast mit den für Enol und Keto berechneten Werten:

Molekularrefraktion ber. für Enol 32.95. Gef. für α 32.73.
 » » » Keto 32.02. » » β 31.88.

Hiergegen läßt sich einwenden, daß nach den Erfahrungen im Gebiet der Keto-Enol-Desmotropie die isomeren Methylcyclohexenone als Flüssigkeiten einem dynamischen Gleichgewichtszustande zustreben und zum mindesten bei der Siedetemperatur eine einseitige oder wechselseitige Umlagerung erleiden sollten. Es schien mir daher zur weiteren Aufklärung der Tautomerieerscheinungen²⁾ eine eingehendere Beschäftigung mit den Methylcyclohexenonen wünschenswert, und im folgenden teile ich die Resultate der ebenfalls in Gemeinschaft mit Hrn. Ehrenstein ausgeführten Versuche mit.

Zunächst haben wir durch Bestimmung der Molekulargröße sowie durch oxydativen Abbau zur γ -Acetobuttersäure



den noch fehlenden Beweis der Strukturgleichheit für die beiden isomeren Verbindungen erbracht.

Bei der Ermittlung der physikalischen Eigenschaften konnten wir die Angaben von Jackson nicht in allen Punkten bestätigen. Unsere Präparate stimmen nicht nur wie bei Jackson im Siedepunkt, sondern auch in Dichte und Brechungsvermögen fast vollständig überein und geben daher beinahe die gleichen Werte für die Molekularrefraktion:

Gef. für α : 32.94, 33.95, 32.94.
 » » β : 32.86, 32.86, 32.75.
 Ber. » $\text{C}_7\text{H}_{10}(\text{OH})\frac{1}{2}$; 32.95.

Man käme also auf optischem Wege zu dem Schluß, daß in beiden Präparaten ein zweifach ungesättigter Alkohol vorliegt.

Unter den chemischen Reaktionen nimmt das Verhalten gegenüber Eisenchlorid eine Sonderstellung ein, da mit diesem Reagens geringe Differenzen zu konstatieren sind: bei der α -Form beobachtet man eine schwache weinrote, bei der β -Form eine etwas stärkere violette Fär-

¹⁾ Inaug.-Diss., Heidelberg 1896.

²⁾ Ann. d. Chem. **313**, 129 [1900; **332**, 22 [1904]; **342**, 328 [1905].

bung. Sonst waren die Resultate stets die gleichen. So gehen beide Formen in dasselbe Oxim und Semicarbazon über. Mit metallischem Natrium entsteht das gleiche Salz und mit Natriumbisulfit das gleiche Additionsprodukt. Von Bedeutung ist, daß bei der Zerlegung der beiden letzten Verbindungen das α -Isomere hervorgeht. Es gelingt daher auf chemischem Wege eine einseitige Umlagerung von β in α ¹⁾.

Das im Vorstehenden skizzierte Tatsachenmaterial genügt meines Erachtens noch nicht, um die Frage nach der Ursache der Isomerieerscheinung endgültig zu beantworten. Diese Beantwortung bereitet um so größere Schwierigkeiten, als überhaupt bei α, β -ungesättigten Ketonen, zu denen das Methylcyclohexanon gehört, recht eigentümliche Verhältnisse bestehen. Bekanntlich haben Wallach²⁾ und Knoevenagel³⁾ bei vielen derartig gebauten Verbindungen beobachtet, daß sie sich chemisch wie Ketone, optisch wie zweifach ungesättigte Alkohole verhalten. Wäre es nicht denkbar, daß solche Verbindungen — es handelt sich stets um Flüssigkeiten — ein allelotropes Gemisch der desmotropen Formen darstellen? Die chemischen Eigenschaften des Methylcyclohexenons sprechen wenigstens nicht im geringsten dagegen: es gibt sowohl typische Reaktionen auf Carbonyl (Oxim, Semicarbazon), wie typische Reaktionen auf Hydroxyl (Natriumsalz, Färbung mit Eisenchlorid⁴⁾). So lange diese Verhältnisse nicht vollständig aufgeklärt sind, möchte ich von einer weiteren Diskussion über die vorliegende Isomerieart absehen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und auf verwandte Verbindungen ausgedehnt⁵⁾.

¹⁾ Der umgekehrte Vorgang scheint sich auch verwirklichen zu lassen, darauf deutet wenigstens eine schon früher mitgeteilte Beobachtung hin. Man vergleiche diese Berichte **37**, 1673 [1904].

²⁾ Diese Berichte **28**, 1963 [1895]; Ann. d. Chem. **331**, 328 [1904]; **339**, 98 [1905].

³⁾ Ann. d. Chem. **297**, 114 [1897].

⁴⁾ Über die Eisenchloridreaktion bei den Cyclohexenonen findet man in der Literatur auffallenderweise keine Angaben. Es sind daher einige leichter zugängliche Vertreter (Ann. d. Chem. **281**, 111, 85, 68 [1894]), und zwar sowohl flüssige wie feste Verbindungen, geprüft worden. Dabei ergab sich, daß die alkoholische Lösung des flüssigen 3.5-Dimethylcyclohexenons ebenso wie die des festen 3-Methyl-5-phenylcyclohexenons sich auf Zusatz von Eisenchlorid violett färbt, während die stereoisomeren 3.4.5-Triphenylcyclohexenone (Schmp. 138° und 186°) nur eine äußerst schwache weinrote Färbung hervorrufen.

⁵⁾ Zu ihnen scheinen die beiden Spielarten des Mesityloxyds, Harries, Ann. d. Chem. **330**, 188 [1904], zu gehören.

Experimenteller Teil,
mitbearbeitet von Hrn. Richard Ehrenstein.

α-Methyl-cyclohexanon.

Die Darstellung des α -Ketons geschieht zweckmäßig entsprechend der Vorschrift von Rabe¹⁾ mit einer kleinen, aber nicht unwesentlichen Abänderung. Es werden 300 g des *Methyl-cyclohexanon-dicarbonensäureesters* mit 1000 ccm 10-prozentiger Schwefelsäure 9 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Die Lösung wird nach dem Erkalten mit Ammoniak fast neutralisiert, mit Ammoniumsulfat gesättigt und das gebildete Keton mit Äther gesammelt. Unterwirft man das so isolierte Keton direkt der fraktionierten Destillation, so entweichen Ströme von Schwefeldioxyd. Es ist offenbar durch Umsetzung des Ketons mit Schwefelsäure eine Verbindung entstanden, die beim Erhitzen Schwefeldioxyd abspaltet. Sie löst sich in Alkalien und kann demgemäß leicht abgetrennt werden²⁾. Dieser Beobachtung entsprechend, schüttelt man die oben gewonnene ätherische Lösung mit Sodalösung, trocknet über Natriumsulfat und dampft ein. Durch wiederholte Fraktionierung wird das α -Keton von höher siedenden Anteilen getrennt.

Ein so gewonnenes Präparat besaß folgende physikalische Eigenschaften:

Siedepunkt	200—202° [F. g. i. D.] bei 760 mm Druck
Volumgewicht d_4^{20}	0.9693
Brechungsexponent n_D^{20}	1.4938
Molekularrefraktion M_{Na}	32.94.

Bei Wiederholung der Darstellung des α -Ketons nach den Angaben von Hagemann³⁾ aus *Methyl-cyclohexanon-carbonsäureester* wurde ein Präparat mit folgenden Eigenschaften erhalten:

Siedepunkt	200—202° [F. g. i. D.] bei 758 mm Druck
Volumgewicht d_4^{20}	0.9703
Brechungsexponent n_D^{20}	1.4929
Molekularrefraktion M_{Na}	32.94.

α -Methylcyclohexanon ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar. Dabei ist freilich zu bemerken, daß die Lösung nur bis zu einem gewissen Grade der Verdünnung klar bleibt. Fügt man

¹⁾ Diese Berichte **37**, 1678 [1904].

²⁾ Es sind Versuche im Gange, über die Natur dieser Verbindung näheren Aufschluß zu gewinnen.

³⁾ Diese Berichte **26**, 884 [1893].

mehr Wasser hinzu, so tritt eine schwache Opaleszenz ein, die auf weiteren Zusatz nicht verschwindet, sondern dem Verdünnungsgrade entsprechend an Intensität abnimmt¹⁾. Das α -Keton gibt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine deutliche Farbreaktion. 5 Tropfen Keton, in 5 ccm Alkohol gelöst, gaben auf Zusatz von 1 Tropfen einer 2-prozentigen alkoholischen Eisenchloridlösung eine schwach rötliche Färbung.

β -Methyl-cyclohexanon.

Zur Darstellung dieses Ketons dienen zweckmäßig die Mutterlaugen, die bei der Umlagerung des Methyleneisacetessigesters in den festen Methylcyclohexanolondicarbon säureester hinterbleiben²⁾. Nach vielen vergleichenden Versuchen erwies sich folgendes Verfahren als das geeignetste:

300 g jener Mutterlauge wurden mit 1000 ccm 10-prozentiger Schwefelsäure 24 Stunden am Rückflußkühler im Sieden erhalten. Dabei entstand nicht, wie bei der analogen Behandlung des Methylcyclohexanolondicarbon säureesters eine klare, sondern eine dunkel gefärbte Lösung, in der ein rotbraunes Öl suspendiert war. Dieses Öl wurde nach dem Erkalten abgetrennt, zur Entfernung leicht löslicher Anteile des α -Methylcyclohexenons dreimal mit der 6-fachen Menge Wasser durchgeschüttelt, in Äther aufgenommen, mit Sodalösung gut durchgeschüttelt und schließlich über Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Abtreiben des Äthers hinterbleibende Öl wurde wiederholt unter Verwendung eines Ladenburgschen Fraktionierkolbens destilliert.

0.3232 g Subst.: 0.9040 g CO₂, 0.2664 g H₂O. — 0.2294 g bzw. 0.4580 g Subst. bewirkten beim Auflösen in 14.71 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.700° bzw. 1.380°.

C₇H₁₀O. Ber. C 76.35, H 9.09, M 110.

Gef. » 76.27, » 9.16, » 111.4, 105.2.

Siedepunkt 200—202° [F. g. i. D.] bei 744 mm Druck.

Volumgewicht d₄²⁰ 0.9669 0.9684 0.9696³⁾

Brechungsexponent n_D²⁰ 1.4905 1.4902 1.4888

Molekularrefraktion M_{Na} 32.86 32.86 32.75

Das β -Methylcyclohexanon ist in Wasser schwer löslich. 1 ccm Keton lösten sich etwa in 64 ccm Wasser; die so erhaltene Lösung war noch schwach opalisierend getrübt und verhielt sich bei weiterer Verdünnung genau wie die wäßrige Lösung der α -Form⁴⁾. Mit Eisen-

¹⁾ Man vergleiche die analoge Beobachtung bei β -Methylcyclohexanon.

²⁾ Ann. d. Chem. **332**, 12 [1904].

³⁾ Zu den Bestimmungen wurden Präparate benutzt, die von drei Darstellungsversuchen herstammten.

⁴⁾ Worauf diese Opaleszenz beruht, muß noch festgestellt werden.

chlorid gibt das β -Keton ebenfalls eine Farbreaktion, die intensiver als bei der α -Modifikation ausfällt. 5 Tropfen Keton, in der gleichen Weise wie oben, behandelt, gaben eine rotviolette Färbung.

Das Oxim des Methyl-cyclohexenons haben Hagemann¹⁾ und Knoevenagel²⁾ schon beschrieben. Ihrer Beschreibung haben wir nur hinzuzufügen, daß auch das β -Methylcyclohexenon das bekannte Oxim in der gleichen Ausbeute liefert.

0.5 g α -Methylcyclohexenon gaben nach der Vorschrift von Harries³⁾ 0.5 g Chlorhydrat des Oxims (Schmp. 158°). Das aus seinem Salz in Freiheit gesetzte Oxim (0.3 g) schmolz in Übereinstimmung mit Hagemann bei 88—89°, während Knoevenagel 63° fand.

0.5 g β -Methylcyclohexenon gaben 0.5 g Oximchlorhydrat vom Schmp. 158° und 0.3 g Oxim vom Schmp. 88—89°.

Das Semicarbazon des Methyl-cyclohexenons erhält man aus den beiden isomeren Ketonen in gleicher Ausbeute und mit gleichen Eigenschaften. Es scheidet sich aus einer Auflösung in verdünntem Alkohol in Form von weißen Nadelchen, Schmp. 199°, ab.

0.2020 g Sbst. aus α -Keton: 44.6 ccm N (18°, 742 mm). — 0.2000 g Sbst. aus β -Keton: 44.5 ccm N (18°, 742 mm).

$C_8H_{13}ON_3$. Ber. N 25.15. Gef. N 25.03, 24.98.

Das Natriumsalz des Methyl-cyclohexenons entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf die ätherische Lösung der beiden Ketone unter Wasserstoffentwicklung. Die entstehenden Natriumsalze sind identisch, da sie bei ihrer Zerlegung das α -Keton liefern.

In eine Auflösung von 5.5 g α -Methylcyclohexenon in 50 ccm wasserfreien Äthers wurden 1.1 g Natrium (1 Mol. : 1 Mol.) eingepreßt. Es trat lebhaft Wasserstoffentwicklung ein, wobei sich die Lösung dunkel färbte. Nach 16-stündigem Stehen wurde das gebildete schmutzig-weiße Salz isoliert und sofort mit eiskalter Schwefelsäure zerlegt. Mit Hilfe von Äther wurden 5.1 g α Keton zurückgewonnen. Es siedete bei 200—202°, war mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar und gab eine schwache Eisenchloridreaktion.

In ganz der gleichen Weise wurden 5.5 g β -Methylcyclohexenon mit Natrium behandelt. Das isolierte Natriumsalz lieferte 4.8 g α -Keton.

Verhalten der isomeren Methyl-cyclohexenone gegenüber Natriumbisulfit.

Schon Hagemann⁴⁾ hat beobachtet, daß das von ihm erhaltene α -Methylcyclohexenon beim anhaltenden Schütteln mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung sich allmählich unter Wärmeentwicklung auflöst,

¹⁾ Diese Berichte **26**, 885 [1893]. ²⁾ Ann. d. Chem. **281**, 99 [1894].

³⁾ Ann. d. Chem. **330**, 191 [1904]. ⁴⁾ Diese Berichte **26**, 884 [1893].

und daß aus der leicht löslichen Bisulfitverbindung das Keton beim Kochen mit kohlenstoffsaurem Kalium regeneriert wird.

Wir haben die beiden Ketone unter gleichen Bedingungen mit Natriumbisulfit behandelt und durch Zerlegung der gebildeten Additionsprodukte in beiden Fällen das α -Keton zurückgewonnen. Es erleidet also hierbei das β -Keton eine Umlagerung in die α -Form.

10 g α -Keton wurden mit überschüssiger gesättigter Natriumbisulfitlösung geschüttelt. Nach 15 Minuten war unter freiwilliger Erwärmung die Reaktion beendet. Sogleich wurde die Zerlegung, und zwar um eventuelle Umlagerungen nach Möglichkeit zu vermeiden, bei Zimmertemperatur durchgeführt. Sie trat leicht ein, wenn man zu der mit überschüssigem Kaliumcarbonat versetzten Lösung noch etwas verdünnte Natronlauge hinzufügte. Das ausgeschiedene Keton (9 g) wurde nach der üblichen Methode isoliert. Es siedete bei 200—202° und war mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar.

8 g eines Präparates von β -Methylcyclohexanon, welches zur Bestimmung der physikalischen Konstanten gedient hatte, wurden in der eben geschilderten Weise mit Natriumbisulfit behandelt. Die Umsetzung vollzog sich etwas langsamer. Das Zurückgewonnene mischte sich nunmehr in jedem Verhältnis mit Wasser. Eine erhebliche Änderung der physikalischen Konstanten war nicht erkennbar.

Siedepunkt	200—202°
Volumgewicht d_4^{20}	0.9691
Brechungsexponent n_D^{20}	1.4933
Molekularrefraktion M_{Na}	32.93

Oxydation der isomeren Methyl-cyclohexenone.

Die Oxydation des α -Methylcyclohexenons hat schon Hagemann¹⁾ beschrieben. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, haben wir den Oxydationsversuch wiederholt.

In eine Lösung von 11 g α -Methylcyclohexanon in wenig Wasser wurde eine Auflösung von 42 g Kaliumpermanganat und 2 g Ätzkali in 1 l Wasser bei guter Eiskühlung und unter Benutzung eines Rührwerks tropfenweise eingetragen. Sobald völlige Entfärbung eingetreten war, wurde die Lösung zur Abscheidung des Braunsteins erwärmt, das Filtrat nach dem Einengen auf 1000 ccm mit 100 ccm Schwefelsäure 1:3 versetzt und in diese Lösung Wasserdampf eingeblasen. Der so erhaltenen schwefelsauren Lösung entzog Äther 6.8 g eines Öles, das auf Zusatz von 0.9 g Wasser sehr rasch zu

¹⁾ Diese Berichte **26**, 886 [1893]. Man vergleiche auch Harries, diese Berichte **35**, 1176 [1902].

kleinen Nadeln vom Schmp. 36° erstarrte. Dieselben verloren im Vakuum über Schwefelsäure, entsprechend der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_3 + H_2O$, ein Molekül Wasser unter Verflüssigung. Es lag also γ -Aceto-buttersäure vor.

Die gleichen Versuchsbedingungen wurden bei der Oxydation von 11 g β -Methylcyclohexanon innegehalten. Es resultierten 5.8 g Öl, das beim Versetzen mit 0.7 g Wasser rasch erstarrte zu den Nadeln vom Schmp. 36°. Also war auch hier γ -Acetobuttersäure entstanden.

1.0000 g Stbst. verloren 0.1204 g H_2O .

$C_6H_{10}O_3 + H_2O$. Ber. H_2O 12.16. Gef. H_2O 12.04.

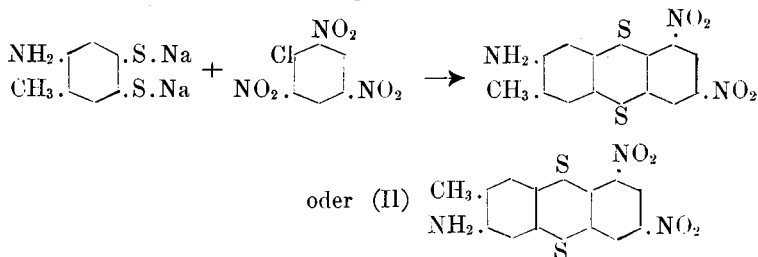
340. J. Fröhlich:

Eine Synthese unsymmetrisch substituierter Thianthrene.

(Eingegangen am 17. Mai 1907.)

Durch die Kondensation von Pikrylchlorid mit Brenzcatechin in alkalischer Lösung stellte H. W. Hillyer¹⁾ zuerst Phenoxone dar. Vor kurzem erhielt F. Mauthner²⁾ ebenfalls durch Kondensation von Monothiobrenzcatechin in alkalischer Lösung mit Pikrylchlorid den ersten Repräsentanten der Phenoxthine. Es interessierte mich nun, das von Fr. Fichter³⁾ und mir dargestellte 1-Methyl-2-amino-4,5-phenyl-dithiol auf das Verhalten gegen Pikrylchlorid zu prüfen.

In alkalisch-alkoholischer Lösung kondensieren sich molekulare Mengen von dem Dinatriumsalz des Dithiols und Pikrylchlorid mit großer Leichtigkeit zu einem Thianthrenderivat, das entweder als 1,3-Dinitro-6-methyl-7-amino- oder als 1,3-Dinitro-7-methyl-6-amino-thianthren aufgefaßt werden muß⁴⁾.



¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 125; **26**, 361.

²⁾ Diese Berichte **38**, 1411 [1905].

³⁾ Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel, Band XIX, Heft 1, 44.

⁴⁾ Im folgenden ist der Einfachheit wegen immer die Formel II benutzt.